

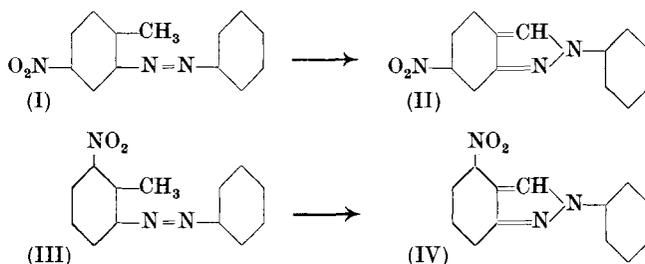
105. Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthilyque X¹⁾.

Dérivés du 2-méthyl-azobenzène

par Louis Chardonnes et Max Buchs.

(10 V 46)

Dans le 7ème mémoire de cette série²⁾, *P. Heinrich* et l'un de nous ont montré que le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène (I), en solution alcoolique bouillante et en présence de carbonate de sodium, se transforme, par l'action déshydrogénante des nitroso-dérivés tels que la *p*-nitroso-diméthylaniline ou le nitrosobenzène, en 6-nitro-2-phényl-indazole (II). Le 2-méthyl-3-nitro-azobenzène (III) se comporte qualitativement de la même manière et donne le 4-nitro-2-phényl-indazole (IV).



Ces auteurs ont émis l'opinion que l'action déshydrogénante des nitroso-dérivés sur le groupement méthilyque, précédant la fermeture du cycle pyrazolique, avait pour raison l'aptitude réactionnelle particulière de ce groupement, due à la présence des substituants activants «benzène-azo» en position ortho et nitré en para ou en ortho. Ils y voyaient un appui dans les faits suivants: d'une part le 2-méthyl-azobenzène, où manque le deuxième substituant activant, traité dans les mêmes conditions, reste complètement inaltéré; d'autre part le rendement en dérivé indazolique est meilleur dans le cas du 2-méthyl-5-nitro-azobenzène (I) que dans celui du 2-méthyl-3-nitro-azobenzène (III), ce qui s'explique si l'on se rappelle que l'action activante des substituants est plus prononcée s'ils sont en position ortho-para que s'ils se trouvent en ortho-ortho³⁾.

Nous nous sommes proposé d'apporter d'autres preuves à l'appui de cette opinion. Nous avons étudié tout d'abord le comportement du 2-méthyl-4-nitro-azobenzène⁴⁾ (V), où le groupe nitré est en méta

¹⁾ IX: *Helv.* **28**, 221 (1945).

²⁾ *L. Chardonnes* et *P. Heinrich*, *Helv.* **23**, 1399 (1940).

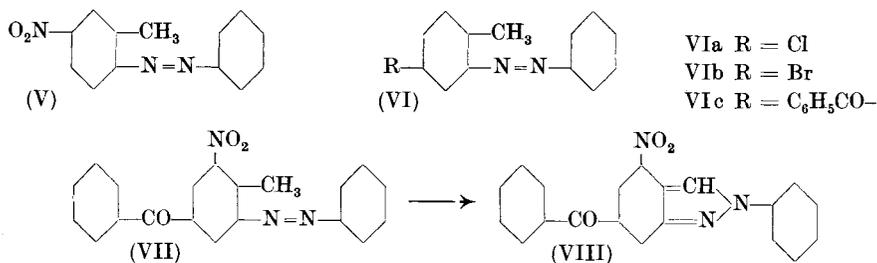
³⁾ *Helv.* **22**, 1476 (1939); **23**, 294 (1940).

⁴⁾ *J. Meisenheimer* et *E. Hesse*, *B.* **52**, 1174 (1919).

au méthyle, donc dans une position qui, comme on le sait, est beaucoup moins favorable à une activation¹). Ce composé, traité dans les mêmes conditions que ses isomères (I) et (III), ne donne pas trace de dérivé indazolique.

Nous avons ensuite remplacé, dans le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène (I), le groupe nitré en position para au méthyle par des substituants dont on sait par ailleurs que leur pouvoir activant est moindre que celui du groupe nitré: halogènes²), benzoyle³). Les composés correspondants, soit le 2-méthyl-5-chloro-azobenzène (VIa), le 2-méthyl-5-bromo-azobenzène (VIb), et le 2-méthyl-5-benzoyl-azobenzène (VIc), ont été préparés par condensation avec le nitrosobenzène des *o*-toluidines substituées adéquates. Ces trois produits se sont comportés, vis-à-vis des nitroso-dérivés, comme le 2-méthyl-azobenzène et le 2-méthyl-4-nitro-azobenzène (V); ils n'ont fourni, dans les conditions expérimentales habituelles, aucun dérivé indazolique.

