

## Études spectrochimiques des matières colorantes dérivées de la quinone-imine<sup>(1)</sup>.

Par Taku UÉMURA et Mochiyuki ABÉ.

(Reçu le 11 décembre 1936.)

Un des deux auteurs (Uémura) étudie<sup>(2)</sup> depuis longtemps des composés azoïques au moyen de leurs spectres d'absorption pour discuter leurs constitutions chimiques en solution aqueuse. Dans le présent mémoire nous exposons des recherches semblables faites sur des dérivés de la quinone-imine choisis comme composés renfermant l'azote.

La recherche actuelle est basée sur la méthode spectrochimique que nous avons déjà adoptée pour les composés azoïques, c'est-à-dire en nous servant du spectrographe en quartz de l'Anglais Adam Hilger; les courbes Hartley et Baly ont été obtenues de la photographie des spectres d'absorption. Nous avons discuté sur la structure chimique et l'influence des radicaux organiques introduits dans les colorants étudiés en comparant la position des bandes de l'absorption sélective de ces composés synthétisés avec celle de la quinone.

**Procédé expérimental et préparation des corps étudiés.** Les courbes des spectres d'absorption présentées dans le présent travail (courbes Hartley-Baly) ont été dessinées en portant les logarithmes des épaisseurs des solutions liquides correspondant à la concentration de 1/10000 mol sur l'axe des ordonnées, et la réciproque d'une longueur d'onde (la fréquence) sur celui des abscisses.

Les photographies ont été prises avec des plaques panchromatiques "Fuji" (marque japonaise) ou "Ilford" (marque anglaise). La source lumineuse pour le spectrographe a été fournie par un arc métallique en fer alimenté par un courant continu (4 à 5 ampères à 100 volts). Les solutions à étudier ont été préparées en dissolvant l'échantillon purifié dans l'alcool ou l'éther. Les auteurs ont quelquefois pris la photographie d'absorption en appliquant une méthode spéciale, celle de couvrir la solu-

(1) Une partie de ce mémoire a été publiée lors de la 57<sup>e</sup> Séance annuelle de la Société chimique du Japon, le 5 avril 1935, et l'autre partie, lors de la Séance mensuelle de la même Société, le 11 juillet 1936.

(2) Ce bulletin, 1 (1926), 260; 2 (1927), 10, 48, 229, 249; 3 (1928), 105; 10 (1935), 169.

tion à étudier avec de l'azote pour l'empêcher d'être oxydée. Parmi les produits formés dont il est question dans le présent mémoire, il y en a quelques-uns qui sont instables et difficiles à préparer. On a pu cependant synthétiser une quinzaine de corps pour les recherches actuelles.

(1) *Benzoquinone-monoïmine*, O:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:NH. Nous avons essayé de préparer ce composé d'après la méthode proposée par Willstätter et Pfannenstiel<sup>(3)</sup> ou celle présentée par Kehrmann<sup>(4)</sup>. Mais comme ce composé est très instable et facilement influencé par l'air et l'humidité en appliquant la méthode de filtration ou condensation ordinairement utilisée, on n'a pas pu obtenir de cristaux clairs. Pour éviter les influences ci-dessus nommées, en faisant l'oxydation dans une atmosphère d'azote sec, nous avons obtenu une solution jaune et transparente que nous avons filtrée, condensée et refroidie moyennant un mélange réfrigérant. Dans l'azote nous avons ainsi obtenu un cristal blanc, que nous avons évité de retirer du vase clos. Comme nous étions bien convaincus qu'il est impossible de faire le dosage du corps dans l'air, l'appareil spécial ci-dessous décrit a été employé.

En dissolvant le *p*-aminophénol soigneusement purifié par l'éther suffisamment déshydraté, on obtient une solution de 1/100 ou 1/mol. L'ayant oxydée avec soin, une solution jaune a été formée. En admettant que le titre de la solution quinone-monoïmine était de 1/100 ou 1/50 mol, nous avons pris ses photographies d'absorption à l'aide du tube de Baly dans une atmosphère d'azote. Cette solution éthérique jaune prend rapidement une couleur brune par le contact de l'air et a un caractère de colorer fortement la peau.

