

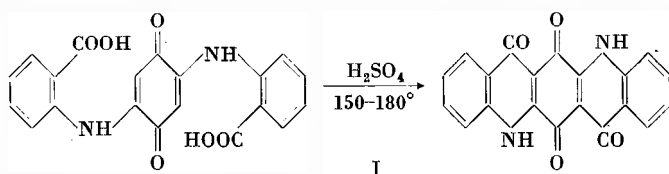
# Cyclisation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique (3,6) en *trans*-quinacridone-quinones-(6-13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)

Par ANDRÉ PUGIN et JOST VON DER CRONE

Laboratoires de Recherches, Section Pigments, Geigy S.A., Bâle

## I. Introduction

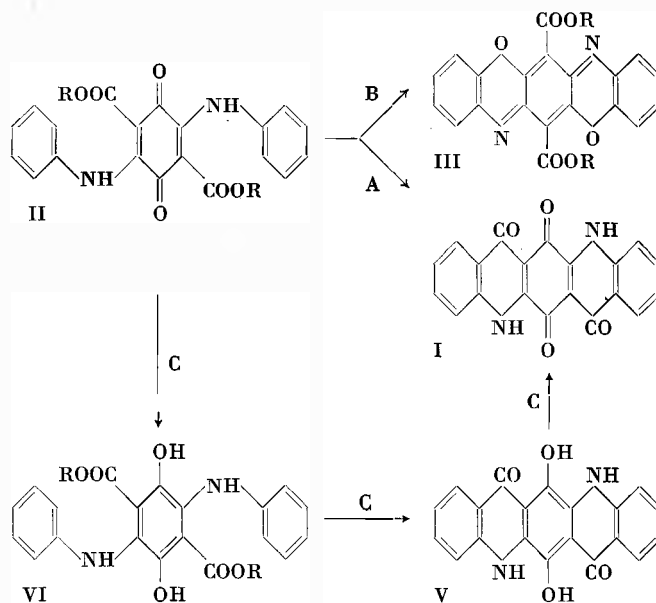
Jusqu'il y a peu de temps, la seule méthode de préparation décrite des *trans*-quinacridone-quinones linéaires, connues aussi sous le nom de 1,4,9,4'-tétraoxo-1,4,9,10,1',4'-hexahydroquinolino-2',3',2,3-acridines (I) partait de produits d'addition de la benzoquinone-(1,4) avec des dérivés de l'acide anthranilique qu'on cyclisait dans l'acide sulfurique concentré<sup>1, 2, 3, 4</sup>.



Fin 1962, au moment où nous nous apprêtons à breveter le même objet a paru une demande de brevet de la BASF<sup>5</sup> nous précédant et préconisant la cyclisation en solvants organiques entre 230 et 270° des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) (II) en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) – linéaires I – (réaction A). – Cette nouvelle méthode a l'avantage d'être beaucoup plus générale, de simples amines étant plus facilement accessibles que les dérivés de l'acide anthranilique, de donner de meilleurs rendements et des produits plus purs que la méthode déjà connue.

De notre côté, nous avons encore remarqué que certains esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) peuvent aussi se cycliser en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10) (III) (réaction B)<sup>6</sup>. Nous avons constaté l'existence de cas-limites où la cyclisation conduit aussi bien à des *trans*-quinacridone-quinones linéaires I qu'à des triphène-dioxazines III. Enfin nous avons trouvé qu'on

peut préparer des *trans*-quinacridone-quinones linéaires en cyclisant, non pas la quinone II mais l'hydroquinone correspondante IV en *trans*-quinacridone-hydroquinone qu'on oxyde ensuite en *trans*-quinacridone-quinone<sup>7</sup> (réaction C). Cet artifice permet dans certains cas la préparation de *trans*-quinacridone-quinones impossibles à obtenir selon la réaction A.



Nous nous proposons de montrer ici quelles sont les conditions qui président à la formation de I et de III à partir de II selon les réactions A, B et C, de décrire certains dérivés de la *trans*-quinacridone-quinone et de la *trans*-quinacridone-hydroquinone linéaire ainsi que de la triphène-dioxazine, enfin d'apporter un élément éclairant le mécanisme de la cyclisation des triphène-dioxazines.

## 2. Modes de cyclisation

Le mode de cyclisation A consiste en une condensation d'un reste carboxylique avec un reste aromatique. Le mode de cyclisation B consiste soit dans une condensation entre un groupement hydroxylique et un reste aromatique par oxydation et formation d'eau, soit dans une

<sup>1</sup> A. WEISSBERGER, *Heterocyclic Compounds. Acridine*, Interscience Publishers, Inc., New York 1956, p. 329.

<sup>2</sup> SHARVIN, *J. Russ. Physic. Chem. Soc.* 47 (1915) 1260; *Chem. Zbl.* 1916 (II) 16.

<sup>3</sup> W. ST. LESNIANSKI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 51 (1918) 695.

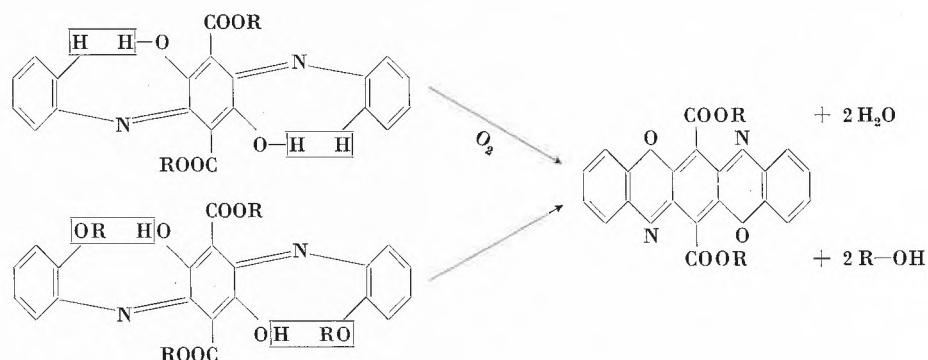
<sup>4</sup> R. M. ACHESON et B. F. SANSOM, *J. Chem. Soc.* 1955, 4440.

<sup>5</sup> DAS 1140300, priorité allemande, 25 juin 1960, BASF.

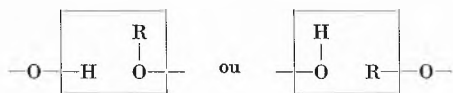
<sup>6</sup> U.S. Pat. 3130195, priorités suisses, 19 mai 1961; 17 avril 1962, Geigy.

<sup>7</sup> Brevet français 1365773, priorité suisse, 9 août 1962, Geigy.

condensation entre un groupement hydroxylique et un reste d'éther avec élimination d'alcool, la quinone réagissant vraisemblablement sous sa forme tautomère de quinone-imine ou *dianile* – terme que nous nous permettrons d'utiliser dorénavant pour désigner les produits de formule II.



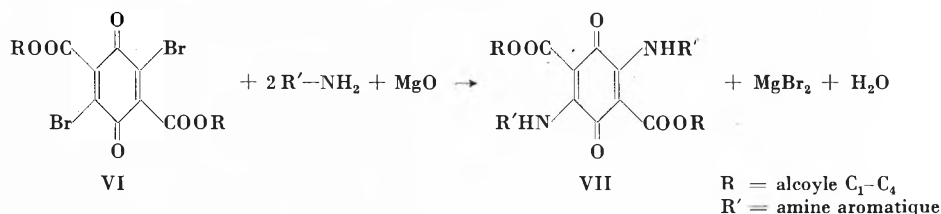
La question peut se poser de savoir si l'élimination du dérivé hydroxylé, l'alcool ou le phénol R-OH, se fait selon le mécanisme



Certains indices que nous exposerons au chapitre 6.3 nous font pencher pour la première hypothèse.