Il est donc nécessaire, pour que la réaction ait lieu, que le groupement méthylique soit rendu réactif par un groupe nitré, de pouvoir activant suffisant, en position favorable. Le 2-méthyl-3-nitro-5-benzoyl-azobenzène (VII), que l'on obtient en condensant la 4-méthyl-3-amino-5-nitro-benzophénone⁴) avec le nitrosobenzène, satisfait à cette condition, comme d'ailleurs le 2-méthyl-3-nitro-azobenzène (III) dont il ne diffère que par un groupement benzoyle en plus. Mais la présence simultanée des deux substituants activants, nitré en ortho et benzoyle en para, renforçant de manière notable l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique, facilite ici considérablement la synthèse indazolique. Le 2-méthyl-3-nitro-5-benzoyl-azobenzène (VII) donne en effet, sous l'action du nitrosobenzène, avec un excellent rendement, le 4-nitro-6-benzoyl-2-phényl-indazole (VIII).



Nous avons enfin étudié, au même point de vue, des dérivés du 2-méthyl-5-nitro-azobenzène substitués dans le noyau benzénique encore libre. On pouvait penser que de tels composés se comporteraient comme le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène lui-même (I) et don-

¹) Helv. **22**, 1476 (1939).

²) Helv. **23**, 292 (1940).

³) Helv. **16**, 1295 (1933); **22**, 822 (1939).

⁴) W. Blakey et H. A. Scarborough, Soc. **1928**, 2493.

neraient aussi, dans des conditions analogues, des dérivés du 2-phényl-indazole.

Nous avons fait porter nos essais tout d'abord sur les trois composés nitrés isomères: le 2-méthyl-5,2'-dinitro-azobenzène (IX), le 2-méthyl-5,3'-dinitro-azobenzène (X) et le 2-méthyl-5,4'-dinitro-azobenzène (XI). On les obtient en condensant le 2-nitroso-4-nitrotoluène¹⁾ avec les trois nitro-anilines isomères; mais on prépare le premier mieux encore par condensation de l'o-nitroso-nitro-benzène²⁾ avec le 2-amino-4-nitrotoluène et le troisième s'obtient aussi par nitration directe du 2-méthyl-5-nitro-azobenzène. Traités en solution alcoolique bouillante, en présence de carbonate de sodium, par un excès de nitrosobenzène, ils donnent tous trois, avec de bons rendements, les dérivés indazoliques attendus: le 6-nitro-2-(2-nitro-phényl)-indazole (XII), le 6-nitro-2-(3-nitro-phényl)-indazole (XIII) et le 6-nitro-2-(4-nitro-phényl)-indazole (XIV). L'introduction de groupes nitrés dans le substituant «benzène-azo» a modifié son pouvoir activant dans un sens favorable, car la cyclisation indazolique se fait ici beaucoup mieux qu'avec le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène.

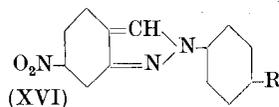
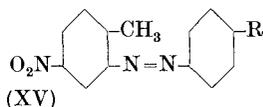
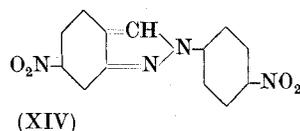
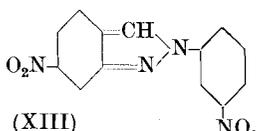
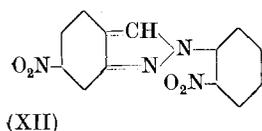
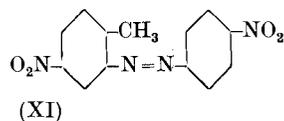
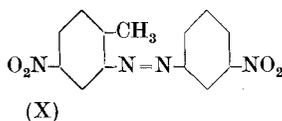
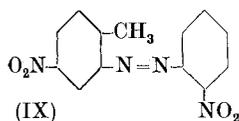
On constate un effet beaucoup moins favorable, voire nettement défavorable, si l'on introduit dans le noyau benzénique libre du 2-méthyl-5-nitro-azobenzène, en position para à la liaison azoïque, les groupements méthoxyle, éthoxyle ou diméthylaminé. Le 2-méthyl-5-nitro-4'-méthoxy-azobenzène (XVb) et le 2-méthyl-5-nitro-4'-éthoxy-azobenzène (XVc) se préparent par action du sulfate de diméthyle ou de diéthyle sur le 2-méthyl-5-nitro-4'-oxy-azobenzène (XVa) que l'on obtient par copulation du sel de diazonium du 2-amino-4-nitrotoluène avec le phénol. On prépare le 2-méthyl-5-nitro-4'-diméthylamino-azobenzène (XVd) par copulation du même sel de diazonium avec la diméthylaniline. Le 2-méthyl-5-nitro-4'-méthoxy-azobenzène (XVb) donne avec un excès de nitrosobenzène dans les conditions usuelles le 6-nitro-2-(4-méthoxy-phényl)-indazole (XVIa); le rendement est de 43 % de la théorie. L'effet de la présence du méthoxyle, sans être considérable, est cependant favorable, le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène (I) donnant, dans les mêmes conditions, le 6-nitro-2-phényl-indazole (II) avec un rendement de 37 % seulement³⁾. Avec le 2-méthyl-5-nitro-4'-éthoxy-azobenzène (XVc), la réaction va un peu moins bien; on obtient le 6-nitro-2-(4-éthoxy-phényl)-indazole (XVIb) avec un rendement qui ne se monte plus qu'à 35 %, compte tenu du produit de départ resté inchangé, et une prolongation de la durée de réaction comme un plus grand excès de nitrosobenzène n'améliorent pas le résultat. Le 2-méthyl-5-nitro-4'-diméthylamino-azobenzène (XVd) enfin semble ne pas réagir du tout; nous avons

