

LES SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPOSÉS AZOÏQUES MIXTES ET CEUX DE LEURS ISOMÈRES.⁽¹⁾

Par Taku UÉMURA et Yasuo INAMURA.

Reçu le 9 février 1935. Publié le 28 mai 1935.

Un des auteurs du présent travail a déjà étudié⁽²⁾ une quarantaine de composés oxyazoïques au moyen de leurs spectres d'absorption et a discuté leurs constitution chimiques en leur appliquant les courbes Hartley et Baly. Il y a encore ajouté des recherches plus détaillées⁽³⁾ sur leur absorption ultra-violette en vue de déterminer leur structure moléculaire en solution aqueuse, en faisant varier leur concentration des ions d'hydrogène d'un certain nombre de ces composés.

Le mémoire actuel a une certaine relation avec nos recherches antérieures. On a pris la photographie des spectres d'absorption en se servant du spectrographe en quartz de l'Anglais Adam Hilger et étudié les bandes d'absorption dans les photographies prises. Nous avons, cependant, préparé des échantillons des substances azoïques mixtes (gemischte Azokörper⁽⁴⁾) et leurs isomères, afin d'observer les relations qui peuvent exister entre les chromophores contenus dans ces matières colorantes azoïques et leurs spectres d'absorption.

Procédé expérimental et préparation des corps étudiés. Le spectre d'absorption présenté dans le mémoire actuel a été pris par la méthode appliquée pour la première fois par Hartley et Baly (courbes Hartley-Baly), c'est-à-dire les logarithmes des épaisseurs des solutions liquides correspondant à la concentration de 1/10000 mol en axe des ordonnées dans les courbes, et la réciproque d'une longueur d'onde (la fréquence) en abscisse. Les photographies ont été prises sur une plaque orthochromique "Tôyô" (marque japonaise) par le spectrographe anglais ci-dessus décrit. La source lumineuse a été fournie par le courant continu (4 à 5 ampères à 100 volts) d'un arc métallique en fer. On a compté 15 secondes en moyenne comme temps de pose photographique et pris

(1) Traduit de la publication originale publiée dans le Bulletin de Faculté des Arts et Métiers de Tokyo (Tokyo Kogyô-Daigaku Gakuhô), **3** (1934), 467. Exposé fait lors de la Séance de la Société chimique du Japon, le 14 juillet 1934.

(2) Ce bulletin, **1** (1926), 290; **2** (1927), 10, 48, 229, 249; **3** (1928), 105.

(3) Arch. phys. biol., **9** (1931), 29; J. Chem. Soc. Japan, **54** (1933), 265.

(4) Radical azoïque lié d'une part par un aryle, et de l'autre par un alcoyle.

l'alcool absolu comme dissolvant des corps étudiés. Les solutions alcooliques ont été obtenues en dissolvant l'échantillon purifié en fiole graduée. On en a préparé plusieurs espèces de concentrations des solutions: 1/10, 1/100 ou 1/10000 mol pour les utiliser convenablement.

On a préparé les 21 corps suivants par synthèse chimique, excepté l'azobenzène et la diphénylamine qui ont été obtenus l'un et l'autre dans le commerce.

(1) *Azobenzène*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. L'échantillon d'azobenzène utilisé par nous est produit par la compagnie Kahlbaum (marque allemande). C'est un cristal jaune-orange qui fond à 68°C.

(2) *Phénylazométhane*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH_3$. Le phénylazométhane qui a été préparé par Baly et Tuck⁽⁵⁾ en faisant réagir la phénylhydrazine sur le formaldéhyde qui a été déjà examiné par Stobbe et Nowak⁽⁶⁾, et ils le signalaient comme un produit impur. Nous avons donc adopté la méthode proposée par Tafel⁽⁷⁾, c'est-à-dire méthyliser, saponifier la dibenzoyl-phénylhydrazine et l'oxyder par l'action de l'oxyde de mercure. Le composé ainsi obtenu est un corps jaune et huileux qui a une odeur spéciale et bout entre 52 et 54°C. sous 11 mm. de basse pression.

(3) *Phénylazoéthane*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_2H_5$. Ce corps synthétiquement formé d'après la méthode proposée par Fischer⁽⁸⁾ est jaune et huileux avec une odeur caractéristique. Nous l'avons purifié par la distillation à vide deux fois répétée. Le composé ainsi obtenu bout entre 62 et 65°C. sous une pression de 10 à 12 mm.

(4) *Phénylazopropane*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_3H_7$. Suivant le procédé employé par Fischer⁽⁹⁾ pour opérer la synthèse du phénylazoéthane et du phénylazopropène, on a fait réagir la phénylhydrazine en présence de l'éther sur le bromure de propyle pendant 30 heures, à la température ordinaire, et le résultat n'a pas été défavorable. On a dosé 15 g. de phénylhydrazine pour y ajouter 30 c.c. d'éther, et on a laissé reposer le mélange pendant 30 heures après l'avoir fait réagir sur 7 g. de bromure de propyle à la température ordinaire. Nous filtrons la phénylhydrazine ainsi précipitée et obtenons un sel incolore, puis nous faisons évaporer l'éther qui se trouve dans le filter, et nous éliminons la phénylhydrazine non réagie comme le hydrochlorate par le moyen de l'acide hydrochlorique concentré, puis nous neutralisons l'eau mère par la soude caustique pour

(5) E. C. C. Baly et W. B. Tuck, *J. Chem. Soc.*, **89** (1906), 986.