### 3. Préparation des esters de l'acide 2,5-bis-arylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) ou dianiles

Cette préparation est connue<sup>5, 6, 8</sup> et s'effectue par condensation de deux moles d'amines aromatiques primaires avec une mole d'un ester de l'acide 2,5-dichloro- ou dibromo-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) en présence d'un tampon – acétate de sodium ou oxyde de magnésium – dans un alcool :



Les rendements sont en général excellents et les dianiles isolés sont purs. Ils possèdent des points de fusion ou de décomposition définis.

Pour permettre une condensation selon A ou B, les amines utilisées R'-NH<sub>2</sub> doivent porter en *ortho* du groupement aminogène un hydrogène ou un reste d'éther ; nous ne considérons pas dans cet exposé les amines portant en *ortho* un groupement hydroxylique.

### 4. Conditions de cyclisation des dianiles

Nos observations quant aux conditions de cyclisation des dianiles peuvent se résumer ainsi : aussi bien pour la réaction A que pour B la cyclisation est thermique.

En règle générale, la cyclisation en *trans*-quinacridone-quinones selon A se fait à partir de 200°, de préférence entre 230 et 270° ; substituants et catalyseurs n'ont généralement pas un effet directement déterminant sur la température de cyclisation.

La cyclisation en triphène-dioxazine selon B s'effectue à des températures variant entre 100 et 250° ; cette température de cyclisation est, elle, influencée par des catalyseurs et directement subordonnée à la nature et à la position des substituants dans les noyaux aromatiques de II.

Si la température de cyclisation en triphène-dioxazine est suffisamment basse pour exclure la formation de *trans*-quinacridone-quinones linéaires on obtiendra des triphène-dioxazines pures. Si la température de cyclisation en triphène-dioxazines est beaucoup plus élevée que celle des *trans*-quinacridone-quinones linéaires on obtiendra des *trans*-quinacridone-quinones linéaires pu-

res. S'il n'y a pas de différence entre les températures de cyclisation selon les modes A et B, ces deux modes de cyclisation entrent en concurrence et l'on obtiendra des mélanges de *trans*-quinacridone-quinones linéaires et de triphène-dioxazines.

<sup>8</sup> A. HANTZSCH et A. ZECKENDORF, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 20 (1887) 1312.

Les facteurs suivants sont déterminants de la facilité avec laquelle s'effectue la cyclisation en triphène-dioxazine:

1. Présence d'un hydrogène actif en position *ortho* de la fonction amine des deux restes aromatiques en II, – par hydrogène actif nous entendons ici un hydrogène qui soit facilement remplaçable par un reste azoïque.
2. Présence en cette même position *ortho* d'un reste d'éther.
3. Présence des catalyseurs acides habituels favorisant la cyclisation en triphène-dioxazine.

A ces facteurs favorisant la formation des triphène-dioxazines correspond l'absence de ces mêmes facteurs qui, elle, inversement favorise la formation des *trans*-quinacridone-quinones linéaires, du simple fait qu'on exclue pratiquement la possibilité de formation des triphène-dioxazines.

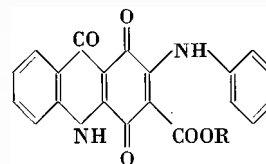
Notons que la nature de R en II – R pouvant être un reste aliphatique de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> – ne joue pratiquement pas de rôle dans la cyclisation.

#### 5. Cyclisation des dianiles VII en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires

Les dianiles de formule générale VII dérivés des amines aromatiques R' les plus variées, à condition qu'elles soient exemptes d'un hydrogène actif en *ortho*, se laissent cycliser selon A en *trans*-quinacridone-quinones linéaires par simple chauffage d'une à deux heures vers 230–270° dans des solvants organiques inertes.

On peut aussi les cycliser par chauffage prolongé (environ 20 h) dans des solvants à 200–210°. Généralement les rendements sont bons et les produits purs. A noter que sauf exception un reste méthoxylique ou éthylique en position *ortho* de l'amine R' formant le dianile n'empêche pas la formation des *trans*-quinacridone-quinones linéaires. L'exception mentionnée se rapporte aux 1-amino-2,5-dialcoxy-4-acylamino-benzènes qui, tout comme les 1- et 2-aminonaphtalines forment avec VI des dianiles qui se cyclisent, même en l'absence de catalyseurs acides et à des températures relativement basses (150–170°) en dérivés de la triphène-dioxazine.

La présence de groupes favorisant par trop la formation de triphène-dioxazines étant exclue, les substituants de l'amine R' du dianile VII n'influencent en général pratiquement pas la température de cyclisation selon A, à quelques exceptions près toutefois: il suffit par exemple de chauffer le dianile formé à partir du 1-amino-benzène-2,4-dithiophényléther pendant 1½ h à 200–205° dans le trichlorobenzène pour former la *trans*-quinacridone-quinone XIX avec un rendement de 80% de la théorie. Sous ces mêmes conditions on obtient généralement avec d'autres dianiles des produits monocondensés<sup>5</sup> du type:



qu'on peut cycliser en *trans*-quinacridone-quinone linéaire en prolongeant le temps ou en élevant la température de réaction.

Ayant relevé cette exception nous ne nous étendrons pas plus sur cette cyclisation déjà décrite<sup>5</sup>; nous nous bornerons à caractériser quelques *trans*-quinacridone-quinones linéaires préparées par chauffage des dianiles dans le 1-chloronaphtalène à 230–240° pendant 3 h (tableau 1). Nous ferons remarquer que la question de savoir si la cyclisation de dianiles dont les amines sont substituées en *méta*, par exemple X et XIV s'effectue en *ortho* ou en *para* du substituant *méta* n'a pas été examinée.

Les *trans*-quinacridone-quinones linéaires sont des produits colorés très peu solubles dans les solvants organiques habituels, ce qui explique qu'on n'ait pas pu en déterminer avec précision les  $\lambda_{max}$  dans la diméthylformamide. C'est la raison pour laquelle nous donnons les  $\lambda_{max}$  et les  $\log \epsilon_{max}$  de leur solution sulfurique dont la coloration est par ailleurs beaucoup plus caractéristique que celle, presque uniformément bleue, des triphène-dioxazines. Leur cuve est très peu soluble. Ils peuvent être utilisés tels quels ou à l'état de complexes métalliques comme pigments<sup>5,9</sup> ou comme produits de départ dans la préparation des *trans*-quinacridones<sup>10,11,12</sup>.

#### 6. Cyclisation des dianiles VII en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)

En principe tout dianile dont les restes aromatiques portent en *ortho* de la fonction amine un hydrogène ou un reste d'éther est susceptible de se cycliser en triphène-dioxazine. Il suffit de chauffer le dianile à une température suffisamment élevée, le cas échéant en présence d'oxydants ou de catalyseurs libérant des acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., SOCl<sub>2</sub><sup>13</sup>, AlCl<sub>3</sub>-pyridine, chlorures d'acides aromatiques, etc.) et que le dianile ou la triphène-dioxazine formée ne se décompose pas sous les conditions utilisées. Dans le cas particulier des dianiles de formule générale VII, où la cyclisation peut se faire concurremment selon A ou B, si l'on veut obtenir des triphène-dioxazines l'on doit choisir les amines formant le dianile et utiliser éventuellement des catalyseurs acides ayant pour effet d'abaisser la température de cyclisation en triphène-dioxazine tout en n'influençant pas la forma-

<sup>9</sup> U.S. Pat. 3 121 718, priorité USA, 18 juin 1962, Du Pont.