¹⁾ Helv. **23**, 1412 (1940).

²⁾ E. Bamberger et R. Hübner, B. **36**, 3803 (1903).

³⁾ Helv. **23**, 1415 (1940).

recupéré quasi quantitativement le produit de départ mis en œuvre et n'avons pu isoler, à côté de l'azoxybenzène formé aux dépens du nitrosobenzène, que des traces d'un produit orangé fondant à 198—200°. Ce produit représente peut-être le composé indazolique attendu, mais la minime quantité obtenue n'a pas permis de l'étudier davantage.



XVa R = OH
 XVb R = OCH₃
 XVc R = OC₂H₅
 XVd R = N(CH₃)₂

XVIa R = OCH₃
 XVIb R = OC₂H₅

Ces résultats montrent, nous semble-t-il, avec assez d'évidence que la facilité avec laquelle se fait à partir de dérivés du 2-méthylazobenzène la fermeture du cycle indazolique dépend de l'influence activante des substituants sur le groupe méthylique, influence qui elle-même est conditionnée à la fois par leur nature et par leur position: un groupe nitré en position adéquate semble être nécessaire; un autre substituant activant, tel que le groupe benzoyle, peut ajouter son action à celle du groupe nitré, s'il est aussi en position favorable; l'influence activante du substituant «benzène-azo» est accrue par la présence de groupes acidifiants, diminuée par celle de groupements basifiants.

Partie expérimentale¹⁾.

2-Méthyl-5-chloro-azobenzène (VIa).

On dissout séparément dans 25 cm³ d'acide acétique glacial 14,2 gr. (0,1 mol) de 2-amino-4-chloro-toluène et 11 gr. (0,1 mol) de nitrosobenzène, ajoute 10 cm³ d'alcool absolu et laisse reposer pendant deux semaines à la température ordinaire. On verse ensuite dans de l'eau et extrait le tout à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau et séchée sur le chlorure de calcium, abandonne par évaporation du dissolvant un produit huileux rouge brun qu'on reprend au benzène et chromatographie sur l'oxyde d'aluminium. Le produit cherché est contenu dans la zone in-

¹⁾ Sauf indication contraire, les points de fusion ont été corrigés.

férieure rouge du chromatogramme et se laisse laver complètement au benzène. Par évaporation du dissolvant, on obtient 9,1 gr. d'épais bâtonnets rouge brun; le rendement est de 39% de la théorie.

Le produit, très facilement soluble dans la plupart des dissolvants usuels, ne se laisse cristalliser dans aucun. On le purifie le mieux par distillation dans le vide; il passe à 190° sous 12 mm. Après ce traitement il fond à 31°.

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| 0,2088 gr. subst. | ont donné 0,5220 gr. CO ₂ | et 0,0915 gr. H ₂ O |
| 0,1698 gr. subst. | ont donné 18,9 cm ³ N ₂ | (10,5°, 704 mm) |
| 0,1430 gr. subst. | ont donné 0,0905 gr. AgCl | |
| C ₁₃ H ₁₁ N ₂ Cl (230,69) | Calculé C 67,68 | H 4,81 N 12,15 Cl 15,37% |
| | Trouvé ,, 68,22 | ,, 4,90 ,, 12,41 ,, 15,65% |

2-Méthyl-5-bromo-azobenzène (VIb).

Le 2-amino-4-bromo-toluène nécessaire à la préparation de ce composé a été obtenu par réduction du 2-nitro-4-bromo-toluène¹⁾ en solution alcoolique bouillante au moyen d'une solution chlorhydrique de chlorure d'étain(II). Après avoir chassé l'alcool et rendu le mélange fortement alcalin par la soude caustique, on entraîne la base à la vapeur d'eau. On purifie finalement le produit par distillation dans le vide. Le 2-amino-4-bromo-toluène passe à 139° sous 17 mm et fond alors à 33°²⁾. Le rendement est de 86% de la théorie.