(6) H. Stobbe et R. Nowak, *Ber.*, **47** (1914), 578.

(7) J. Tafel, *Ber.*, **18** (1885), 1742.

(8) E. Fischer, *Ber.*, **29** (1896), 793.

(9) E. Fischer et O. Knoevenagel, *Ann.*, **239** (1887), 203.

obtenir le produit huileux jaune-brun dans l'éther. Cette solution éthérique est oxydée par l'action de l'oxyde de mercure et séchée par le carbonate de potasse. Nous procérons alors à une distillation à vide et nous obtenons une substance huileuse jaune qui bout à 85°C. sous une pression de 20 mm. Son rendement est de 0.5 g., et l'analyse chimique montre 0.513 c.c. (23°C., 760 mm.) d'azote de 3.074 mg. de l'échantillon; cela correspond à 19.03%, tandis que la valeur calculée est de 18.92%.

(5) *Phénylazobutane*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_4H_9$. Nous avons synthétisé ce corps par une méthode semblable à celle qui a été appliquée au composé précédent.

Ayant pris 50 g. de phénylhydrazine, nous y ajoutons 100 c.c. d'éther et 25 g. de bromure de butyle. Nous laissons reposer le mélange pendant 30 heures à la température ordinaire, puis nous filtrons le sel incolore de phénylhydrazine ainsi cristallisé et après, nous éliminons la phénylhydrazine non attaquée par l'action de l'acide chlorhydrique concentré; nous neutralisons la solution éthérique au moyen de l'oxyde de mercure, nous séchons le tout avec le carbonate de potasse et distillons à vide pour obtenir un produit huileux, d'un jaune citron. Son rendement est de 1.1 g. et son point d'ébullition indique 90°C. sous pression réduite (19 mm.). L'analyse chimique révèle la présence de 0.677 c.c. (24°C., 757 mm.) d'azote sur 4.402 mg. de substance; cela correspond à 17.42%, tandis que la valeur calculée est de 17.28%.

(6) *Phénylazophénylméthane*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nous avons préparé ce corps suivant les indications fournies par Thiele⁽¹⁰⁾ et le produit jaune et huileux a une odeur caractéristique.

(7) *ω-Azotoluène*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. La benzalazine est réduite par l'amalgame de sodium en solution alcoolique,⁽¹¹⁾ et, d'après la méthode de Thiele,⁽¹²⁾ en l'oxydant avec l'eau oxygénée, on peut obtenir l'*ω*-azotoluène, cristal incolore, ayant son point de fusion à 31.5°C.

(8) *Formaldéhydophénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH_2$. Ce composé a été synthétiquement obtenu, d'après les indications de Walker,⁽¹³⁾ en présence de l'acide acétique. Lorsque deux mols de phénylhydrazine réagissent sur la solution aqueuse d'une mol d'aldéhyde formique, on obtient, mais non sans peine, un corps ayant son point de fusion à 155°C. Nous avons cependant réussi à stabiliser le corps au point de fusion ci-dessus nommé après les trois essais d'expériences, et le produit a été

(10) J. Thiele, *Ann.*, **376** (1910), 267.

(11) Th. Curtius, *J. prakt. Chem.*, **62** (1900), 90.

(12) J. Thiele, *Ann.*, **376** (1910), 265.

(13) J. W. Walker, *J. Chem. Soc.*, **69** (1896), 1282.

recristallisé dans le benzène. Comme ce composé est peu soluble dans l'alcool, sa photographie d'absorption n'a été prise qu'en utilisant sa solution à 1/10000 mol. Nous avons mis le reste du corps étudié dans le dessicateur pendant deux ou trois jours et avons observé qu'une transformation s'opérait dans cette substance et que son point de fusion s'élevait à 183°C. Nous avons encore des doutes sur l'existence de ce corps à l'état pur, non polymérisé, même du point de vue du spectre d'absorption.

(9) *Acétaldéhydophénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$. La substance obtenue d'après le procédé de Lockemann et de Liesche⁽¹⁴⁾ se liquéfie entre 98 et 101°C. C'est un cristal incolore qui correspond au type *a* nommé par Fischer⁽¹⁵⁾.

(10) *Propylaldéhydophénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_2H_5$. D'après la méthode de préparation employée par Fischer,⁽¹⁶⁾ on a fait réagir dans l'éther la phénylhydrazine sur l'aldéhyde propylique en quantités égales, on a éliminé l'eau qui s'est produite, on a desséché le corps par le carbonate de potasse et on l'a distillé sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu qui bout à 135°C. sous la pression 18 mm. a une apparence huileuse.