<sup>10</sup> DAS 1 178 159, priorité allemande, 8 avril 1960, BASF.

<sup>11</sup> Brevet belge 609 423, priorité allemande, 22 octobre 1960, BASF.

<sup>12</sup> Brevet belge 606 764, priorité allemande, 31 juillet 1961, BASF.

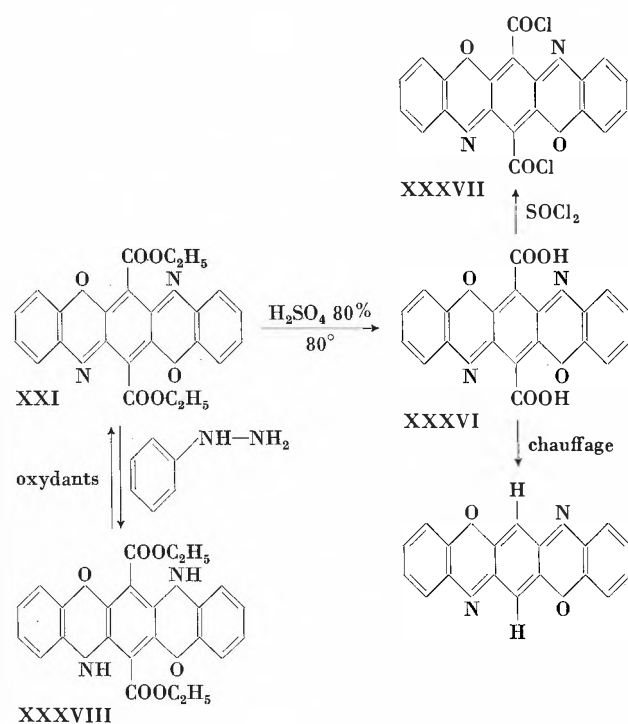
<sup>13</sup> Brevet belge 594 193, priorité suisse, 19 août 1959, Ciba.

tion de *trans*-quinacridone-quinones linéaires. Ainsi, il ne suffit pas que l'amine porte en *ortho* un hydrogène; en- core faut-il que cet hydrogène soit actif comme il l'est dans les 1- et 2-aminonaphtalènes; il ne suffit pas que l'amine porte en *ortho* un reste d'éther, il faut presque toujours utiliser des catalyseurs acides qui activent la scission de l'éther. Si l'on tente de cycliser des dianiles dérivés de l'aniline, des chloranilines ou des toluidines, l'on n'obtient, même en présence de catalyseurs, que des traces de triphène-dioxazines, décelables par chromatographie. Si l'on force la réaction et que l'on élève la température on obtient des *trans*-quinacridone-quinones.

Bref, l'on choisira des amines portant en *ortho* de la fonction amine un hydrogène actif ou un reste d'éther, l'on utilisera les catalyseurs acides favorisant la cyclisation en triphène-dioxazine et l'on évitera les températures de réaction au-dessus de 200°C vers lesquelles commencent à se former les *trans*-quinacridone-quinones. Le tableau 2 décrit une série de dérivés d'esters éthyliques de l'acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10), ainsi que les conditions de leur cyclisation. Les quantités de chlorures d'acide utilisés comme catalyseurs ont été de 3 moles par mole de dianile; les condensations ont été effectuées dans 10 parties de solvant pour 1 partie de dianile.

### 6.1. Propriétés des esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)

Ces dérivés ont pour la plupart des propriétés pigmentaires et les nuances obtenues, qui se distinguent par leur pureté et leur intensité, varient suivant la substitution de l'orangé au bleu. Leur solution dans l'acide

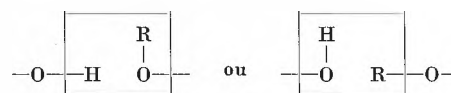


sulfurique concentré est bleue pour tous les dérivés. Leur solution dans la diméthylformamide présente 2  $\lambda_{max}$  caractéristiques.

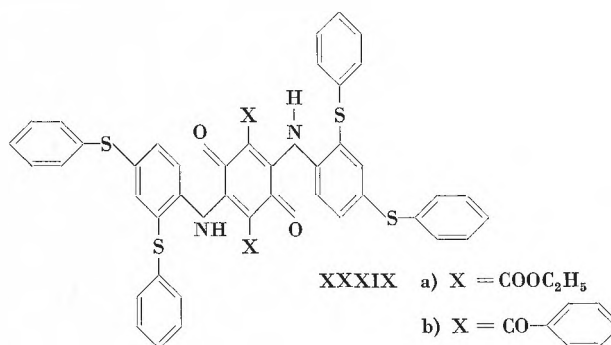
Quant à leurs propriétés chimiques, l'exemple d'un des dérivés les plus simple, l'ester éthylique de l'acide-triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10) (XXI) permet de les démontrer: par hydrolyse dans l'acide sulfurique concentré à 80% à 80° on obtient en position 9,10 le diacide libre XXXVI qui lui-même se décarboxyle en dérivé dihydrogéné en position 9,10 par chauffage dans le nitrobenzène aux environs de 180°. L'acide libre peut être transformé par action du chlorure de thionyle en chlorure d'acide XXXVII qui se condense avec les alcools pour redonner des esters ou avec des amines pour former des amides<sup>6</sup>. La phénylhydrazine réduit XXI en dihydro-triphène-dioxazine XXXVIII qui sous l'influence d'oxydants, tels que le nitrobenzène, se transforme rapidement en triphène-dioxazine.

### 6.2. Mécanisme de la cyclisation en triphène-dioxazine

Comme nous l'avons remarqué au chapitre 2, la cyclisation des triphène-dioxazines peut théoriquement s'effectuer selon les mécanismes suivants



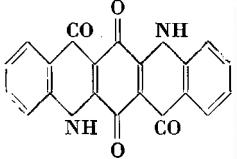
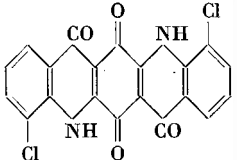
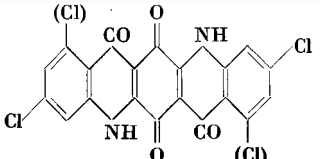
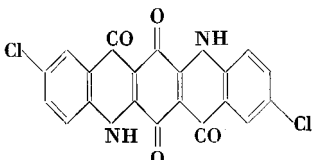
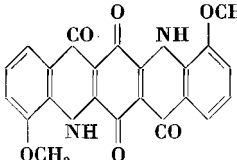
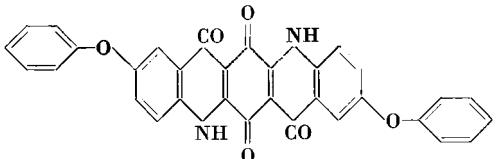
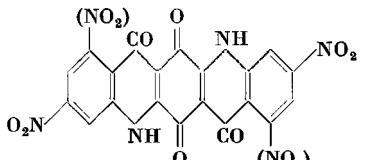
Lors de la cyclisation du dianile de formule XXXIX a