Les auteurs ont essayé dans leur présent travail d'utiliser pour le courant d'azote un appareil d'oxydation spécial dont voici la description sommaire. On a installé la partie entourée par la ligne pointillée dans la figure 1, sur l'agitateur. En fermant les robinets 11 et 12 et ouvrant celui de 13, on fait passer l'azote sec de la bombe par les dessicateurs 3 et 4, pendant quelques minutes. Ayant ainsi remplacé l'air dans l'appareil par l'azote, les substances à réagir toutes pesées d'avance sont rapidement introduites dans la bouteille 6 (fig. 1). Ayant fait lentement repasser l'azote pour chasser l'air qui pouvait s'y trouver, on ouvre le robinet 12 et on ajoute la quantité nécessaire d'éther moyennant une pipette par le robinet 11. Ensuite, en fermant les robinets 11 et 13, on agite cet appareil d'oxydation 6 avec ses accessoires qu'on met sur l'agitateur. L'oxydation étant terminée, en unissant l'appareil de filtration et le tube

(3) R. Willstätter et A. Pfannenstiel, *Ber.*, **37** (1904), 4607.

(4) F. Kehrmann, *Ber.*, **56** (1923), 2399.

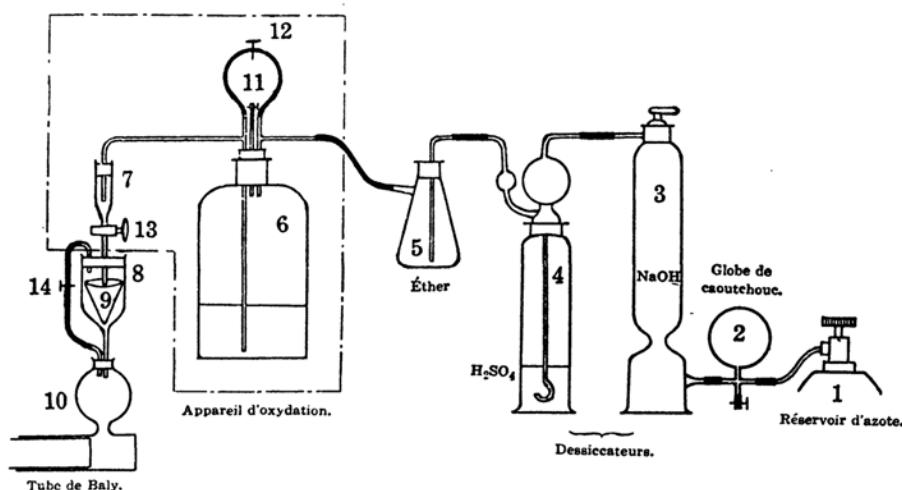


Fig. 1. Appareil d'oxydation dans un courant d'azote.

de Baly, l'air de ce vase est chassé par le courant d'azote et la solution éthérique passe directement dans le tube de Baly. En ouvrant le robinet 14 pour aider la descente de la solution et détachant la partie de jonction 7, on a photographié en laissant ce tube de Baly avec l'appareil de filtration. Une petite poire de caoutchouc installée auprès de la bombe d'azote peut constamment régler la pression et permet de juger de la quantité du gaz passant. Lorsqu'on peut procéder quantitativement, le vase 5 renfermant l'éther a été ajouté pour contrôler l'éther en excès s'échappant de l'équipement dans l'appareil d'oxydation 6. Les auteurs croient que cet appareil une fois bien installé met les solutions à l'abri de toute influence de l'air et de l'humidité.

Lorsque la réaction d'oxydation procède quantitativement, on obtiendra la solution éthérique de quinone-imine ayant une concentration déterminée par l'admixtion de aminophénol et d'éther etc. tous bien pesés d'avance. Une méthode pareille peut être appliquée aux corps difficiles à cristalliser, c'est-à-dire on peut obtenir directement cette solution éthérique au tube de Baly pour prendre la photographie d'absorption. Nous avons utilisé au cas actuel l'aminophénol extrêmement pur, l'oxyde d'argent fraîchement préparé, le sulfate de soude pur ou l'éther purifié.