(11) *Butylaldéhydophénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_3H_7$. Ce corps a été préparé d'après la même méthode que les composés précédents, et suivant les indications données par Brunner;⁽¹⁷⁾ c'est-à-dire qu'on fait réagir, en présence de l'éther, la phénylhydrazine sur l'aldéhyde normal-butylque prises l'une et l'autre en quantités égales, puis on en élimine l'eau et on dessèche au moyen du carbonate de potasse, puis on distille sous pression réduite. Le produit huileux ainsi obtenu a son point d'ébullition entre 141 et 143°C. sous 15 mm. de pression réduite, exposé à la lumière solaire, il devient jaunâtre.

(12) *Propanonephénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. Appliquant la méthode indiquée par Fischer,⁽¹⁸⁾ nous ajoutons de la phénylhydrazone à l'excès d'acétone, nous éliminons l'eau qui s'est produite, puis nous desséchons au moyen du carbonate de potasse. Le corps obtenu par distillation sous pression réduite est une substance incolore et huileuse qui a son point d'ébullition à 135°C., sous 27 mm. de pression et qui devient jaune sous l'action de la lumière solaire.

(13) *Butanonephénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. Ce corps s'obtient par la méthode de préparation proposée par Arbusow et

(14) G. Lockemann et O. Liesche, *Ann.*, **342** (1905), 14.

(15) E. Fischer, *Ber.*, **29** (1896), 795.

(16) E. Fischer, *Ann.*, **236** (1886), 137.

(17) K. Brunner, *Monatsh.*, **16** (1895), 184.

(18) E. Fischer, *Ann.*, **236** (1886), 126.

Tichwinsky,⁽¹⁹⁾ mais il peut se former également en partant de la phénylhydrazine et de la méthyléthylcétone, qui entrent en quantités égales, et sont traités dans l'éther. On élimine l'eau qui s'est produite, on dessèche avec le carbonate de potasse et on fait la distillation sous pression réduite. Le composé ainsi obtenu est huileux et incolore, il bout à 140°C., sous 15 mm. de pression et devient jaunâtre sous l'action de lumière.

(14) *Benzaldéhydophénylhydrazone*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. La préparation de ce corps a été faite d'après les indications de Biltz,⁽²⁰⁾ et le produit ainsi obtenu, le soi-disant type *a* de Biltz, se présente sous l'aspect d'un cristal incolore ayant son point de fusion à 155°C. Il devient jaune sous l'action de la lumière.

(15) *Benzalbenzylhydrazone*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Ce corps fut confondu d'abord par Curtius et Quedenfeldt⁽²¹⁾ avec la benzylhydrazine symétrique. Nous l'avons cependant préparé suivant les procédés indiqués par Curtius⁽²²⁾, en employant la benzalazine réduite par l'amalgame de sodium. Le produit obtenu est un cristal incolore, qui a son point de fusion à 65°C.

(16) *Diazoaminobenzène*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Ce composé se forme d'après la méthode indiquée par Griess.⁽²³⁾ Le corps ainsi obtenu est un cristal jaune qui a son point de fusion à 96°C.

(17) *Diméthyldiphényltétrazone*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Suivant la méthode de synthèse de la diéthyldiphényltétrazone indiquée par Fischer,⁽²⁴⁾ une légère quantité de phénylhydrazone réagissant sur l'iode de méthyle donne un cristal incolore qui a son point de fusion à 137°C.

(18) *Hydrazobenzène*, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. Ce corps s'obtient, d'après les indications de l'ouvrage écrit par Vanino,⁽²⁵⁾ par la réduction basique de l'azobenzène en solution alcoolique sous l'action du zinc.

(19) *Diphénylamine*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_5$. Le produit chimique fabriqué par Kahlbaum (marque allemande) est un cristal incolore qui a son point de fusion à 54°C.

(20) *Benzalazine*, $C_6H_5\cdot CH:N:N:CH\cdot C_6H_5$. D'après la méthode indiquée par Curtius et Jay,⁽²⁶⁾ par l'action d'aldéhyde benzoïque sur la

(19) A. E. Arbusow et W. M. Tichwinsky, *Ber.*, **43** (1910), 2301.

(20) H. Biltz, *Ann.*, **305** (1899), 170.

(21) Th. Curtius et E. Quedenfeldt, *J. prakt. Chem.*, **58** (1898), 374.

(22) Th. Curtius, *J. prakt. Chem.*, **62** (1900), 90.

(23) P. Griess, *Ann.*, **121** (1862), 257.

(24) E. Fischer, *Ann.*, **190** (1877), 169; *Ber.*, **29** (1896), 793.

(25) L. Vanino, "Präparative Chemie", II (1923), 505.

(26) Th. Curtius et R. Jay, *J. prakt. Chem.*, **39** (1889), 27.

solution de hydrazine, on a un produit insoluble dans l'eau. Ce qu'on obtient par recristallisation dans l'alcool est un cristal jaune présentant la forme d'aiguilles et qui fond à 93°C.