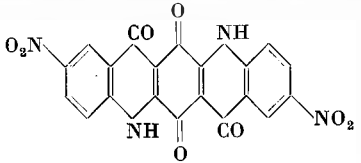
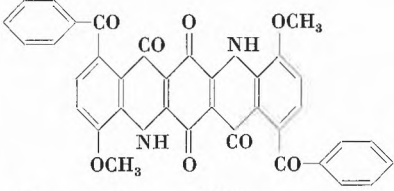
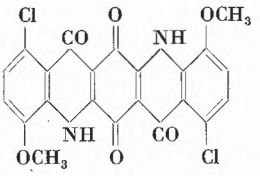
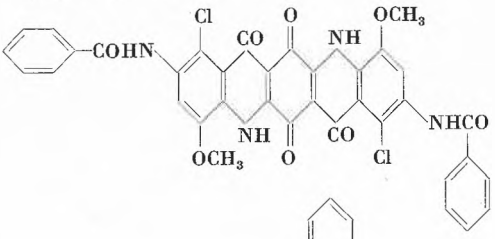
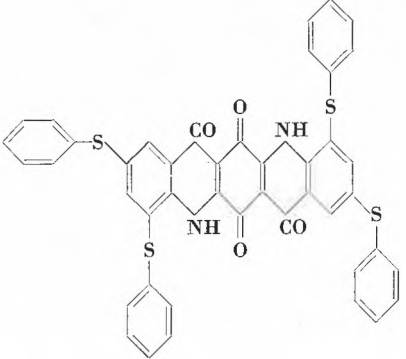
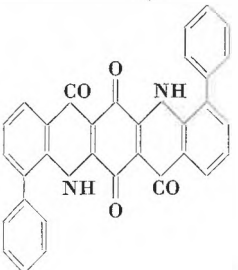


en *trans*-quinacridone-quinone XIX, nous avons remarqué en chromatographiant les eaux-mères la présence de petites quantités d'une triphène-dioxazine difficilement isolable et purifiable, à cause de sa solubilité. En remplaçant les groupes esters par une cétone<sup>14</sup> en position 9,10 dans le dianile XXXIX b nous excluons la possibilité d'une cyclisation en *trans*-quinacridone-quinone. Nous obtînmes ainsi avec un rendement de 61% par simple cyclisation thermique et sans aide de catalyseur la 2,6-bis-phénylthio-9,10-dibenzoyl-triphène-dioxazine XL avec départ de thiophénol et non comme on aurait pu aussi s'y attendre la triphène-dithiazine XLI avec départ de phénol.

<sup>14</sup> Case 1933, priorité suisse, 7 février 1964, Geigy.

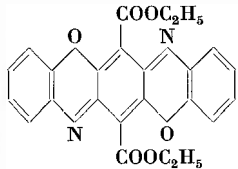
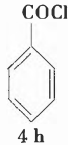
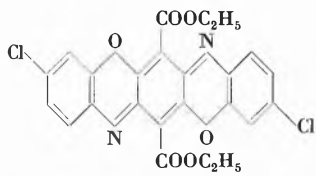
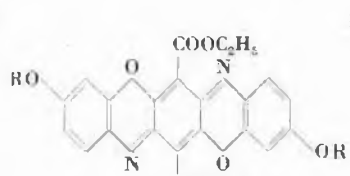
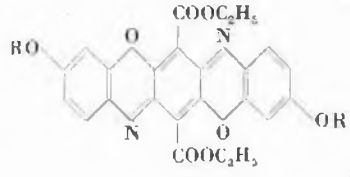
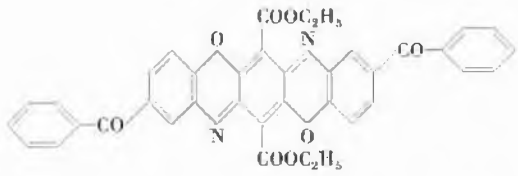
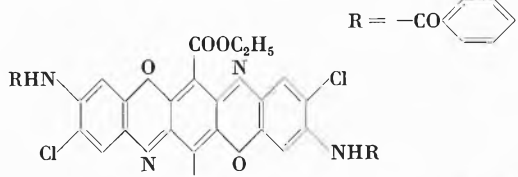
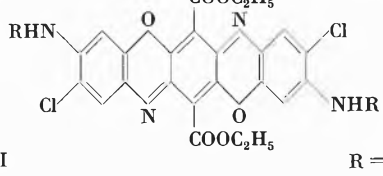
Tableau I. *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires cyclisées selon la réaction A (par chauffage des dianiles dans 8 parties de 1-chloronaphtalène à 230–240° pendant 3 h à l'exception de XIX obtenu par chauffage dans la trichlorobenzène à 200–205° pendant 1½ h)

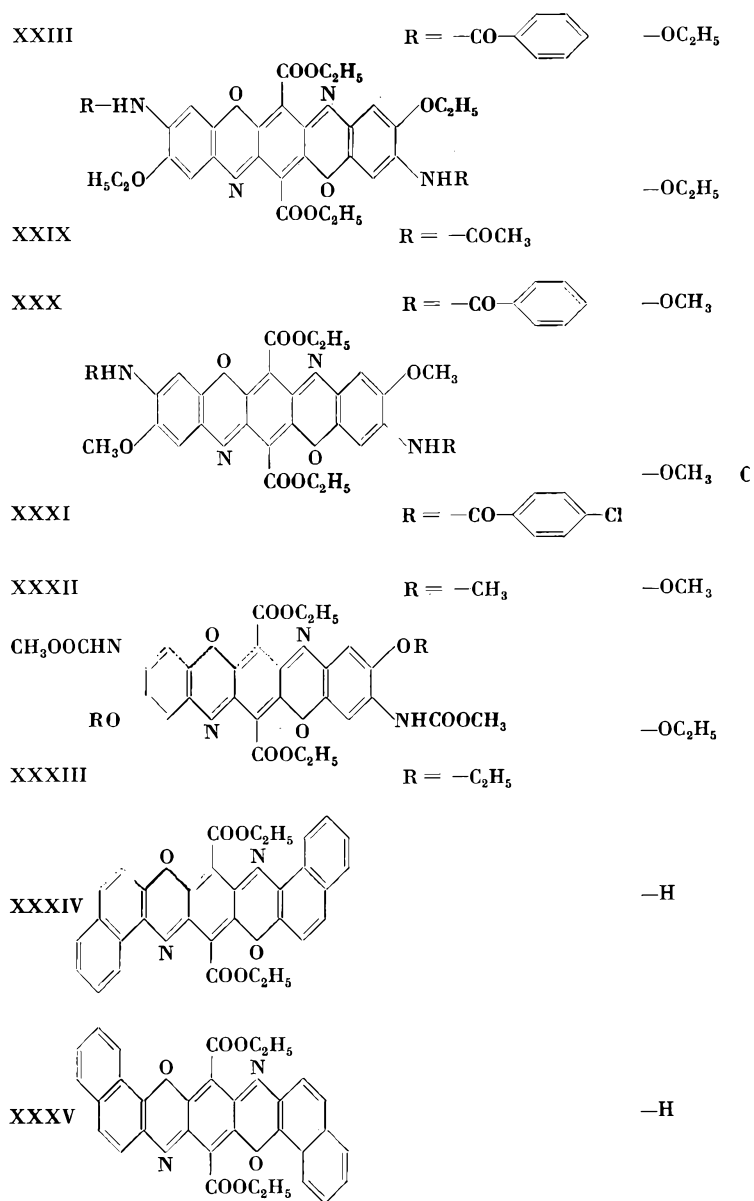
Constitution	Rendement % de la théorie	Couleur à l'état pigmentaire	Solution sulfurique coloration	$\lambda_{max}$ m $\mu$	log $\epsilon_{max}$	Analyse	
						calculé	trouvé
VIII 	83	brun-jaune	brun-rouge	430	4,022	C 70,20 H 2,92 N 8,19	69,81 3,02 8,17
IX 	79	jaune	jaune	446	3,972	C 58,50 H 1,95 N 6,82 Cl 17,30	58,63 1,95 6,82 17,09
X 	97	brun-jaune	brun-jaune	413	3,966	C 58,50 H 1,95 N 6,82 Cl 17,30	58,44 1,99 6,83 17,06
XI 	92,5	brun-orangé	brun-jaune	444	4,137	C 58,50 H 1,95 N 6,82 Cl 17,30	58,51 2,01 6,91 17,03
XII 	86	brun-rouge	bordeaux	412 533	3,783 4,010	C 65,60 H 3,48 N 6,97	65,64 3,41 6,86
XIII 	93	brun	violet	485	4,178	C 73,00 H 3,42 N 5,33	73,24 3,58 5,25
XIV 	88	brun-jaune	brun-jaune	366 390 (épaulement)	4,088 4,065	C 55,60 H 1,85 N 12,97	55,55 2,03 13,15