On dissout 9,3 gr. (0,05 mol) de 2-amino-4-bromo-toluène dans 15 cm³ d'acide acétique glacial et traite à 70° par une solution de 5,4 gr. (0,05 mol) de nitrosobenzène dans le moins possible d'acide acétique. Puis on chauffe le mélange pendant une heure à 80°. Le traitement ultérieur se fait comme dans l'exemple précédent. Le rendement, après chromatographie, est de 9,4 gr., soit 68% de la théorie.

Ici aussi, la purification se fait le mieux par distillation dans le vide. Le 2-méthyl-5-bromo-azobenzène passe à 195° sous 16 mm; p. de f. 35°. Il se présente en aiguilles orangées, facilement solubles dans les dissolvants usuels.

| | | |
|--|---|---------------|
| 0,2652 gr. subst. | ont donné 25,3 cm ³ N ₂ | (15°, 695 mm) |
| 0,1296 gr. subst. | ont donné 0,0886 gr. AgBr | |
| C ₁₃ H ₁₁ N ₂ Br (275,15) | Calculé N 10,18 | Br 29,04% |
| | Trouvé ,, 10,34 | ,, 29,09% |

2-Méthyl-5-benzoyl-azobenzène (VIc).

On dissout séparément, en chauffant modérément, dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial 21,1 gr. (0,1 mol) de 4-méthyl-3-amino-benzophénone³⁾ et 10,7 gr. (0,1 mol) de nitrosobenzène, mélange les solutions et chauffe le tout à 75—80° pendant 12 heures. On verse ensuite dans l'eau et extrait au benzène. La solution benzénique, séchée sur du chlorure de calcium, est chromatographiée sur l'oxyde d'aluminium. La zone inférieure, de couleur orangée, se laisse laver au benzène et fournit 25 gr. de produit de réaction fondant à 83°.

On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. Le rendement final est de 19 gr., soit 63% de la théorie. Belles aiguilles orangées, fondant à 86°, facilement solubles dans le benzène et l'acétone, moins dans l'alcool.

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| 0,1640 gr. subst. | ont donné 0,4822 gr. CO ₂ | et 0,0830 gr. H ₂ O |
| 0,2804 gr. subst. | ont donné 24,5 cm ³ N ₂ | (21°, 683 mm) |
| C ₂₀ H ₁₆ ON ₂ (300,35) | Calculé C 79,97 | H 5,37 N 9,33% |
| | Trouvé ,, 80,24 | ,, 5,66 ,, 9,12% |

¹⁾ W. Rottig, J. pr. [2] 142, 35 (1935).

²⁾ H. Hübner et P. F. Roos (B. 6, 799 (1873)) donnent le p. de f. à 32°.

³⁾ L. Chardonnens, Helv. 12, 649 (1929).

2-Méthyl-3-nitro-5-benzoyl-azobenzène (VII).

On dissout à chaud dans 120 cm³ d'acide acétique glacial 2,5 gr. (0,01 mol) de 4-méthyl-3-amino-5-nitro-benzophénone¹⁾ et 1,1 gr. (0,01 mol) de nitrosobenzène et maintient la solution pendant 8 heures à 75°. Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans un litre d'eau, neutralise le tout par le carbonate de sodium et extrait à l'éther. On lave la solution étherée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, la dessèche sur le chlorure de calcium et évapore le dissolvant. Le résidu est repris par le benzène et la solution chromatographiée sur l'oxyde d'aluminium. Le chromatogramme montre de haut en bas 4 zones: noire, brune, orangée et jaune brun. Cette dernière zone se laisse laver au benzène et fournit 0,85 gr. de produit de condensation fondant à 123°. Le rendement est de 24% de la théorie.

Après une cristallisation dans l'alcool, le produit est pur et fond à 124,5°. Bâtonnets brun orangé, facilement solubles dans l'acétone et le benzène, un peu moins dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool.

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| 0,1244 gr. subst. | ont donné 0,3165 gr. CO ₂ | et 0,0519 gr. H ₂ O |
| 0,1602 gr. subst. | ont donné 18,2 cm ³ N ₂ | (15°, 695 mm) |
| C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N ₃ (345,35) | Calculé C 69,55 | H 4,38 N 12,17% |
| | Trouvé ,, 69,43 | ,, 4,67 ,, 12,31% |

4-Nitro-6-benzoyl-2-phényl-indazole (VIII).

On dissout 0,35 gr. (0,001 mol) du produit précédent dans 100 cm³ d'alcool, ajoute 0,11 gr. de carbonate de sodium anhydre, chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux et y introduit, par petites portions, 0,53 gr. (0,005 mol) de nitrosobenzène. Au bout d'une heure, on laisse refroidir et essore le précipité. Le rendement est de 0,32 gr., soit 93% de la théorie; p. de f. 218°.