(21) *Benzalaniline*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. Suivant les indications fournies par l'ouvrage écrit par Vanino,⁽²⁷⁾ ce corps se recristallise dans l'alcool et donne un cristal jaunâtre qui a son point de fusion entre 53 et 54°C.

Spectres d'absorption. (1) *Azobenzène*, (2) *Phénylazométhane*, et *Azométhane*. Il semblerait que, dans les spectres d'absorption de ces trois composés (fig. 1) l'absorption des rayons lumineux par le radical azoïque $-N=N-$ dépende grandement de la double liaison conjuguée qu'il a avec le noyau benzénique. C'est pourquoi, en substituant le radical alcoylé à un radical d'aryle, soit $R-N=N-R$, $Ar-N=N-R$ et $Ar-N=N-Ar$ (Ar : un aryle, R : un alcoyle) les bandes d'absorption varient régulièrement trahissant des influences bathochromiques et hyperchromiques. La fréquence indiquée par la centre de la bande d'absorption se porte vers une longueur d'onde plus élevée, en substituant un méthyle à un phényle (à peu près une différence de 300 dans la fréquence par chaque substitution).

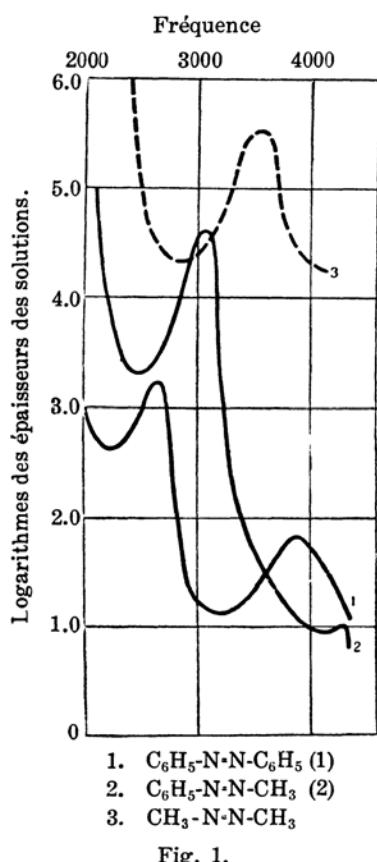


Fig. 1.

Quant au spectre d'absorption donné par l'azométhane, nous avons pris la courbe (ligne pointillée dans la figure 1) indiquée par Hantzsch et Lifschitz,⁽²⁸⁾ pour faire une comparaison avec deux autres corps: azobenzène et phénylazométhane.

(2) *Phénylazométhane*, (3) *Phénylazoéthane*, (4) *Phénylazopropane*, et (5) *Phénylazobutane*. La figure 2 rend compte de la comparaison entre les spectres d'absorption obtenus par les quatre composés azoïques mixtes en prolongeant l'union chaînée contenue

(27) L. Vanino, "Präparative Chemie", II (1923), 468.

(28) A. Hantzsch et J. Lifschitz, *Ber.*, 45 (1912), 3011.

dans les corps étudiés. Nous avons ajouté deux nouveaux corps, le phénylazopropane et le phénylazobutane, qu'on n'a pas trouvés dans les comptes rendus de chimie.

La position du centre des spectres d'absorption est presque la même dans les quatre composés indiqués, et cela nous montre que la longueur du radical alcoylé est presque indépendante de l'absorption lumineuse et que le radical azoïque uni par le noyau benzénique (-N=N-) représente la cause principale de l'absorption lumineuse.

Baly et Tuck⁽²⁹⁾ ont les premiers exposé le résultat des spectres d'absorption du phénylazométhane, mais leurs résultats ne sont pas d'accord avec les nôtres. Puis, Hantzsch et Lifchitz,⁽³⁰⁾ Stobbe et Nowak⁽³¹⁾ ont observé l'absorption du phénylazométhane, et ils ont admis que le phénylazométhane est obtenu d'après la méthode indiquée par Baly et Tuck, et que leur phénylazoéthane a les mêmes spectres d'absorption. Le phénylazométhane préparé par le moyen indiqué par Tafel⁽⁷⁾ présente aussi les mêmes courbes d'absorption que le phénylazoéthane. D'après ces résultats, nous constatons que l'échantillon préparé par Baly et Tuck n'était pas pur. Quant à la bande d'absorption, nos résultats présentent un caractère plus hyperchromique que ceux obtenus par Stobbe et Nowak. Le corps utilisé par nous est, semble-t-il, plus pur et son point d'ébullition plus stabilisé.