(2) *Toluquinone-monoimine*, O:C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>):NH. En appliquant la méthode de Staedel et Kolbe<sup>(5)</sup>, on peut former le *p*-amino-*m*-crésol gris

(5) W. Staedel et A. Kolbe, *Ann.*, **259** (1890), 208.

en poudre en partant du *m*-crésol. Et encore, en nous basant sur la méthode de Cordone<sup>(6)</sup>, nous l'avons pris matière première et l'avons oxydé par l'oxyde d'argent en solution éthérique. Nous avons ainsi préparé la toluquinone-monoïmine sous forme basique en solution difficile à obtenir cristallisée. Nous avons suivi le procédé appliqué au composé précédent (composé (1)), c'est-à-dire, nous avons utilisé le même appareil représenté dans la figure 1 pour la préparation du composé (2). En oxydant la 1/100 mol solution éthérique du *p*-amino-*m*-crésol, la toluquinone monoïmine de 1/100 mol solution a été supposée avoir été obtenue pour la photographie spectrale.

(3) *Méthylquinone-monoïmine*, O:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:N·CH<sub>3</sub>. Ayant formé le *p*-aminophénol du métol (méthyl-*p*-aminophénol) et suivant les indications fournies par Willstätter et Pfannenstiel<sup>(7)</sup>, nous obtenons le composé (3) en solution après l'avoir oxydé par l'oxyde d'argent et le peroxyde de plomb. Mais, comme ce composé est explosible, nous en avons un peu. L'oxydation s'est faite dans le courant d'azote comme pour les deux composés précédents. La solution obtenue par l'oxydation d'une 1/100 mol solution de méthylquinone-monoïmine a été supposée au même titre que celle de 1/100 mol du *p*-aminophénol.

(4) *Phénylquinone-monoïmine*, O:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Nous avons d'abord synthétisé la *p*-oxydiphénylamine d'après le procédé proposé par Calm<sup>(8)</sup> et l'avons suffisamment purifiée pour obtenir le solide ayant 66–68°C. pour point de fusion. Ensuite, l'ayant prise comme matière première, nous avons suivi les indications données par Bandrowski<sup>(9)</sup> en l'oxydant par l'oxyde de mercure jaune en solution benzénique et obtenu des cristaux aciculés brun-rouges. Nous les avons recristallisés par la ligroïne, et obtenu une substance bien purifiée rouge-foncé ayant 98°C. pour point de fusion. Pour le spectre d'absorption nous nous sommes servis d'une solution jaune en la dissolvant dans l'alcool.

(5) *Indoaniline*, O:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>. En se référant au livre de M. K. Goto<sup>(10)</sup>, on a oxydé la solution aqueuse mélangée de la *p*-phénylène-diamine et le phénol avec le peroxyde de plomb et le phosphate de soude. L'indoaniline a été extraite par l'alcool du précipité ainsi produit et on

(6) W. Cordone, *Helv. Chim. Acta*, **7** (1924), 962.

(7) R. Willstätter et A. Pfannenstiel, *Ber.*, **38** (1905), 2251.

(8) A. Calm, *Ber.*, **16** (1883), 2799.

(9) E. Bandrowski, *Monatsh.*, **9** (1888), 133.

(10) K. Goto, "Gôsei Yûki-Kagaku", (1928), 378.

obtint des cristaux fins aciculés ayant l'éclat métallique noir. Notre photographie d'absorption a été prise avec sa solution alcoolique violette.

(6) *Bleu de phénol*,  $O:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . En réduisant le chlorure de la nitrosodiméthylaniline par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, la *p*-aminodiméthylaniline long-aciculée non-colorée a été formée, et d'après la méthode présentée par Heller<sup>(11)</sup>, on en a fait réagir l'hypochlorite de soude sur le mélange phénolique pour l'oxyder. En dissolvant le précipité amorphe ainsi obtenu dans l'alcool, on obtient la solution bleue qui donne la matière noire granuleuse par condensation et refroidissement. La substance ainsi obtenue en solution alcoolique se présente sous une couleur bleue sombre tournant au bleu lorsque la solution est basique.