Le 4-nitro-6-benzoyl-2-phényl-indazole cristallise dans le benzène en fines aiguilles d'un jaune légèrement verdâtre, fondant à 220°, se dissolvant facilement à chaud dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique glacial, difficilement dans l'alcool.

| | | |
|--|--|--------------------------------|
| 3,615 mgr. subst. | ont donné 9,250 mgr. CO ₂ | et 1,240 mgr. H ₂ O |
| 3,865 mgr. subst. | ont donné 0,435 cm ³ N ₂ | (28°, 731,5 mm) |
| C ₂₀ H ₁₃ O ₃ N ₃ (343,33) | Calculé C 69,96 | H 3,82 N 12,24% |
| | Trouvé ,, 69,83 | ,, 3,84 ,, 12,28% |

2-Méthyl-5,2'-dinitro-azobenzène (IX).

On dissout séparément, en chauffant modérément, dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial 7,6 gr. (0,05 mol) de 2-amino-4-nitro-toluène et 7,6 gr. (0,05 mol) de 2-nitroso-nitrobenzène²⁾, mélange les solutions et chauffe le tout à 80° durant 2½ heures. Le produit qui se dépose par refroidissement est purifié par deux cristallisations dans l'acide acétique glacial. Le rendement est de 9,45 gr., soit 66% de la théorie.

Prismes plats rouge brun, fondant à 171—172°, facilement solubles dans l'acétone, moins dans le benzène, assez difficilement dans l'alcool et l'acide acétique.

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| 0,1320 gr. subst. | ont donné 0,2649 gr. CO ₂ | et 0,0443 gr. H ₂ O |
| 0,1546 gr. subst. | ont donné 28,0 cm ³ N ₂ | (15,5°, 699 mm) |
| C ₁₃ H ₁₀ O ₄ N ₄ (286,24) | Calculé C 54,54 | H 3,52 N 19,57% |
| | Trouvé ,, 54,76 | ,, 3,75 ,, 19,71% |

2-Méthyl-5,3'-dinitro-azobenzène (X).

On dissout à chaud dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial 1,5 gr. de 2-nitroso-4-nitro-toluène³⁾ et 1,5 gr. de m-nitro-aniline et chauffe la solution pendant

¹⁾ W. Blakey et H. A. Scarborough, Soc. **1928**, 2493.

²⁾ E. Bamberger et R. Hübner, B. **36**, 3803 (1903).

³⁾ L. Chardonnens et P. Heinrich, Helv. **23**, 1412 (1940).

5 heures à 80°. Le produit de réaction est recristallisé deux fois dans l'acide acétique glacial. Rendement 2,2 gr., soit 85% de la théorie.

Prismes orangés fondant à 181—182°, facilement solubles dans l'acétone et le benzène, solubles à chaud dans l'alcool et l'acide acétique.

0,1664 gr. subst. ont donné 0,3330 gr. CO₂ et 0,0540 gr. H₂O

0,1100 gr. subst. ont donné 19,7 cm³ N₂ (14°, 702 mm)

C₁₃H₁₀O₄N₄ (286,24) Calculé C 54,54 H 3,52 N 19,57%
 Trouvé ,, 54,61 ,, 3,63 ,, 19,67%

2-Méthyl-5,4'-dinitro-azobenzène (XI).

On chauffe sur le bain-marie pendant 5 heures une solution de 1,5 gr. de 2-nitroso-4-nitro-toluène et de 1,5 gr. de p-nitro-aniline dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial. On obtient, après refroidissement, 1,97 gr. de produit de réaction, ce qui correspond à 76% de la théorie; p. de f. 189°.

On purifie le composé par chromatographie de sa solution benzénique sur l'oxyde d'aluminium. De la zone inférieure du chromatogramme, on tire par lavage au benzène le produit cherché que l'on cristallise encore dans l'acide acétique glacial ou dans l'alcool. Mince bâtonnets rouge grenat fondant à 193°, facilement solubles dans l'acétone et le benzène.

0,0954 gr. subst. ont donné 0,1914 gr. CO₂ et 0,0324 gr. H₂O

0,2327 gr. subst. ont donné 41,4 cm³ N₂ (15°, 698 mm)

C₁₃H₁₀O₄N₄ (286,24) Calculé C 54,54 H 3,52 N 19,57%
 Trouvé ,, 54,75 ,, 3,80 ,, 19,37%

On obtient le même composé en nitrant le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène¹⁾. On introduit 1 gr. de ce dernier produit, finement pulvérisé, dans 50 cm³ d'acide nitrique de D = 1,42. Une fois que tout est dissous, on chauffe la solution pendant un quart d'heure à 90—95°. On verse ensuite dans l'eau glacée, essore le précipité et le cristallise deux fois dans le moins possible d'acide acétique glacial. Le rendement final est de 0,72 gr.; p. de f. 193°. Le p. de f. du mélange ne manifeste aucune dépression.

6-Nitro-2-(2-nitro-phényl)-indazole (XII).