(1) *Azobenzène*, (6) *Phénylazophénylméthane*, et (7) *ω -Azotoluène*. Les deux composés dans lesquels l'hydrogène contenu dans le méthyle des deux corps déjà montrés dans la figure 1 est remplacé par les radicaux du phényle, ont été préparés pour être comparés avec l'azobenzène. La figure 3 représente donc la comparaison de l'azobenzène avec ces deux corps qui n'ont pas de liaison conjuguée entre le noyau benzénique et le radical azoïque. En comparant la figure 3 avec la figure 1, on note que les

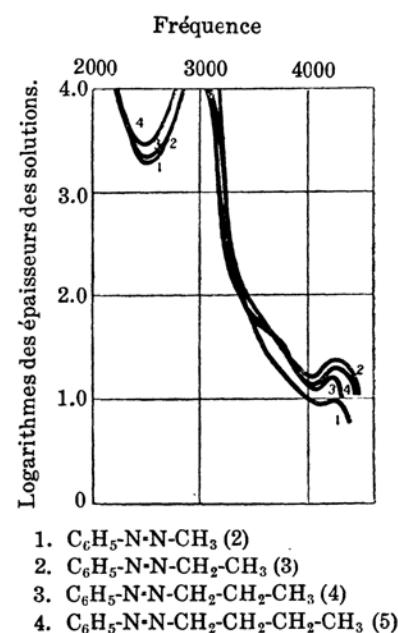


Fig. 2.

(29) E. C. C. Baly et W. B. Tuck, *J. Chem. Soc.*, **89** (1906), 982.

(30) A. Hantzsch et J. Lifschitz, *Ber.*, **45** (1912), 3011.

(31) H. Stobbe et R. Nowak, *Ber.*, **46** (1913), 2887; **47** (1914), 578.

deux corps de la figure 3 contiennent le radical azoïque qui est plutôt facile à transformer en type "hydrazone" plus stable qu'en type azoïque; ils ne montrent pas nettement l'absorption du radical azoïque, mais ils sont plus hypsochromiques et hypochromiques que l'azobenzène. Ceci nous explique l'influence plus ou moins grande que produit la rupture des liaisons conjuguées entre le radical azoïque et le noyau benzénique. La différence qui existe entre les colorations présentées par ces trois corps, cristal jaune-orange dans l'azobenzène, jaune et huileux dans le phénylazo-phénylméthane, cristal incolore dans l' ω -azotoluène, est d'accord avec la

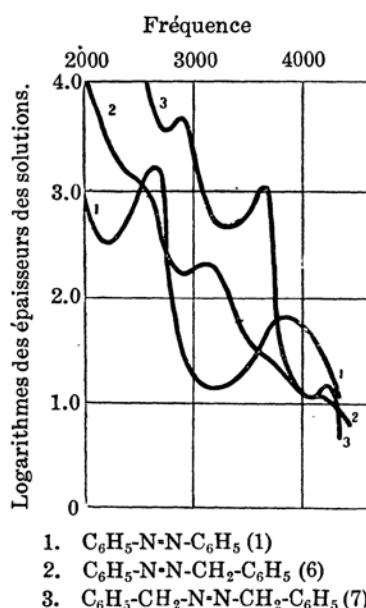


Fig. 3.

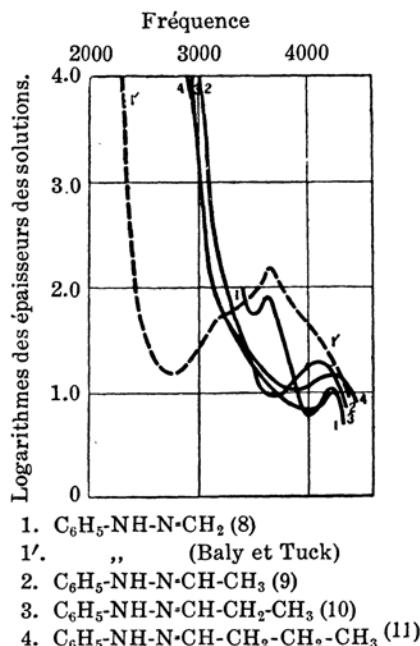


Fig. 4.

variation de la courbe d'absorption comme le montre la figure 3. La série de trois composés déjà indiqués dans la figure 1 n'est pas suffisante pour expliquer la liaison conjuguée. Les variations de la courbe d'absorption présentées par la figure 1 risqueraient d'être attribuées aux différences qui existent entre le méthyle et le phényle. L'apparition d'une influence hypsochromique que l'on remarque dans la figure 3 pourra, cependant, en définitive provenir des relations conjuguées de liaison double, union directe du phényle avec le radical azoïque.

(8) *Formaldéhydephénylhydrazone*, (9) *Acétaldéhydephénylhydrazone*, (10) *Propylaldéhydephénylhydrazone*, et (11) *Butylaldéhydephénylhydrazone*. La figure 4 présente des courbes d'absorption du type

"*hydrazone*" des corps montrés dans la figure 2. Il existe déjà un certain nombre de publications concernant le spectre d'absorption observé dans l'isomérie, "azo" et "*hydrazone*", mais le présent mémoire représente un spectre mesuré dans des conditions identiques, et il nous amène à admettre la différence nette qui existe entre le type "azo" et le type "*hydrazone*" contenus dans les composés azoïques mixtes.

