

Études spectrochimiques des complexes métalliques renfermant la molécule triazène. I⁽¹⁾. Sur les triazènes dinitrés.

Par Taku UÉMURA, Yasuhisa SATO et Shun-ichi ARIKAWA.

(Reçu le 6 juillet 1948.)

Introduction. Plusieurs auteurs, comme R. Meldola,⁽²⁾ O. Dimroth,⁽³⁾ F. M. Perkin⁽⁴⁾ et A. Mangini,⁽⁵⁾ ont déjà observé les sels métalliques des amines secondaires et ils ont fait la méthylation pour savoir quel azote du triazène a la fonction de l'amine secondaire. Ils les ont décomposés et ont essayé de tirer la structure chimique de ces produits décomposés, mais ils n'ont pas réussi d'obtenir les résultats satisfaisants. W. Watt⁽⁶⁾ et F. P. Dwyer⁽⁷⁾ et son collaborator ont encore minutieusement étudié les mêmes matières et surtout Dwyer publiait une étude sur la constitution de "chelation" d'anneau des quatre membres. Les présents auteurs ont mesuré les spectres d'absorption de triazène et ses dérivés métalliques pour éclairer la struture chimique et le caractère salifiable par leurs études spectroscopiques. Ils ont d'abord pris le triazène ($C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5$, benzène-diazo-aminobenzène ou diazoamidobenzol), corps fondamental, et ses dérivés dinitrés pour en rendre compte dans le présent mémoire. Ils ont encore l'intention de continuer leurs recherches sur les sels complexes métalliques conduits des composés ci-dessous indiqués.

Synthèse des échantillons. Les échantillons que nous avons employés pour nos études ont été tous préparés par les méthodes déjà connues. Nous avons utilisé le dinitro-triazène que nous avons obtenu avec la nitraniline purifiée par les recristallisations répétées d'alcool et d'eau chaude. Le point de fusion de ces nitranilines que nous avons employées se présentent respectivement 147° pour le para-composé, 72° pour l'ortho- et 112° pour le méta-. Le dinitro-triazène synthétisé a été encore purifié par plusieurs recristallisations de l'alcool (Table 1). Les corps obtenus sont généralement des cristallines fines et celles de 3,3'-dinitro-triazène étaient comme une masse de coton constituée par de petits cristaux aiguillés.

(1) Exposé fait lors de la 68^e Séance annuelle de la Société chimique du Japon, octobre 1946.

(2) R. Meldola et F. W. Streatfeild, *J. Chem. Soc.*, 49 (1886), 624; 50 (1887), 102, 434; 51 (1888), 664.

(3) O. Dimroth, *Ber.*, 40 (1907), 2390.

(4) F.M. Perkin, *Ber.*, 30 (1897), 1394.

(5) A. Mangini, *J. Soc. Chem. Ind.*, 58 (1939), 327.

(6) W. Watt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 221 (1935), 187.

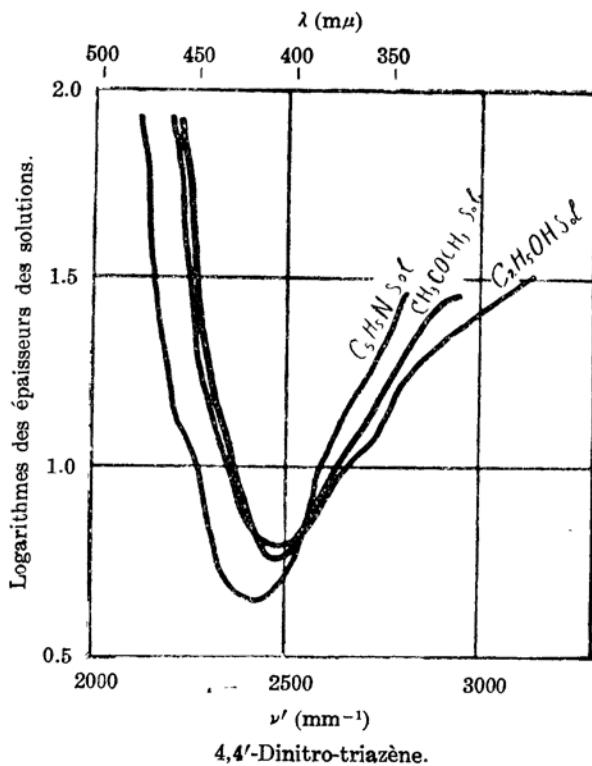
(7) F.P. Dwyer, *J. Soc. Chem. Ind.*, 56 (1937), 70; 57 (1938), 351, 357; 58 (1939), 110; *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941), 78; F. P. Dwyer et D.P. Mellor, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941), 81.

Table 1.