On dissout 2,86 gr. (0,01 mol) de 2-méthyl-5,2'-dinitro-azobenzène (IX) dans 500 cm³ d'alcool, ajoute 1,06 gr. (0,01 mol) de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 8 heures. Durant ce laps de temps, on introduit, en 6 portions, une solution alcoolique concentrée de 4,29 gr. (0,04 mol) de nitrosobenzène. On laisse reposer une nuit et essore le précipité: 1,75 gr.; p. de f. 175°. De l'eau-mère alcoolique on tire encore, par dilution avec de l'eau et addition de sel, 0,75 gr. de produit fondant à 173°.

Les précipités réunis sont dissous dans le benzène et la solution benzénique versée sur une colonne d'oxyde d'aluminium très actif. Du benzène de lavage on tire de l'azoxybenzène, de p. de f. 36°. Le chromatogramme, développé au benzène, montre trois zones: une zone supérieure brune, une zone médiane jaune et une zone inférieure orangée. La dernière contient un peu de l'azoïque de départ. De la zone médiane, on tire par élution à l'acétone un produit jaune qui n'est autre que le dérivé indazolique attendu. On le purifie encore par cristallisation dans l'acide acétique glacial. Le rendement final est de 2,03 gr., soit 71% de la théorie.

Le 6-nitro-2-(2-nitro-phényl)-indazole cristallise en fines aiguilles jaunes fondant à 176°. Le produit se dissout facilement dans l'acétone, un peu moins dans le benzène; dans l'alcool et l'acide acétique glacial il n'est soluble qu'à chaud.

19,20 mgr. subst. ont donné 38,57 mgr. CO₂ et 4,80 mgr. H₂O

10,44 mgr. subst. ont donné 1,84 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C₁₃H₈O₄N₄ (284,23) Calculé C 54,93 H 2,84 N 19,71%
 Trouvé ,, 54,82 ,, 2,80 ,, 19,60%

¹⁾ L. Chardonnes et P. Heinrich, Helv. **23**, 1413 (1940).

6-Nitro-2-(3-nitro-phényl)-indazole (XIII).

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 4 heures le mélange de 1,43 gr. (0,005 mol) de 2-méthyl-5,3'-dinitro-azobenzène (X), 0,53 gr. de carbonate de sodium calciné et 500 cm³ d'alcool. Durant ce laps de temps, on ajoute par petites portions une solution alcoolique de 1,6 gr. (0,015 mol) de nitrosobenzène. On distille ensuite la majeure partie de l'alcool et laisse refroidir. On obtient 1,28 gr. de produit de réaction, de couleur brune, fondant à 197°. Le rendement est de 90% de la théorie.

Après une cristallisation dans la pyridine, le produit est pur et fond, après ramollissement, à 202—203°. Feuilletts bruns brillants, difficilement solubles dans l'acétone, le benzène et l'acide acétique, encore moins dans l'alcool.

18,93 mgr. subst. ont donné 38,29 mgr. CO₂ et 4,85 mgr. H₂O

0,1473 gr. subst. ont donné 26,8 cm³ N₂ (15,5°, 694 mm)

C₁₃H₈O₄N₄ (284,23) Calculé C 54,93 H 2,84 N 19,71%

 Trouvé ,, 55,20 ,, 2,87 ,, 19,66%

6-Nitro-2-(4-nitro-phényl)-indazole (XIV).

On dissout dans 300 cm³ d'alcool bouillant 1,43 gr. (0,005 mol) de 2-méthyl-5,4'-dinitro-azobenzène (XI), ajoute 0,53 gr. de carbonate de sodium calciné et, tout en chauffant le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux, dans l'espace de deux heures, par petites portions, 1,6 gr. de nitrosobenzène. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et essore le produit de réaction: 1,25 gr., soit 88% de la théorie; p. de f. 313°.

Le dérivé indazolique cristallise dans la pyridine en aiguilles jaunes brillantes. Le p. de f. du produit pur est à 315—316°. Le composé ne se dissout que difficilement dans les dissolvants usuels.

18,83 mgr. subst. ont donné 37,84 mgr. CO₂ et 4,92 mgr. H₂O

11,84 mgr. subst. ont donné 2,12 cm³ N₂ (22°, 723 mm)

C₁₃H₈O₄N₄ (284,23) Calculé C 54,93 H 2,84 N 19,71%

 Trouvé ,, 54,84 ,, 2,92 ,, 19,71%

2-Méthyl-5-nitro-4'-oxy-azobenzène (XVa).

On dissout à chaud 7,6 gr. (0,05 mol) de 2-amino-4-nitro-toluène dans un mélange de 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 100 cm³ d'eau, refroidit rapidement tout en agitant, ajoute 80 gr. de glace et diazote à —4° avec une solution de 3,5 gr. de nitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau. On fait couler ensuite la solution claire du sel de diazonium, en agitant vigoureusement, dans une solution refroidie à —2° de 4,7 gr. (0,05 mol) de phénol dans 65 cm³ de soude caustique à 20%. Par acidulation de la solution au moyen d'acide chlorhydrique (1:1), on obtient un précipité jaune brun, que l'on cristallise dans l'acide acétique glacial et dans le benzène. Le rendement final est de 7,1 gr., soit 55% de la théorie.