(7) *Phénylindoaniline*,  $O:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . En appliquant la méthode présentée par Heller<sup>(12)</sup>, la *p*-oxydiphényl-*p*-phénylénediamine a été préparée de la *p*-aminodiphénylamine et la hydroquinone et nous l'avons oxydée en solution benzénique avec l'oxyde de mercure jaune; en condensant la solution, un cristal bleu-violet a été formé et par recristallisation il a tourné au violet-noir avec un joli brillant doré. Comme ce cristal ainsi obtenu renferme une molécule du dissolvant dans sa molécule, on l'a conservé dans le dessiccateur à vide pendant deux semaines pour en chasser le chloroforme avant de prendre la photographie d'absorption.

Le présent composé se présente sous une coloration différente suivant le dissolvant: bleu par l'alcool, violet par le chloroforme et rouge-violet par l'hexène. Toutes ces solutions différemment colorées ne donnent cependant qu'une seule substance indigo-bleue en volatilisant ces dissolvants. Lorsqu'on en fait sécher sur la flamme, le composé devient violet et lorsqu'on le retire de la flamme il vire de nouveau au bleu. Aucune influence n'est donnée par l'addition d'eau ou d'acide acétique glacial, mais il change de couleur par l'acide chlorhydrique ou la soude caustique. Nos photographies d'absorption du composé actuel ont été prises de solutions alcooliques et hexéniques.

(8) *Chloroquinone-monoïmine*,  $O:C_6H_4:N \cdot Cl$ . Ce composé a été préparé d'après la méthode donnée dans le livre écrit par Vanino<sup>(13)</sup>. C'est un cristal jaune aciculé donnant 88°C. pour point de fusion et

(11) G. Heller, *Ann.*, **392** (1912), 47.

(12) G. Heller, *Ann.*, **418** (1918), 273.

(13) L. Vanino, "Präparative Chemie", II (1923), 689.

soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; sa couleur superficielle change dans l'air; il se décompose en le chauffant avec l'eau chaude.

(9) *Quinone-diimine*,  $\text{NH}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}$ . Ce composé a été préparé par une méthode semblable à celle employée pour la quinone-monoïmine, c'est-à-dire d'après les indications présentées par Willstätter et Pfannenstiel<sup>(14)</sup> ou par Kehrmann<sup>(15)</sup> en employant l'appareil spécial qu'on a déjà décrit. A l'état solide la substance est incolore tandis que sa solution est jaune à cause de la polymérisation. Comme ce composé à l'état solide est assez instable, on ne peut pas le conserver dans l'air. Il faut le traiter sans l'extraire de sa solution éthyrique pour le photographier.

(10) *Méthylquinone-diimine*,  $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{CH}_3$ . Nous sommes parvenus à former ce composé d'après la méthode indiquée par Willstätter et Moore<sup>(16)</sup> en employant l'appareil spécial comme pour le composé précédent, mais la purification est difficile à cause de la décomposition du produit formé et le traitement dans la solution éthyrique est le même que celui pour le composé précédent. Le solide est instable formant un cristal aciculé incolore facile à décomposer, dont le point de fusion est 64–67°C.

(11) *Diméthylquinone-diimine*,  $\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{CH}_3$ . En appliquant les indications données par Willstätter et Pfannenstiel<sup>(17)</sup> et l'appareil employé pour la formation des composés (9) et (10), le présent composé a été synthétisé mais il est instable comme la quinone-diimine. Le solide incolore en fondant à 92.5–93°C. est instable et sa solution se présente jaunâtre.

(12) *Phénylquinone-diimine*,  $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Ce composé a été formé en oxydant la *p*-aminodiphénylamine d'après la méthode présentée par Willstätter et Moore<sup>(16)</sup>. Le solide et la solution sont tous deux jaunes. Ce composé est comparativement stable dans le gaz sec, mais il se décompose par l'eau, même à basse température. Son point de fusion se trouve à 88–89°C.

(13) *Diphénylquinone-diimine*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Les auteurs ont obtenu cette substance en suivant les indications données par Calm<sup>(18)</sup> et après par Piccard<sup>(19)</sup>. C'est un cristal aciculé rouge qui a le point de

(14) R. Willstätter et A. Pfannenstiel, *Ber.*, **37** (1904), 4607.

(15) F. Kehrmann, *Ber.*, **56** (1923), 2399.