XV		95	brun-jaune	brun-jaune	395	4,116	C 55,60 H 1,85 N 12,97	55,89 2,10 12,78
XVI		61	brun-jaune	brun-rouge	407 484	4,314 4,006	C 70,75 H 3,60 N 4,59	70,55 3,70 4,74
XVII		77	brun-violet	bleu	445 575	3,890 4,012	C 56,00 H 2,54 Cl 15,05	56,30 2,60 15,03
XVIII		45	rouge	bordeaux	425 528	3,958 4,048	C 60,96 H 3,10 Cl 10,01	60,72 3,07 9,86
XIX		80	brun-violet	bleu	580	*	C 68,25 H 3,36 S 16,52	68,42 3,31 16,25
XX		86	orangé	rouge orangé	381 486	3,951 3,910	C 77,70 H 3,64 N 5,67	77,66 3,31 6,72

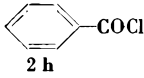
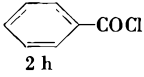
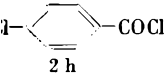
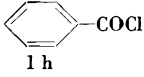
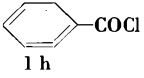
\* Incomplètement soluble.

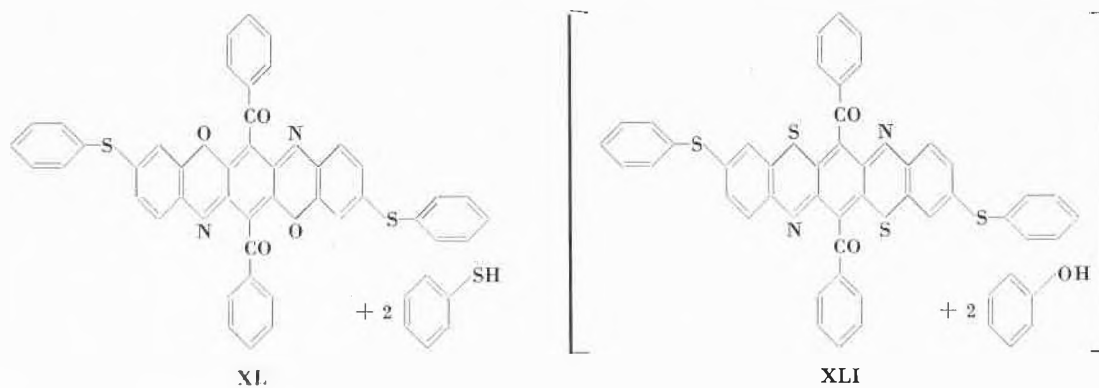
Tableau 2. Triphène-dioxazines cyclisées selon la réaction B

Constitution	Groupe scindé lors de la cyclisation	Conditions de réaction catalyseur solvant température	Rendement % de la théorie	Couleur à l'état pigmentaire	Solution dans diméthylformamide		Analyse		
					$\lambda_{max}$ m $\mu$	log $\epsilon_{max}$	calculé	trouvé	
XXI 	-OCH <sub>3</sub>	COCl  4 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	50	rouge	475 507	4,676 4,806	C 67,00 H 4,18 N 6,51	66,82 4,08 6,61
XXII 	-OCH <sub>3</sub>	SOCl <sub>2</sub> 3 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	33	brun-rouge	482 515	4,706 4,839	C 57,70 H 3,20 Cl 14,25	58,06 3,30 14,48
XXIII 	-OCH <sub>3</sub>	R = -CH <sub>3</sub> COCl 2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	41	violet	504 538	4,702 4,845	C 63,60 H 4,49 N 5,71	63,52 4,53 5,44
XXIV 	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCl 3 h	trichlorobenzène 210°	68	violet	507 542	4,703 4,826	C 64,85 H 5,02 N 5,40	64,83 4,94 5,43
XXV 	-OCH <sub>3</sub>	COCl 2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	44	rouge	475 508	4,793 4,903	C 71,50 H 4,07 N 4,39	71,54 4,10 4,49
XXVI 	-OCH <sub>3</sub>	R = -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl 2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170-180°	62	bordeaux	467 551	4,707 4,790	C 61,85 H 3,52 N 7,60 Cl 9,65	62,05 3,53 7,60 9,82
XXVII 	-	R = -CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl 30 min.	1-chloronaphtalène 230-240°	63	violet- rougeâtre	465 548	*	C 56,57 H 2,97 N 6,95 Cl 17,50	56,82 2,99 6,97 17,66

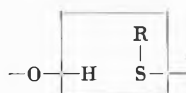


\* Incomplètement soluble.

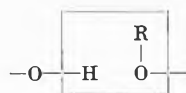
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	88	bleu	558 598	4,523 4,708	C 66,55 H 4,75 N 7,40	66,73 4,87 7,41
CH <sub>3</sub> COCl 2 h	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	67,5	bleu	555 596	4,734 4,922	C 60,80 H 5,06 N 8,86	60,85 5,07 8,93
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	84,5	bleu	556 597	4,621 4,804	C 66,00 H 4,40 N 7,70	65,92 4,41 7,53
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	91	bleu	555 597	*	C 60,25 H 3,76	60,19 3,78
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	76	violet	552 591	4,723 4,91	C 56,50 H 4,40 N 8,80	56,73 4,14 8,92
	<i>o</i> -dichlorobenzène 170–180°	86	bleu	552 592	*	C 57,90 H 4,82 N 8,45	58,09 4,79 8,41
– 4 h	nitrobenzène 180°	20	violet	539 580	4,706 4,900	C 72,50 H 4,15 N 5,29	72,21 4,10 5,57
– 4 h	nitrobenzène 180°	44	bleu	544 575	4,644 4,844	C 72,50 H 4,15 N 5,29	72,03 4,08 5,37



Dans le cas du dianile, portant en *ortho* de l'amine un groupe thiophénolique la cyclisation conduit à une triphène-dioxazine selon le mécanisme