Feuilletts ou bâtonnets brun orangé, fondant à 217°, facilement solubles dans la plupart des dissolvants usuels.

0,1358 gr. subst. ont donné 20,9 cm³ N₂ (21°, 697 mm)

C₁₃H₁₁O₃N₃ (257,24) Calculé N 16,34; trouvé N 16,39%

2-Méthyl-5-nitro-4'-méthoxy-azobenzène (XVb).

On dissout 5,2 gr. du produit précédent dans 20 cm³ de soude caustique 2 n, dilue avec 40 cm³ d'eau, ajoute goutte à goutte 3 cm³ de sulfate de diméthyle et agite le tout vigoureusement pendant un quart d'heure. Le produit de réaction se précipite peu à peu. Après l'avoir laissé reposer durant quelques heures à la température ordinaire, on l'essore, le sèche, le reprend par le benzène et soumet la solution benzénique à l'analyse chromatographique sur l'oxyde d'aluminium. La zone inférieure du chromatogramme, de couleur orangée, se laisse laver au benzène et fournit 4,0 gr. du dérivé méthylé fondant à 100°. Le rendement est de 73% de la théorie.

On purifie le produit en le cristallisant encore dans le méthanol. Longs bâtonnets orangés, fondant à 102°, facilement solubles dans l'acétone, l'alcool et l'acide acétique.

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| 0,1886 gr. subst. | ont donné 0,4266 gr. CO ₂ | et 0,0789 gr. H ₂ O |
| 0,1148 gr. subst. | ont donné 16,7 cm ³ N ₂ | (19°, 698,5 mm) |
| C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N ₃ (271,27) | Calculé C 61,98 | H 4,83 N 15,49% |
| | Trouvé ,, 61,73 | ,, 4,68 ,, 15,63% |

2-Méthyl-5-nitro-4'-éthoxy-azobenzène (XVc).

On dissout 2,57 gr. (0,01 mol) de 2-méthyl-5-nitro-4'-oxy-azobenzène dans 10 cm³ de soude caustique 2 n, ajoute par petites portions 3 cm³ de sulfate de diéthyle et agite le tout, à la température ordinaire, pendant 5 jours. Le précipité est essoré, lavé à l'eau, séché et cristallisé dans l'alcool: 2,33 gr., soit 81% de la théorie; p. de f. 92°.

Après traitement chromatographique comme dans le cas du dérivé méthylé ci-dessus et recristallisation dans l'alcool, le 2-méthyl-5-nitro-4'-éthoxy-azobenzène se présente en aiguilles orangées fondant à 95°.

| | | |
|--|---|-------------------------------|
| 20,60 mgr. subst. | ont donné 47,57 mgr. CO ₂ | et 9,30 mgr. H ₂ O |
| 14,84 mgr. subst. | ont donné 1,98 cm ³ N ₂ | (23°, 721 mm) |
| C ₁₅ H ₁₅ O ₃ N ₃ (285,30) | Calculé C 63,15 | H 5,30 N 14,73% |
| | Trouvé ,, 63,02 | ,, 5,05 ,, 14,60% |

6-Nitro-2-(4-méthoxy-phényl)-indazole (XVIa).

On dissout 0,54 gr. (0,002 mol) de 2-méthyl-5-nitro-4'-méthoxy-azobenzène dans 25 cm³ d'alcool, ajoute 0,22 gr. de carbonate de sodium et, tout en chauffant à l'ébullition au réfrigérant à reflux durant 48 heures, 0,66 gr. (0,006 mol) de nitrosobenzène en six portions. On distille ensuite les deux tiers de l'alcool, verse la solution alcoolique restante dans l'eau et extrait le tout à l'éther. La solution étherée, dûment lavée et séchée, abandonne par évaporation 0,4 gr. d'un produit jaunâtre encore impur. On opère une première purification en le traitant par l'éther de pétrole qui ne dissout pas le produit de réaction mais bien l'azoïque de départ. On n'obtient cependant un produit parfaitement pur que par traitement chromatographique de la solution benzénique sur l'oxyde d'aluminium. La zone inférieure du chromatogramme fournit 0,23 gr. de dérivé indazolique, cristallisant dans le benzène en fines et longues aiguilles jaunes. Le rendement est de 43% de la théorie.