Les trois courbes 2,3 et 4 données dans la figure 4 approximativement d'accord entre elles. La position du centre de leur bande d'absorption se trouve entre 3700 et 4000 de la fréquence. Tous ces corps qui contiennent le radical $-N=CH-$ ne présentent pas d'absorption sélective dans une région visible comme l'on peut l'observer dans la figure 6. La cause en est probablement dans ce fait que le chromophore faible $-N=CH-$ n'est pas directement joint au noyau benzénique.

Comme nous l'avons déjà dit, notre formaldéhydephénylhydrazone préparée d'après la méthode donnée par Walker a son point de fusion à 155°C., ce que Richter et Anschütz n'ont pas admis dans leur ouvrage⁽³²⁾ où ils ont indiqué un polymère $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$ (triméthylénephénylhydrazine) dont le point de fusion est à 183°C. Nous avons pu, par cette mesure, contrôler les dires de Richter et Anschütz qui soutenaient la non-existence de la formaldéhydephénylhydrazone et nous avons pu comprendre la différence remarquable qui existe la courbe 1 et les autres, dans la figure 4. La courbe d'absorption 1 donnée par Baly et Tuck⁽²⁹⁾ a été étudiée par ceux-ci comme la résultante d'un mélange d'un polymère ci-dessus indiqué avec un autre corps. Nous concevons des doutes sur la différence qui existe entre les courbes 1 et 1' et l'accord global, entre la courbe 1' et celle que présente la benzaldéhydephénylhydrazone dans la figure 6.

Notre courbe d'acétaldéhydephénylhydrazone est à peu près d'accord avec celles qu'ont données par Baly et Tuck,⁽²⁹⁾ Stobbe et Nowak⁽³¹⁾ et Stevens et Ward;⁽³³⁾ d'autre part notre courbe d'absorption observée par la propylaldéhydephénylhydrazone n'est pas très différente de celle qui est représentée dans le mémoire de Baly et Tuck.⁽²⁹⁾

On peut, dans les figures 2 et 4, admettre semble-t-il la différence observée dans les spectres d'absorption des deux types "azo" et "*hydrazone*". Nous l'étudierons plus minutieusement et nous la discuterons dans d'autres circonstances.

(32) Richter-Anschütz, "Chemie d. Kohlenstoffverbindungen", I (12^e édit., 1928), 276.

(33) H. R. Stevens et F. W. Ward, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 1328.

(10) *Propylaldéhydophénylhydrazone*, (11) *Butylaldéhydophénylhydrazone*, (12) *Propanonephénylhydrazone*, et (13) *Butanonephénylhydrazone*. La figure 5 nous montre la comparaison entre la phénylhydrazone jointe au radical alcoylé sans chaîne normale et celle qui est unie par l'alcoyle contenu une chaîne normale et qui a le même nombre d'atomes de carbone. Tous les quatre corps représentés dans la figure 5 sont du type "hydrazone" et se ressemblent à peu près d'après les formes de leurs courbes d'absorption. La petite différence observée dans la fréquence du centre de la bande d'absorption décèle des radicaux isopropyle et isobutyle, c'est-à-dire cétonehydrazones. Ceux-ci, à la fin de l'absorption, ont des longueurs d'onde plus courtes que celles présentées par les aldéhydophénylhydrazones.

Baly et Tuck⁽²⁹⁾ ont déjà déterminé la courbe de la propanonephénylhydrazone laquelle est presque semblable à la nôtre.

(6) *Phénylazophénylméthane*, (7) *ω-Azotoluène*, (14) *Benzaldéhydophénylhydrazone*, et (15) *Benzalbenzylhydrazone*. Nous avons pris la benzaldéhydophénylhydrazone et la benzalbenzylhydrazone qui correspondent respectivement aux isomères déjà étudiés, phénylazophénylméthane et *ω*-azotoluène, pour comparer les courbes de deux types "azo" et "hydrazone".

En comparant deux par deux les courbes 1 et 3, 2 et 4 de la figure 6, nous voyons que, dans les courbes 3 et 4, la bande d'absorption caractéristique donnée par "azo" se rapproche du type "hydrazone".

La courbe donnée par la benzaldéhydophénylhydrazone peut se retrouver dans les mémoires déjà publiés par Baly et Tuck⁽²⁹⁾ ou par Stobbe et Nowak⁽³⁴⁾ où elle n'est guère différente de la nôtre. Stevens et Ward⁽³³⁾ l'ont quantitativement étudiée.

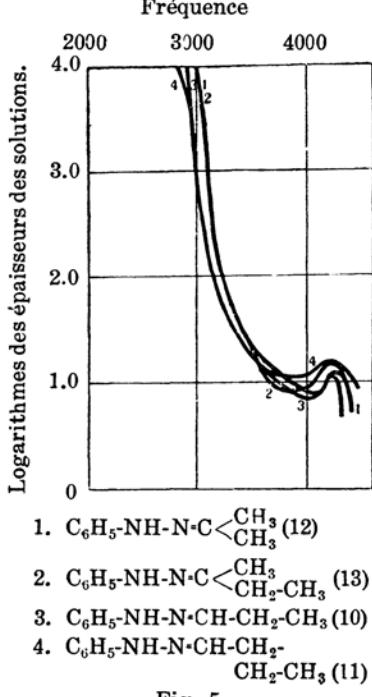


Fig. 5.