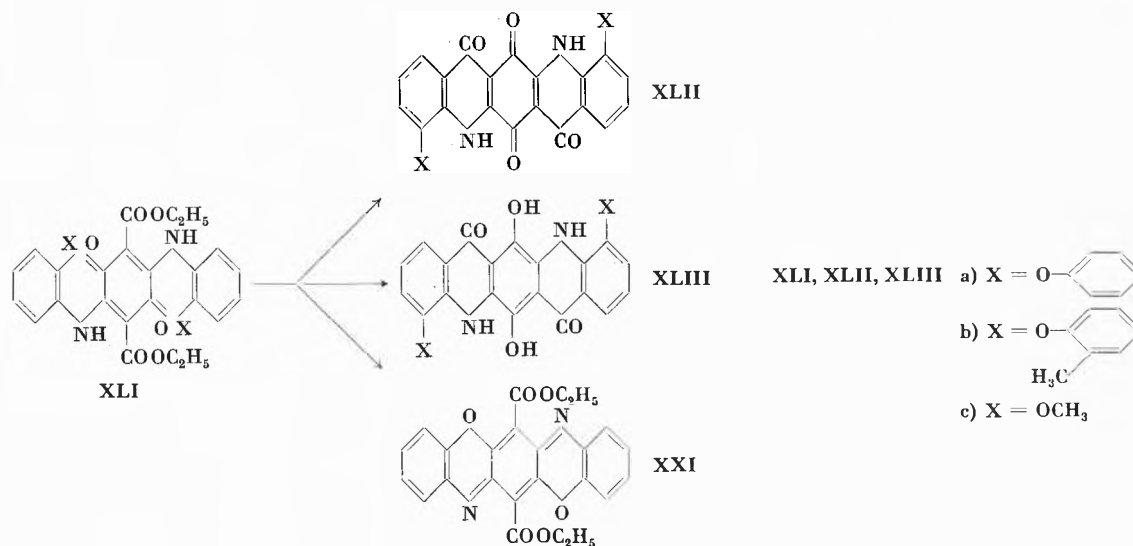


On peut en inférer que selon toute probabilité, dans le cas des dianiles portant en *ortho* de l'amine un reste alcoxylique ou phénoxylique, la cyclisation se fait selon le mécanisme



et que l'oxygène des dioxazines provient de la quinone et non de l'éther.

### 7. Cyclisation des dianiles VII en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires et en esters de l'acide triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10)



Les vitesses de cyclisation selon A et B sont pour la plupart des dianiles assez différentes pour permettre la préparation soit des *trans*-quinacridone-quinones, soit des triphène-dioxazines. Nous avons cependant rencontré quelques rares dianiles dont les vitesses ou températures de cyclisation selon A et B sont sensiblement les mêmes et qui donnent par simple traitement thermique en l'absence de catalyseurs acides, aussi bien les triphène-dioxazines que les *trans*-quinacridone-quinones, de telle sorte qu'il est impossible d'en préparer la *trans*-quinacridone-quinone sans en même temps obtenir des quantités considérables de triphène-dioxazine.

C'est ainsi que par cyclisation thermique du dianile XLIa on obtient 8% de XXI et 15% de la quinone XLIIa (en solution sulfurique bordeaux) alors que XLIc donne 86% de XLIIc et des traces de XXI.

### 8. Réduction des dianiles VII en hydroquinones; cyclisation des hydroquinones en *trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13)linéaires; oxydation en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires

Les dianiles de formule générale II se laissent réduire en solution ou en suspension alcoolique par l'hydro-sulfite de sodium en excès en hydroquinone correspondante IV. Ces hydroquinones sont à l'état cristallin généralement plus vivement colorées – rouge ou jaune – (leur solution est jaune) et ont des points de fusion moins élevés que les dianiles dont elles sont tirées.

Les hydroquinones de formule IV se cyclisent par chauffage vers 230–270° dans des solvants organiques en *trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13) linéaires (V); ces dernières sont des corps intensément colorés, plus colorés que les *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires (voir tableau 3). Cet effet bathochrome, observable en solution et à l'état pigmentaire, est probablement dû à la présence de ponts d'hydrogène entre le groupe C=O et –OH.

Sous l'action d'oxydants, tels que le nitrobenzène, le chloranile, l'acide nitrique, l'acide chromique, les *trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13) linéaires se transforment en *trans*-quinacridone-quinones-(6,13) linéaires.

Cette oxydation est si rapide en solution diluée d'acide sulfurique ou de diméthylformamide qu'il est difficile, sinon impossible, de déterminer avec exactitude les  $\lambda_{max}$  des hydroquinones. C'est la raison pour laquelle nous préférons indiquer dans le tableau 3 la coloration des solutions fraîchement préparées des hydroquinones dans l'acide sulfurique concentré.

La méthode selon C a non seulement l'avantage de livrer des *trans*-quinacridone-quinones linéaires de meilleure qualité pigmentaire mais encore de favoriser ou de permettre la synthèse de *trans*-quinacridone-quinones linéaires difficiles ou même impossibles à préparer selon la réaction A. Ainsi nous venons de voir sous le chapitre 6

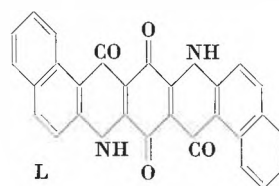
Fait intéressant à signaler, sous les mêmes conditions XLIIb a donné 12% de XXI et 36% de l'hydroquinone XLVIIIb (en solution sulfurique verte) probablement à la suite d'une disproportion de la molécule entraînant sa réduction en hydroquinone.

Ajoutons que très souvent, les eaux-mères de *trans*-quinacridone-quinones contiennent des traces de triphène-dioxazines plus solubles et identifiables par chromatographie en couche mince sur silicagel. Inversement les triphène-dioxazines, surtout lorsqu'on les cyclise à température peu élevée et à l'aide de catalyseurs, sont très rarement souillées par des *trans*-quinacridone-quinones.

que les dianiles dérivés du 2-phénoxy-1-aminobenzène ou du 2-(2'-méthylphénoxy)-1-aminobenzène donnent des quantités à peu près équivalentes de *trans*-quinacridone-quinone ou de *trans*-quinacridone-hydroquinone et de triphène-dioxazine.

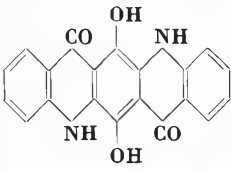
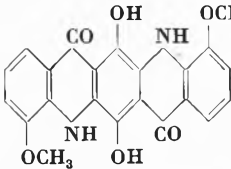
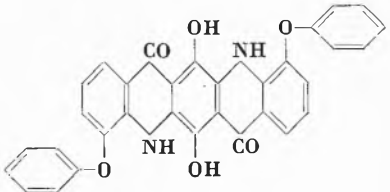
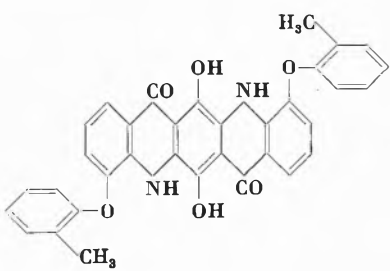
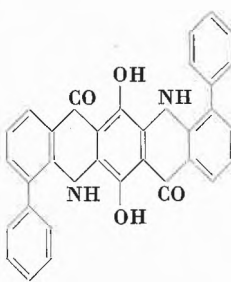
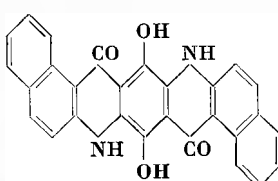
Sous les mêmes conditions de cyclisation, mais à partir de l'hydroquinone correspondante on double ou triple le rendement en *trans*-quinacridone-hydroquinone et l'on n'obtient que des traces de triphène-dioxazine décelable par chromatographie dans les eaux-mères.