Le 6-nitro-2-(4-méthoxy-phényl)-indazole fond à 152°; il est facilement soluble à froid dans l'acétone, l'éther et l'acide acétique glacial, ainsi qu'à chaud dans l'alcool. Il se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique concentré à froid; par addition d'eau à la solution chlorhydrique, il se précipite inchangé.

| | | |
|--|---|-------------------------------|
| 20,10 mgr. subst. | ont donné 46,11 mgr. CO ₂ | et 7,74 mgr. H ₂ O |
| 12,76 mgr. subst. | ont donné 1,88 cm ³ N ₂ | (21°, 722 mm) |
| C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N ₃ (269,25) | Calculé C 62,45 | H 4,12 N 15,61% |
| | Trouvé ,, 62,60 | ,, 4,31 ,, 16,25% |

6-Nitro-2-(4-éthoxy-phényl)-indazole (XVIb).

On chauffe pendant 30 heures sur le bain-marie au réfrigérant à reflux le mélange de 0,57 gr. (0,002 mol) de 2-méthyl-5-nitro-4'-éthoxy-azobenzène, 0,22 gr. de carbonate de sodium calciné, 35 cm³ d'alcool et 0,33 gr. (0,003 mol) de nitrosobenzène que l'on ajoute en cinq portions. On évapore ensuite à siccité, reprend le résidu par le benzène et soumet la solution benzénique à l'analyse chromatographique sur l'oxyde d'aluminium. Le chromatogramme se compose de trois zones: une zone supérieure étroite brun rouge, une zone médiane assez étendue de couleur jaune à jaune verdâtre et une large zone inférieure orangée. De cette dernière on récupère 0,4 gr. de produit de départ; la zone médiane, éluee à l'acétone, fournit 0,06 gr. de dérivé indazolique fondant à 148°. Compte tenu du produit de départ récupéré, le rendement est de 35% de la théorie. Une prolongation de la durée de la réaction jusqu'à 60 heures, de même que l'emploi d'une quantité double, voire triple, de nitrosobenzène, n'améliorent pas le résultat.

Le produit est finalement purifié par deux cristallisations dans l'alcool. Belles et longues aiguilles jaunes fondant à 150,5°. Dans l'acide chlorhydrique concentré à froid, le composé se dissout avec assez de peine; l'eau le reprécipite inchangé.

19,89 mgr. subst. ont donné 46,67 mgr. CO₂ et 8,28 mgr. H₂O

15,15 mgr. subst. ont donné 2,03 cm³ N₂ (22°, 719 mm)

C₁₅H₁₃O₃N₃ (283,28) Calculé C 63,59 H 4,63 N 14,83%

Trouvé „ 64,03 „ 4,66 „ 14,67%

2-Méthyl-5-nitro-4'-diméthylamino-azobenzène (XVd).

A la solution chlorhydrique diazotée de 15,2 gr. (0,1 mol) de 2-amino-4-nitro-toluène, on ajoute à froid une solution de 12,1 gr. de diméthylaniline dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 10%. On laisse reposer une heure, ajoute, par petites portions, 100 gr. d'acétate de sodium cristallisé, puis, deux heures plus tard, neutralise complètement par adjonction de carbonate de sodium. Le précipité, lavé à l'eau et séché, est finalement cristallisé dans le benzène, l'acide acétique glacial et l'acétone. Rendement: 17 gr.

Beaux bâtonnets brillants de couleur rouge, fondant à 173°, très peu solubles dans l'alcool.

0,2326 gr. subst. ont donné 42,4 cm³ N₂ (20°, 702 mm)

C₁₅H₁₆O₂N₄ (284,31) Calculé N 19,71; trouvé N 19,62%

Si l'on chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 32 heures la solution de 2,84 gr. (0,01 mol) de ce produit dans 1500 cm³ d'alcool en présence de 1,1 gr. de carbonate de sodium anhydre et de 6,6 gr. (0,06 mol) de nitrosobenzène ajoutés en 10 portions, on obtient, après refroidissement, 2,1 gr. de l'azoïque de départ. Des eaux-mères on tire, par concentration, encore 0,25 gr. de ce même produit, puis, par extraction au benzène et chromatographie sur l'oxyde d'aluminium, 5 gr. d'azoxybenzène fondant à 35° et quelques mgr. d'un produit cristallisant dans l'acide acétique glacial en prismes irréguliers orangés fondant à 198—200° (non corr.). Il se peut que ce soit là le dérivé indazolique que l'on pouvait attendre; la minime quantité obtenue n'a permis ni purification plus poussée ni analyse.

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

106. Beitrag zur Emissionsspektralanalyse von Molekeldämpfen

von M. Handelsmann.

(10. V. 46.)

1. Ziel und Methode der Untersuchung.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt den Zweck, zu prüfen, ob und inwieweit sich Molekeln auf Grund geeigneter Emissionsbandenspektren quantitativ nachweisen lassen. Es soll versucht werden, auf diesem Wege eine untere Grenze für die Nachweisbarkeit bestimmter Molekeln anzugeben. Zu diesem Zweck eignet sich naturgemäss vor allem eine elektrische Entladung im Geisslerrohr, da hier die Möglichkeit besteht, die minimalen