(34) H. Stobbe et R. Nowak, *Ber.*, **46** (1913), 2888.

(1) *Azobenzène*, (16) *Diazoaminobenzène*, et (17) *Diméthyldiphényltétrazone*. Ley a fait remarquer les variations de couleur; orange, jaune et incolore, présentée par les trois composés, azobenzène, diazoaminobenzène et diphényletétrazone. A propos de cette série de corps, il a écrit, dans le "Handbuch d. Physik",⁽³⁵⁾ sur la diminution graduelle du pouvoir absorbant que présente le chromophore azoïque, quand il combine avec un radical azoté comme NH.

Puisque la diphényletétrazone, troisième composé, prise par Ley n'est pas encore connue, nous avons préparé la diméthyldiphényletétrazone,

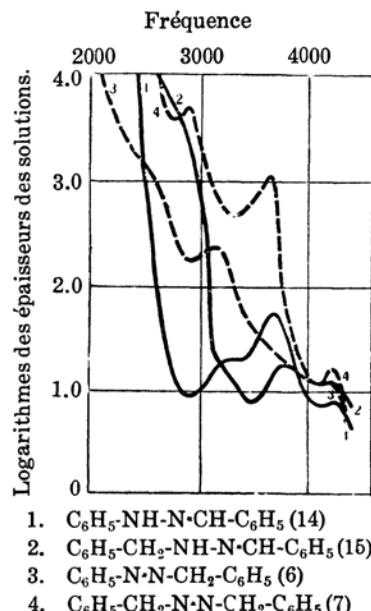


Fig. 6.

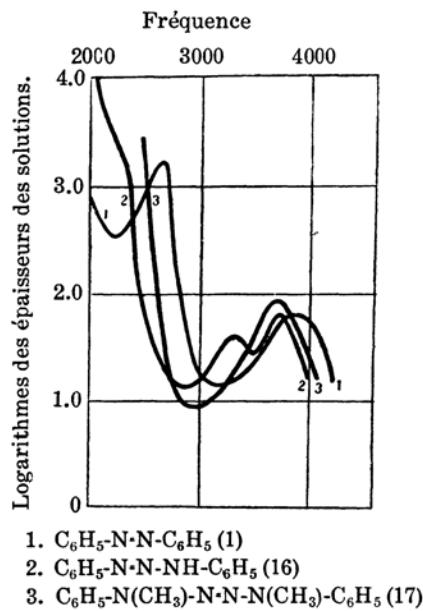


Fig. 7.

cristal incolore, d'après les indications données par Fischer,⁽²³⁾ pour comparer son spectre d'absorption avec celui de l'azobenzène et du diazoaminobenzène.

Comme nous pouvons l'observer dans la figure 7, à la fin de l'absorption, la région visible se transforme graduellement en une longueur d'onde plus petite en s'éloignant de la liaison conjuguée du radical azoïque avec le noyau benzénique. Cette variation des courbes, dans la figure 7, est en accord avec les changements que subissent les couleurs des corps ci-dessus nommés. Le centre d'absorption sélective ultra-violette donnée par le diazoaminobenzène et la diméthyldiphényletétrazone présente un carac-

(35) "Handbuch der Physik", XXI, "Licht u. Materie", (1929), 128.

tère plus bathochromique que l'azobenzène et cela nous semble se baser sur l'absorption du radical NH lui-même.

Nous notons, dans la figure 7, le pouvoir absorbant remarquable montré par la liaison conjuguée du radical azoïque avec le noyau benzénique, mais nous le voyons plus facilement, dans la figure 3, sans l'insertion du radical NH qui a une absorption ultra-violette. Notre étude actuelle a plutôt donné une explication spectrochimique de l'opinion émise par Ley et a rendu plus évidente la conclusion concernant la comparaison des courbes d'absorption que représente la figure 3.

(1) *Azobenzène*, (18) *Hydrazobenzène*, et (19) *Diphénylamine*. Pour préciser l'absorption de la phénylhydrazone en considérant l'influence exercée par le radical NH, nous avons ajouté le hydrazobenzène et la diphénylamine à l'azobenzène pour les comparer dans la figure 8.

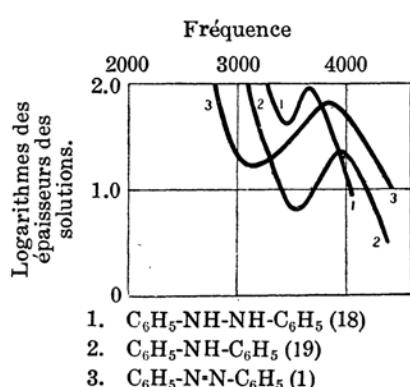


Fig. 8.