(16) R. Willstätter et C. W. Moore, *Ber.*, **40** (1907), 2672.

(17) R. Willstätter et A. Pfannenstiel, *Ber.*, **38** (1905), 2249.

(18) A. Calm, *Ber.*, **16** (1883), 2803.

(19) J. Piccard, *Ber.*, **46** (1913), 1845, 1853.

fusion à 176–180°C. et donne une solution orangée, elle se montre violette dans l'acide sulfurique concentré. Elle semble être peu influencée dans le gaz sec et se dissout dans l'alcool.

(14) *2-Méthyl-4-oxy-phénylquinone-diimine*,  
 $\text{NH:C}_6\text{H}_4:\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$ . Ce composé a été préparé d'après la méthode proposée par Heller<sup>(20)</sup>. C'est un cristal aciculé ayant un lustre vert et le point de fusion à 143–144°C. Il est soluble dans l'alcool, mais difficilement soluble dans l'eau et stable dans l'air.

(15) *Dichloroquinone-diimine*,  $\text{Cl-N:C}_6\text{H}_4:\text{N-Cl}$ . On a formé ce composé comme celui de (8) en se référant au livre écrit par Vanino<sup>(21)</sup>. Le produit obtenu est un cristal aciculé jaunâtre à peu près blanc qui ne varie pas dans le dessicateur. Il est assez soluble dans l'acide acétique et peu soluble dans l'alcool et se décompose explosivement à 124°C.

**Spectre d'absorption.** (1) *Benzoquinone-monoïmine*, (2) *Toluquinone-monoïmine*, (3) *Méthylquinone-monoïmine*, (8) *Chloroquinone-monoïmine*, (a) *p-Quinone* et (b) *Toluquinone*. Les trois premiers composés, comme nous l'avons déjà décrit, sont difficiles à préparer, c'est pourquoi en supposant que la réaction puisse s'effectuer complètement pour obtenir la concentration prévue, leurs photographies d'absorption ont été prises avec les solutions éthériques.

Les courbes 1, 2 et 3 dans la figure 2 ont été comparées avec celles données par la *p*-quinone (courbe a) et la toluquinone (courbe b). Le centre d'absorption sélective donnée par la benzoquinone-monoïmine (courbe 1) est situé à la fréquence 2150 qui est semblable à celle montrée par ces deux quinones (courbes a et b). L'influence du radical  $\text{CH}_3$  dans la quinone-monoïmine est présentée dans la figure 2. Mais ces deux corps préparés n'ont pas donné de solutions concentrées et la position des centres de leurs courbes d'absorption n'a pas pu être bien fixée. Nous pouvons cependant admettre peu de différence avec celle de la quinone-monoïmine (courbe 1). La fin d'absorption de ces trois premiers composés se trouvent à peu près à la même position et la méthylquinone-monoïmine (courbe 3) montre peu de signes bathochromiques.

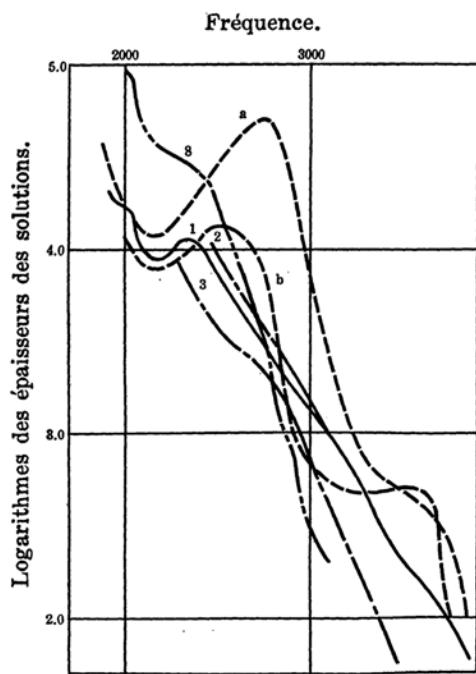
La solution alcoolique de chloroquinone-monoïmine (composé 8) ne montre pas d'absorption sélective distincte et n'est qu'une absorption

(20) G. Heller, *Ann.*, **392** (1912), 45.

(21) L. Vanino, "Präparative Chemie", II (1923), 689.