Dinitro-triazène	4,4'-	2,2'-	3,3'-	4,2'-	2,4'-	4,3'-	3,4'-	2,3'-	3,2'-
Point de fusion (C°) (Décomposi- tion)	221°	198°	194°	193°	192°	222°	223°	171°	170°
Couleur	jaune	jaune	jaunâtre	jaune	jaune	jaune	jaune	jaune	orangé

F. P. Dwyer⁽⁷⁾ a observé qu'il y a deux types (jaune et orangé ou rouge violet) dans les dinitro-triazènes, excepté le 3,3'-composé, et il a réussi à séparer les deux types de 4,4'- et 2,2' composés auxquels il a donné les noms: "type normal" à modification jaune, "type aci" à modification rouge. D'autre part, A. Mangini⁽⁵⁾ a attribué ces deux modes aux isoméries géométriques cis- et trans-. Nous avons seulement pris les échantillons synthétisés recristallisés de l'alcool pour photographier les spectres et nous n'avons essayé aucune séparation du composé que Dwyer a nommé "original". Nous croyons que ces deux modifications contiennent en quantité équivalente dans nos corps préparés et nos études spectrochimiques nous ont confirmé notre supposition, c'est-à-dire, nous n'avons pas pu trouver l'absorption caractéristique de ces deux types.

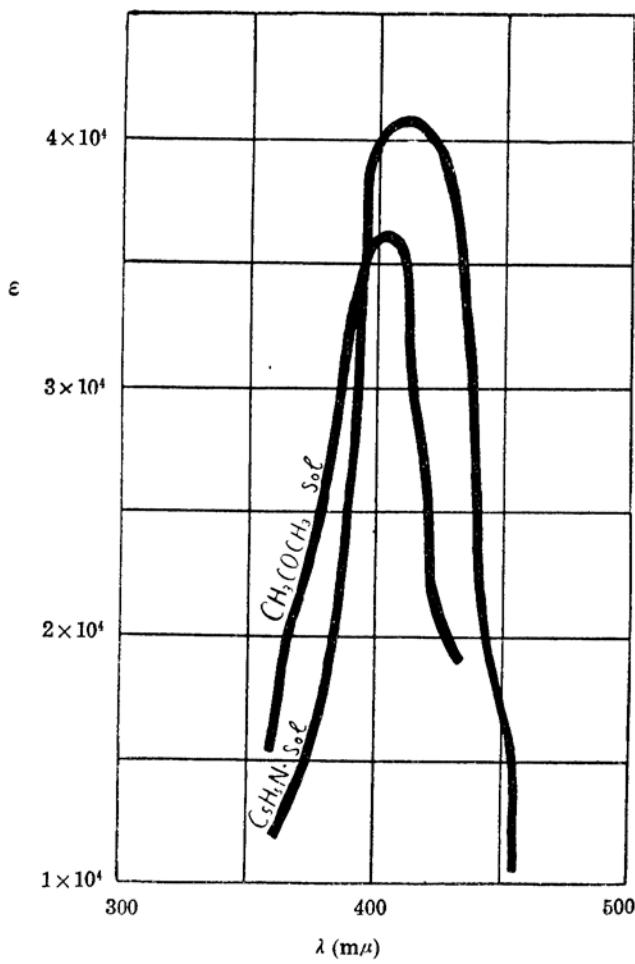
Influences des dissolvants. Le triazène et le dinitro-triazène sont peu solubles dans l'eau et le benzène, bien solubles dans le phénol, l'acétone et



4,4'-Dinitro-triazène.

Fig. 1.

la pyridine. La Fig. 1 expose qualitativement les spectres d'absorption du 4,4'-dinitro-triazène dissous dans l'alcool, l'acétone et la pyridine. La solution alcoolique et celle d'acétone donnent à peu près le même résultat tandis que la solution pyridique montre une courbe un peu différente. On a quantitativement mesuré en employant l'acétone et la pyridine comme ses dissolvants (Fig. 2).



4,4'-Dinitro-triazéné.

Fig. 2.

La solution pyridique nous a donné ses spectres d'absorption bathochromiques ayant un grand pouvoir absorbant, et l'acétone qui a l'absorption semblable à celle de l'alcool, était choisie comme échantillon, car la première est plus soluble que le second. La pyridine et l'acétone ont leurs absorptions dans la région des longueurs d'onde plus courtes que 330 mμ. Comme leur principale bande d'absorption se trouve cependant dans la

région visible ou son voisinage ultraviolet, ces deux dissolvants peuvent être adopter.

Relation entre la position du radical nitré et l'absorption du rayon lumineux. Les spectres d'absorption du diazoamidobenzol (triazène) ont été comparés avec ceux de ce composé dinitré pour savoir les effets de la position du radical nitré.

La Fig. 3 montre les courbes d'absorption des solutions acétoniques de six triazènes dinitrés ($4,4'$ -, $2,2'$ -, $3,3'$ -, $4,2'$ -, $4,3'$ -, et $2,3'$ -), et la Fig. 4, celles des solutions pyridiques des mêmes composés ci-dessus nommés.