Le centre de bande d'absorption, dans une fréquence de 3500, est clairement observé par la diphénylamine et le hydrazobenzène, qui ne diffère par sa position avec le centre de la bande, est sensiblement hypochromique. Purvis et McCleland⁽³⁶⁾ ont déjà étudié le spectre d'absorption du hydrazobenzène, et ils n'y ont pas cependant trouvé de différence nette et rationnelle concernant l'absorption que présente l'azobenzène. C'est à ce même résultat

que nous sommes nous-mêmes arrivés. Ils ont probablement observé le spectre d'absorption du hydrazobenzène qui s'est déjà, en grande partie, transformé en azobenzène. Quant aux spectres d'absorption de la diphénylamine, nous en avons déjà plusieurs, et les observations de Baker⁽³⁷⁾ ne diffèrent guère des nôtres, mais elles sont un peu différentes de celles qui ont été faites par Purvis et McCleland⁽³⁶⁾ ou Lifschitz.⁽³⁸⁾

(20) *Benzalazine*, et (21) *Benzalaniline*. Nous avons pris les deux corps préparés ci-dessus nommés pour étudier l'influence exercée par le radical $-CH=N-$ sur l'absorption de la phénylhydrazone.

La benzalaniline jaunâtre et la benzalazine jaune ne donnent pas d'absorption sélective dans une région visible comme nous l'observons dans

(36) J. E. Purvis et N. P. McCleland, *J. Chem. Soc.*, **101** (1912), 1514.

(37) F. Baker, *J. Chem. Soc.*, **91** (1907), 1490.

(38) J. Lifschitz, *Rec. trav. chim.*, **43** (1924), 403.

la figure 9. Dans la benzalazine, le centre de bande d'absorption apparaît vers 3400 de fréquence, ce qui vient de ce que sa bande est basée sur $-\text{CH}=\text{N}-$. Le chromophore $-\text{CH}=\text{N}-$ ne présente qu'un pouvoir absorbant fort hypsochromique quand il se trouve tout seul, et c'est la liaison conjuguée par rapport au noyau benzénique qui doit être considérée comme le cas du radical azoïque.

Dans le cas de la phénylhydrazone (fig. 6), puisque le noyau benzénique s'unit indirectement, en laissant un intervalle entre le radical $-\text{NH}-$, et le radical $-\text{CH}=\text{N}-$, son pouvoir absorbant est supposé plus petit que les deux composés indiqués dans la figure 9.

Baly, Tuck et Marsden⁽³⁹⁾ ont déjà publié le spectre d'absorption de la benzalaniline qui est un peu différent du résultat que nous avons obtenu.

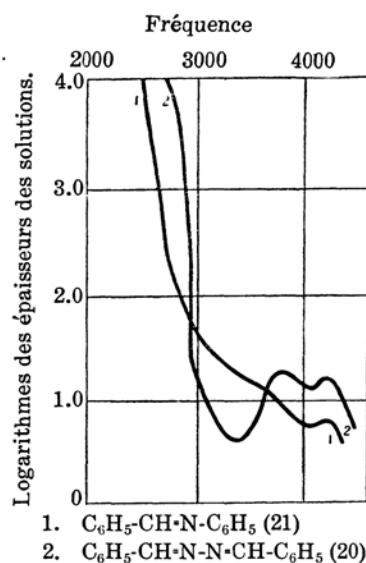


Fig. 9.

Résumé.

(1) Lorsque le radical azoïque se présente comme un chromophore bien fort, il se forme une double liaison conjuguée avec le noyau benzénique, et cette relation présente, dans ce cas, deux bandes d'absorption remarquables qui sont surtout nettement observées par la solution d'azobenzène (voir fig. 1, 2, 3 et 7).

(2) La position du centre de deux bandes d'absorption produites par les composés azoïques mixtes est indépendante de la longueur de l'alcoyle. Il nous semble que cette conclusion peut aussi confirmer le paragraphe (1) de ce résumé (voir fig. 2).

(3) Nous observons que le type "azo" donne naissance à deux bandes d'absorption tandis que le type "hydrazone" n'en montre qu'une seule (comparer fig. 2 et 4).

(4) Le spectre d'absorption observé dans le type "hydrazone" des corps azoïques mixtes est presque indépendant de la forme de l'alcoyle (chaîne normale ou chaîne latérale) (voir fig. 5).

(39) E. C. C. Baly, W. B. Tuck et E. G. Marsden, *J. Chem. Soc.*, **97** (1910), 590.

(5) Le pouvoir absorbant du radical azoïques dans les composés azoïques mixtes s'affaiblit par l'introduction du phényle à l'alcoyle contenu. Ce radical azoïque se change partiellement en type "hydrazone" plus stable (voir fig. 6).

(6) Nous avons étudié l'influence spectrochimique du radical -NH- (voir fig. 7 et 8).

(7) Nous avons examiné le pouvoir absorbant montré par le chromophore -CH=N- (voir fig. 9).

En terminant cette publication, nous avons à exprimer nos sincères remerciements à la Société "Hattori Hôkôkai" qui a bien voulu se charger d'une partie des frais de nos expériences.

*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des
Arts et Métiers de Tokyo (Tokyo Kogyô-Daigaku).*