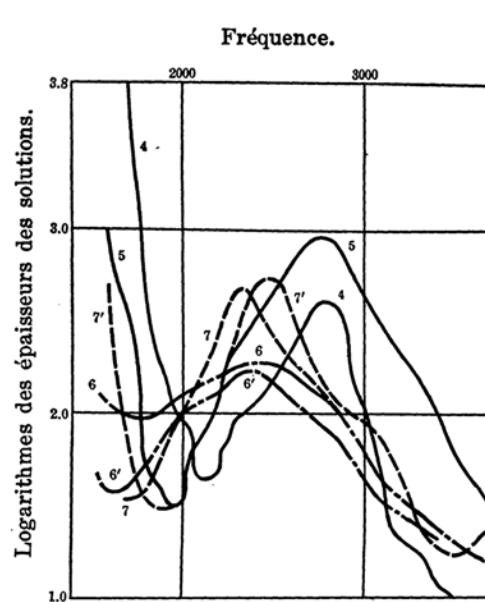
générale en partie de grande longueur d'onde. On peut cependant trouver une sinuosité nette à la position de centre d'absorption de la benzoquinone-monoïmine.

(4) *Phénylquinone-monoïmine*, (5) *Indoaniline*, (6) *Bleu de phénol* et (7) *Phénylindoaniline*. La phénylquinone-monoïmine a une absorption sélective ayant le centre d'absorption à la fréquence 2100. Cette position du centre est presque la même que celle montrée par la méthyl-quinone-monoïmine (fig. 2), mais le pouvoir absorbant de la phénylquinone-monoïmine (fig. 3) est sensiblement hyperchromique. Il est naturel que l'indoaniline contenant l'auxochrome  $\text{NH}_2$  montre une propriété plus



1. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : NH      2. O :  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$  : NH  
 3. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-CH<sub>3</sub>    8. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-Cl  
 a. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : O       b. O :  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$  : O

Fig. 2.



4. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 5. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>  
 6. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (neutre)  
 7. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (alcoolique)  
 6'. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (alcalin)  
 7'. O :  $\text{C}_6\text{H}_4$  : N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (hexénique)

Fig. 3.

bathochromique et plus ou moins hyperchromique, c'est-à-dire que le centre d'absorption de ce composé se trouve à peu près vers 2000 de fréquence.

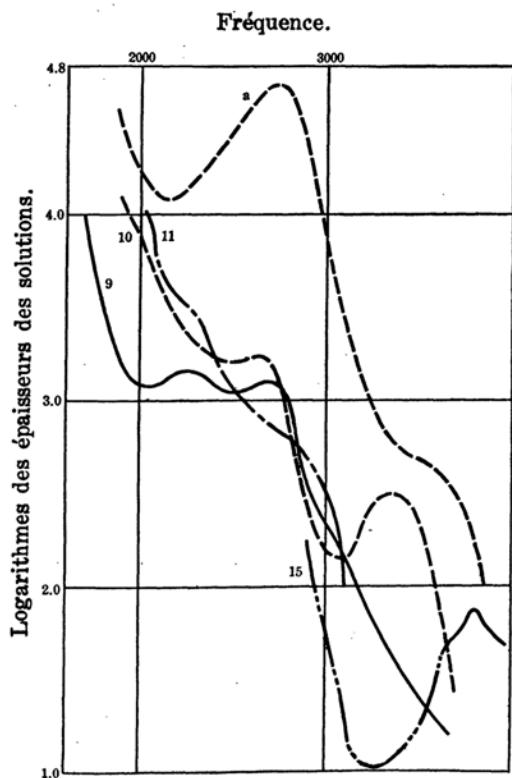
Le bleu de phénol et la phénylindoaniline sont deux composés où l'auxochrome  $\text{NH}_2$  est remplacé par un radical différent, méthyl ou phényl. Le centre d'absorption donné par le bleu de phénol (courbe 6 – fig. 3) présente à peu près 1800 de fréquence en solution neutre tandis que celui en solution alcaline (courbe 6' – fig. 3), 1640 de fréquence. Ces deux courbes données par le bleu de phénol sont plus bathochromiques et un peu plus hyperchromiques que celles de la phénylquinone-monoïmine et l'indoaniline (courbe 4 et 5 – fig. 3).