Mieux, alors qu'il est pratiquement impossible de préparer la *trans*-quinacridone-quinone linéaire L à partir du dianile dérivé du 2-aminonaphtalène – la simple cyclisation thermique, même en l'absence de tout catalyseur, conduisant à la triphène-dioxazine – si l'on part de l'hydroquinone correspondante, au lieu du dianile, on exclue en partie, la possibilité de formation d'une triphène-dioxazine – les triphène-dioxazines ne pouvant se former qu'à partir des quinones – et l'on obtient avec un rendement de 48% la *trans*-quinacridone-hydroquinone IL que l'on oxyde par chauffage prolongé dans le nitrobenzène en *trans*-quinacridone-quinone linéaire L



Cristaux bruns; brun à l'état pigmentaire. Solution brune dans l'acide sulfurique concentré, où la quinone est soluble alors que l'hydroquinone correspondante IL ne l'est pas.

Tableau 3. *Trans*-quinacridone-hydroquinones-(6,13) linéaires cyclisées selon la réaction C (par cyclisation des hydroquinones correspondantes dans 8 parties de 1-chloronaphtalène à 230–240° pendant 3 h)

Constitution	Rendement % de la théorie	Couleur à l'état pigmentaire	Coloration de la solution sulfuri- que fraîche	Analyse calculé	trouvé
XLIV 	77	violet	bleu	C 69,80 H 3,49 N 8,14	69,84 3,52 8,18
XLV 	66	violet	bleu-vert	C 65,50 H 3,96 N 6,94	65,32 3,72 6,82
XLVI 	47,5	violet	vert	C 72,70 H 3,78 N 5,30	72,68 3,73 5,27
XLVII 	67	violet	vert	C 73,35 H 4,35 N 5,03	73,02 4,35 4,96
XLVIII 	90	bleu-violet	vert	C 77,40 H 4,03 N 5,65	77,13 4,14 5,49
IL 	48	violet sale	insoluble	C 75,60 H 3,60 N 6,30	75,70 3,52 6,29

## Partie expérimentale

Les points de fusion ont été pris sur bloc de KOFLER et ne sont pas corrigés

*Ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6)*

On chauffe à l'ébullition pendant 3 h un mélange de 20,5 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-dibromo-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) (0,05 mole), 18,5 g de 2-phénoxy-1-aminobenzène (0,1 mole), 2 g d'oxyde de magnésium (0,05 mole) dans 250 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On essore à chaud et lave le résidu à l'éthanol et à l'eau. On obtient 28 g du dianile de la formule ci-dessus sous forme de cristaux orangés (91% de la théorie).  $F = 234^\circ$ .

$C_{28}H_{32}N_2O_8$	calc.	C 69,80	H 4,85	N 4,53
	tr.	C 69,72	H 4,71	N 4,63

Tous les dianiles peuvent être préparés d'après la méthode ci-dessus.

*Trans-quinacridone-quinone-(6,13) linéaire - VIII*

On chauffe à 230–240° pendant 3 h 17,4 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-phénylamino-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6)  $F 246^\circ$  dans 120 cm<sup>3</sup> de 1-chloronaphtalène. Après refroidissement à 100° on essore le précipité et on le lave au benzène et à l'acétone. On isole 11,4 g de cristaux bruns. VIII (83% de la théorie) voir analyse et caractéristiques sous tableau 1.

Les trans-quinacridone-quinones linéaires du tableau 1 ont été préparées de manière analogue à cet exemple.

*Ester éthylique de l'acide 2,6-bis-benzoylamino-3,7-diéthoxy-triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) XXVIII*

On chauffe à 170–177° pendant 2 h tout en agitant un mélange de 42,4 g de l'ester de l'acide 2,5-bis-(2',5'-diéthoxy-4'-benzoylamino-phénylamino)-benzoquinone-(1,4) dicarboxylique-(3,6) (0,05 mole) – poudre brune,  $F = 248^\circ$  – et de 21,5 g de chlorure de benzoyle (0,15 mole) dans 325 cm<sup>3</sup> d'o-dichlorobenzène. On essore après refroidissement et lave le résidu cristallin à l'éthanol et à l'acétone. On isole 33,1 g (88% de la théorie) de la triphène-dioxazine XXVIII. Voir caractéristiques et propriétés sous tableau 1.

On peut préparer toutes les triphène-dioxazines décrites au tableau 2 de manière analogue.

*Ester éthylique de l'acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) XXI*

On mélange tout en agitant et en maintenant la température à 70–80° 50 g de chlorure d'aluminium anhydre à 250 cm<sup>3</sup> de pyridine sèche. On ajoute alors à cette solution 20 g de l'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-méthoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6)  $F 246^\circ$ . On chauffe à l'ébullition pendant 5 à 6 h au cours desquelles la solution passe du brun au violet puis au bleu. On verse la solution refroidie sur 400 cm<sup>3</sup> HCl 2-n: on y ajoute 200 cm<sup>3</sup> HCl conc. puis on dilue la suspension jusqu'à volume de 1 litre et on chauffe à 60°, température à laquelle le pigment vire au rouge. On essore, lave à l'eau le résidu et on isole 15,5 g de produit brut (89% de la théorie).

Par recristallisation dans 400 cm<sup>3</sup> d'o-dichlorobenzène on obtient 10,05 g de produit pur (= 54% de la théorie),  $F 306-308^\circ$ , voir analyse et caractéristiques sous tableau 2.

*Acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) XXXVI*

On agite 10 g de la triphène-dioxazine XXI dans 130 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80% pendant 20 h à 80°. La solution bleue est versée sur de l'eau et le précipité formé essoré puis lavé à l'eau. On obtient

8 g (92% de la théorie) d'un produit brut qu'on purifie en le dissolvant dans un mélange d'alcool et d'ammoniac aqueux très dilué. Après séparation d'un résidu, on précipite l'acide triphène-dioxazine dicarboxylique-(9,10) par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-n. On l'essore et on le lave à l'eau. XXXVI est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniac dilué ou la diméthylformamide en donnant une coloration orangée et dans l'o-dichlorobenzène en donnant une coloration rouge. A l'état pigmentaire il donne des colorations bordeaux-brun. Solution sulfurique: bleue.

$C_{20}H_{10}O_6N_2$	calc.	C 64,10	H 2,68	N 7,50
	tr.	C 63,97	H 2,82	N 7,35

XXXVI chauffé dans le nitrobenzène au-dessus de 180° perd du CO<sub>2</sub>. Après un chauffage prolongé à l'ébullition on isole après refroidissement un résidu, qui après recristallisation dans le xylène, forme des aiguilles rouges aux reflets métalliques, qui sont la triphène-dioxazine

$C_{18}H_{10}N_2O_2$	calc.	C 75,50	H 3,50	N 9,80
	tr.	C 75,20	H 3,58	N 9,61

Si l'on traite 10 g de XXXVI dans un mélange de 200 cm<sup>3</sup> d'o-dichlorobenzène, 50 cm<sup>3</sup> de chlorure de thionyle et trois gouttes de diméthylformamide pendant 1 h à l'ébullition, on isole après refroidissement, par essorage, puis lavage au benzène et à l'éther de pétrole 4 g du chlorure d'acide XXXVII – produit brun-rouge; soluble dans l'o-dichlorobenzène à chaud en donnant une coloration rouge.