Nous avons pris la photographie d'absorption de la phénylindoaniline en la dissolvant dans l'alcool et l'hexène. Ces deux courbes obtenues coïncident approximativement, c'est-à-dire la solution alcoolique a son centre d'absorption à 1700 de fréquence et celle d'hexène à 1900 de fréquence. Toutes les deux sont un peu plus hyperchromiques que celle présentée par le bleu de phénol, mais on ne peut trouver que difficilement une grande différence au pouvoir absorbant des deux corps: le bleu de phénol et la phénylindoaniline.

(9) *Quinone-diimine*, (10) *Méthylquinone-diimine*, (11) *Diméthylquinone-diimine* et (15) *Dichloroquinone-diimine*. Ces trois premiers composés, comme nous l'avons déjà montré, sont relativement instables et ont été photographiés dans leurs solutions étheriques. La figure 4 présente leurs courbes d'absorption en les comparant avec celle de la *p*-quinone (courbe a – fig. 4). La quinone-diimine (courbe 9 – fig. 4), ne montrant pas considérablement l'absorption sélective, est plus hyperchromique que la *p*-quinone et présente deux petites absorptions, centre de l'une étant 2050 de fréquence et celui de l'autre 2500 de fréquence.

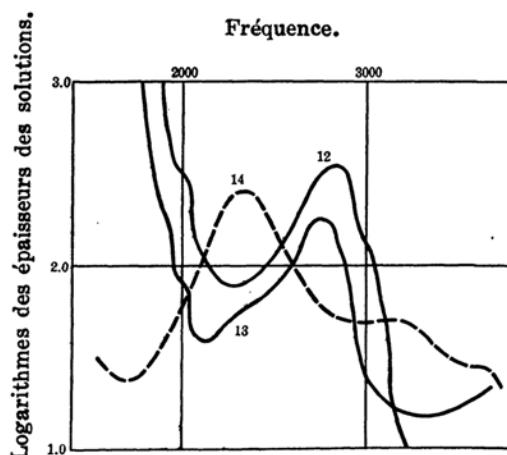
Lorsque un hydrogène du radical NH dans la quinone-diimine est remplacé par un radical alcoylique, son pouvoir absorbant devient faible et ne montrant qu'une absorption moins puissante. Les deux dérivés substitués par  $\text{CH}_3$  de la quinone-diimine (composés 10 et 11) sont plutôt plus hypsochromiques que la substance non-substituée par  $\text{CH}_3$ . La méthylquinone-diimine a deux centres d'absorption, l'un à 2500 de fréquence l'autre à 3050 de fréquence (courbe 10 – fig. 4), tandis que la diméthylquinone-diimine ne donne qu'une absorption sélective presque indistincte (courbe 11 – fig. 4).

La solution de la dichloroquinone-diimine ne donne pas de couleur foncée et l'absorption distincte n'existe pas dans la région visible. Puisque la solubilité de ce composé pour les dissolvants ordinaires n'est pas grande, le spectre d'absorption d'une solution concentrée n'est pas encore obtenu mais une bande d'absorption se trouve clairement dans la région de la longueur d'onde courte (centre d'absorption: 3250 de fréquence).



- 9.  $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}$
- 10.  $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}\cdot\text{CH}_3$
- 11.  $\text{CH}_3\cdot\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}\cdot\text{CH}_3$
- 12.  $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
- 13.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} : \text{C}_6\text{N}_4 : \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
- 14.  $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$
- a.  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$

Fig. 4.



- 12.  $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
- 13.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} : \text{C}_6\text{N}_4 : \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
- 14.  $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$

Fig. 5.