$C_{20}H_8N_2O_4Cl_2$	calc.	C 58,40	H 1,95	Cl 17,25
	tr.	C 58,73	H 2,03	Cl 16,09

*Ester éthylique de l'acide dihydro-triphène-dioxazine-dicarboxylique-(9,10) XXXVIII*

On chauffe pendant ½ h à 170° 3 g de triphène-dioxazine XXI dans 100 cm<sup>3</sup> d'o-dichlorobenzène et 3 cm<sup>3</sup> de phénylhydrazine. La fluorescence verte de la solution disparaît et fait place à une coloration rouge-bordeaux. Après refroidissement et dilution à l'aide de 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol XXXVIII cristallise en prismes réguliers bruns.  $F = 210^\circ$ .

$C_{24}H_{20}O_6N_2$	calc.	C 66,60	H 4,64	N 6,49
	tr.	C 66,48	H 4,50	N 6,44

en solution sulfurique: coloration jaune-brun; s'oxyde peu à peu en donnant une coloration bleue. – XXXVIII s'oxyde rapidement par adjonction d'acide nitrique à l'acide sulfurique, et par chauffage dans le nitrobenzène pour redonner XXI.

*2,6-Bis-phénylthio-9,10-dibenzoyl-triphène-dioxazine XL*

On chauffe 16 g de 2,5-bis-(2',4'-bis-phénylthio)-phénylamino-3,6-dibenzoyl-benzoquinone-(1,4) XXXIX b (14) pendant 4 h à reflux dans 100 cm<sup>3</sup> de trichlorobenzène. Du mélange réactionnel se dégage une forte odeur de thiophénol. Après refroidissement on essore et lave le résidu à l'éthanol et à l'acétone. On obtient 7,4 g de la triphène-dioxazine XL (61% de la théorie) sous forme de cristaux verts à reflets métalliques; à l'état pigmentaire: bleu-violet; solution sulfurique violette.

$C_{44}H_{26}N_2O_4S_2$	calc.	C 74,40	H 3,66	N 3,94	S 9,02
	tr.	C 73,85	H 3,64	N 3,95	S 9,06

*4,11-Diphénoxy-trans-quinacridone-quinone-(6,13) linéaire XLIIa*

On chauffe à 230–240° pendant 3 h 4,94 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) dans 30 cm<sup>3</sup> de 1-chloronaphtalène. Après refroidissement à 100° on essore le précipité, le lave à l'o-dichlorobenzène, puis à l'éthanol et à l'acétone. On isole ainsi 0,65 g de cristaux noirs (= 15% de la théorie) – à l'état pigmentaire: brun; solution sulfurique: bordeaux.

$C_{32}H_{18}N_2O_6$	calc.	C 73,00	H 3,42	N 5,32
	tr.	C 72,88	H 3,47	N 5,28

Dans les eaux-mères et de lavage, on décèle par chromatographie sur couche-mince de silicagel 0,3 g de triphène-dioxazine XXI (8,3% de la théorie). Eluant: mélange de 70% de benzène, 10% de toluène, 20% d'acide acétique. La même cyclisation effectuée sous un courant d'hydrogène a donné les mêmes résultats et l'on n'a pas remarqué la formation de l'hydroquinone correspondante XLIIa.

*4,11-Bis-(2'-méthyl-phénoxy)-trans-quinacridone-hydroquinone-(6,13) linéaire XLIIIb*

On chauffe à 230–240° pendant 3 h 6,5 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-[2'-(2"-méthyl-phénoxy)-phénylamino]-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6)  $F = 238-240^\circ$  dans 50 cm<sup>3</sup> de 1-chloronaphtalène. Après refroidissement à 100° on essore le précipité et le lave à l'*o*-dichlorobenzène et l'éthanol. On isole 0,5 g (9% de la théorie) de fines aiguilles noires – à l'état pigmentaire: violet. Coloration de la solution sulfurique verte; soluble dans l'*o*-dichlorobenzène à chaud.

$C_{34}H_{24}N_2O_6$	calc.	C 73,35	H 4,34	N 5,03
	tr.	C 73,41	H 4,26	N 4,64

Dans les eaux-mères et les eaux de lavage on décèle encore par chromatographie en couche mince de silicagel 27% de la théorie de XLIIIb et 12% de triphène-dioxazine XXI.

*Ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-hydroquinone-dicarboxylique-(3,6)*

A la solution chauffée à 100° de 20 g de l'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-benzoquinone-(1,4)-dicarboxylique-(3,6) dans 400 cm<sup>3</sup> de l'ester monoéthylique du glycol on ajoute une solution de 15 g d'hydrosulfite de sodium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute à la suspension 300 cm<sup>3</sup> d'eau et après avoir agité 3 min l'on essore le précipité pourpre qu'on lave à l'eau et à l'éthanol. On isole 18,85 g d'hydroquinone (94% de la théorie)  $F = 164^\circ$ .

$C_{26}H_{32}N_2O_8$	calc.	C 69,60	H 5,16	N 4,52
	tr.	C 69,50	H 5,06	N 4,66

Ce mode de préparation s'applique à toutes nos hydroquinones. Pour les moins solubles on peut remplacer l'ester monoéthylique du glycol par la diméthyl-formamide.

*4,11-Diphénoxy-trans-quinacridone-hydroquinone-(6,13) linéaire XLIIIb*

On chauffe pendant 3 h à 230–240° 4,96 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-phénoxy-phénylamino)-hydroquinone-dicarboxylique-(3,6) dans 25 cm<sup>3</sup> de 1-chloronaphtalène. On essore à 100° et lave le résidu à l'éthanol et à l'acétone. On obtient 2 g (47% de la théorie) de XLIIIb sous forme de cristaux noirs. Voir analyse et caractéristiques sous tableau 3.

Dans les eaux-mères, on identifie par chromatographie la présence de 0,1 g de triphène-dioxazine XXI (= 2,8% de la théorie); il faut admettre que lors de la cyclisation une partie de l'hydroquinone de départ a dû s'oxyder en quinone.

Lors d'un autre essai au cours duquel l'on a fait passer un courant d'hydrogène dans le mélange réactionnel, la formation de traces de triphène-dioxazine n'a pas été complètement empêchée.

*Bis-naphto-[1,2-a] [8,9-a]-trans-quinacridone-hydroquinone-(6,13) linéaire IL*

On chauffe pendant 3 h à 230–240° 12 g d'ester éthylique de l'acide 2,5-bis-(2'-naphtylamino)-hydroquinone-dicarboxylique-(3,6) (prismes rouge brillant  $F = 188^\circ$ ) dans 80 cm<sup>3</sup> de 1-chloronaphtalène. On essore à 150° le précipité qu'on lave à l'éthanol et à l'acétone. On obtient 4,8 g de IL (48,3% de la théorie) sous forme d'aiguilles violet foncé, insolubles dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Voir analyse sous tableau 3.

*Bis-naphto-[1,2-a] [8,9-a]-trans-quinacridone-quinone-(6,13) linéaire L*

On chauffe à l'ébullition 2 g de l'hydroquinone IL pendant 24 h dans 100 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène. On essore à 150° et lave le résidu à l'acétone. On isole 1,8 g de L sous forme de cristaux bruns, solubles dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. avec une coloration brune.

Dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	$\lambda_{max}$	405	$\log \epsilon_{max}$	4,766
	$\lambda_{max}$	481	$\log \epsilon_{max}$	4,098

$C_{28}H_{14}N_2O_4$	calc.	C 76,10	H 3,17	N 6,34
	tr.	C 75,82	H 3,42	N 6,56