(12) *Phénylquinone-diimine*, (13) *Diphénylquinone-diimine* et (14) *2-Méthyl-4-oxy-phénylquinone-diimine*. D'après la figure 5, nous pouvons connaître les courbes d'absorption des composés dans lesquels le radical NH de la quinone-diimine est remplacé par le radical phényl. Nous avons trouvé une grande différence par la substitution de phényl à celui de méthyl, c'est-à-dire, le radical  $\text{CH}_3$  n'a pas donnée d'influence sensible sur la courbe d'absorption de la quinone-diimine, tandis que le pouvoir absorbant est considérablement augmenté et l'absorption sélective devient remarquable par l'insertion du radical  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Le centre d'absorption de la phénylquinone-diimine se trouve à 2250 de fréquence et celui de la diphénylquinone-diimine à 2100 et à 3250 de fréquence (courbes 12 et 13 - fig. 5). D'après ces courbes obtenues, on

peut dire que la phénylquinone-diimine est dix fois plus hyperchromique que la quinone-diimine, et la diphenylquinone-diimine encore davantage.

La 2-méthyl-4-oxy-phénylquinone-diimine, après dissolution dans l'alcool neutre comme les deux premiers corps, a été photographiée pour obtenir la courbe d'absorption, et a été reconnue avoir une influence fortement bathochromique par l'insertion de l'auxochrome OH dans le radical phénol de la phénylquinone-diimine. Dans ce cas, comme on peut généralement négliger l'influence du radical méthyl substitué, nous pouvons en conclure que ce résultat bathochromique et hyperchromique est obtenu par le radical OH. Le centre d'absorption de ce composé existe à 1700 de fréquence (courbe 14 - fig. 5) et il est excessivement bathochromique.

#### Résumé.

(1) *Sur les quinone-monoïmines.* (a) Les courbes d'absorption données par les quinone-monoïmines sont fort semblables à celle de la *p*-quinone qui a une relation éroite avec les premiers composés.

(b) La substitution du radical  $\text{CH}_3$  à celui NH dans les quinone-monoïmines donne peu d'influence sur l'absorption des composés étudiés, tandis que l'insertion du radical  $\text{C}_6\text{H}_5$  peut donner un effet très hyperchromique.

(c) La substitution par l'auxochrome  $\text{NH}_2$  dans le radical  $\text{C}_6\text{H}_5$  de la phénylquinone-monoïmine donne une influence bathochromique et hyperchromique.

(d) Les photographies d'absorption du bleu de phénol et celles de la phényllindoaniline ont été prises en changeant l'état ou l'espèce de leurs dissolvants.

(e) La chloroquinone-monoïmine ne donne pas d'une absorption sélective nette mais sa courbe d'absorption a de l'analogie avec celle montrée par la *p*-quinone.

(2) *Sur les quinone-diimines.* (a) Les quinone-diimines étudiées ont leur centre d'absorption sélective à la fréquence 2050.

(b) La substitution par le radical  $\text{C}_6\text{H}_5$  dans un radical NH des quinone-diimines a fortement montré le développement du pouvoir absorbant, tandis que l'insertion du radical  $\text{CH}_3$  dans les corps a donné peu d'influence.

(c) Les dérivés substitués par  $\text{CH}_3$  montrent l'effet hypsochromique sur la quinone-diimine non-substituée.

(d) Lorsque le radical  $C_6H_5$  entre dans la quinone-diimine, le corps substitué par deux phényles est plus bathochromique et plus hyperchromique que celui remplacé par un seul phényle.

(e) Quand le radical NH de la quinone-diimine est remplacé par le radical  $C_6H_5$ , l'insertion du radical OH dans ce radical phényle substitué donne un effet fort bathochromique et hyperchromique.

(f) La dichloroquinone-diimine a une couleur peu foncée et elle ne montre pas une absorption distinctive dans la région visible.

(3) *Comparaison des monoïmines et des diimines.* (a) Les diimines ont généralement le pouvoir absorbant plus grand que celui donné par les monoïmines.

(b) On peut en conclure de même pour les dérivés alcoylés de ces deux espèces d'imines.

(c) Les monoïmines substituées par un seul radical  $C_6H_5$  se montrent plus bathochromiques et hyperchromiques que les diimines.

(d) L'effet absorbant du radical  $NH_2$  ne donne pas une influence sensible aux quinone-monoïmines substituées par le radical  $C_6H_5$ , tandis que le radical OH montre une grande influence sur les diimines remplacées par le radical  $C_6H_5$ .

En terminant ce mémoire, nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à "Nippon Gakujutsu-Shinkōkai" qui a bien voulu se charger d'une partie des frais de nos présentes études.

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

---