Nous en avons observé le pouvoir absorbant maximum (ϵ_{max}) et

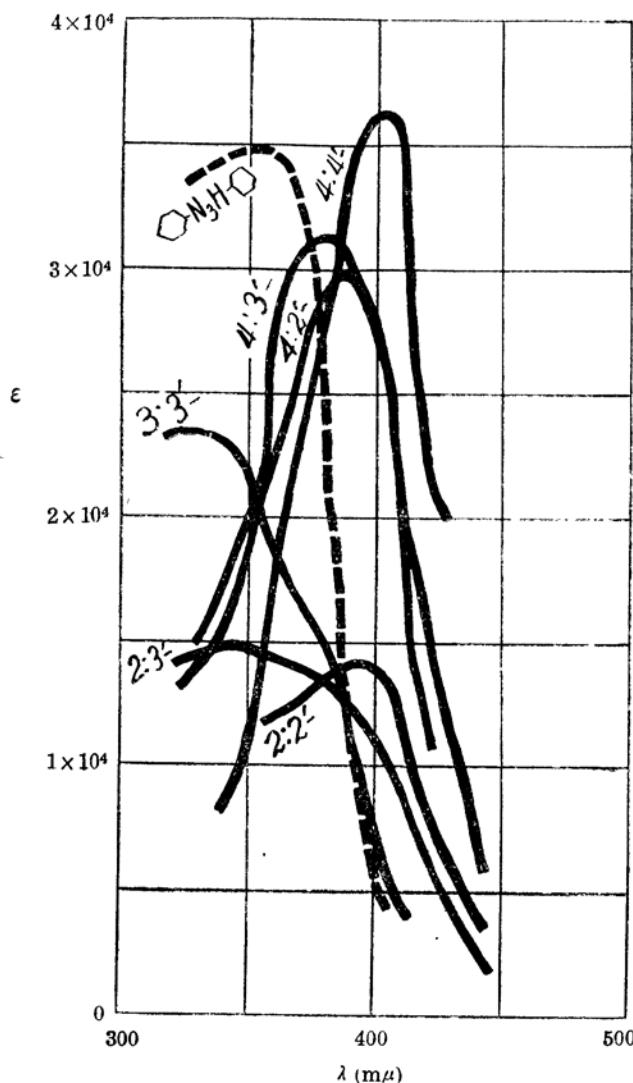


Fig. 3. Triazène et dinitro-triazènes (solutions acétoniques).

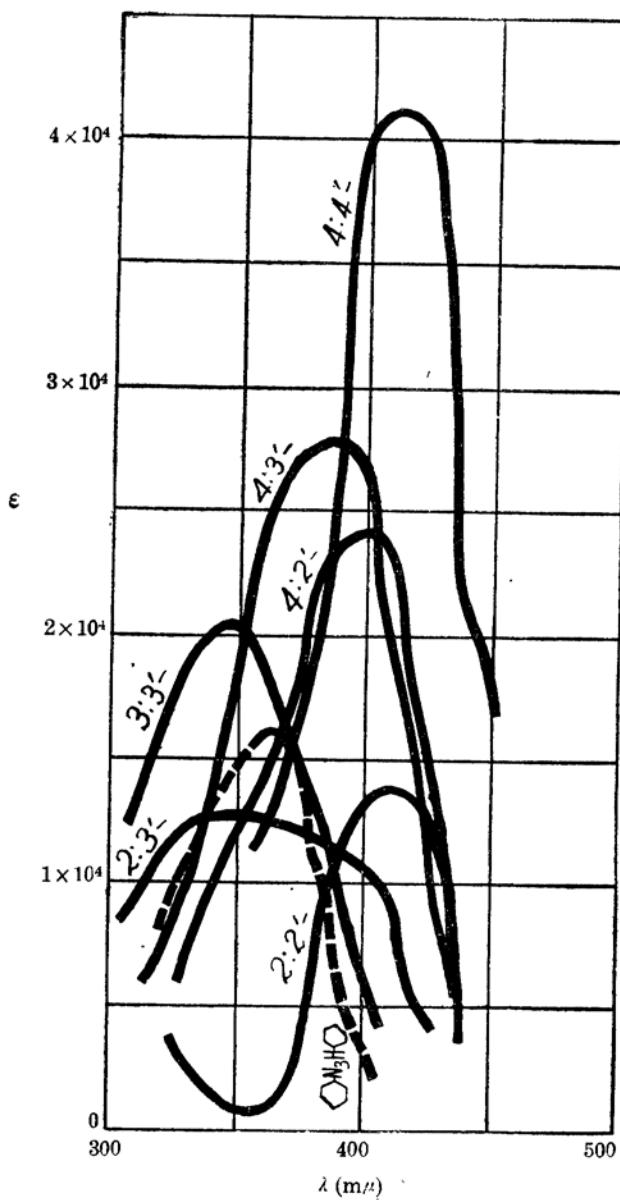


Fig. 4. Triazène et dinitro-triazènes (solutions pyridiques).

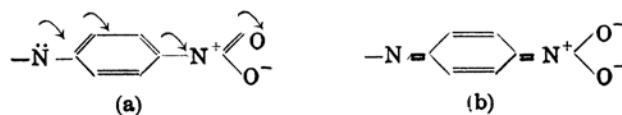
la longueur d'onde maximum correspondante (λ_{max}) que nous avons donnés dans la Table 2.

Quand le radical nitré entre la para-position ou l'ortho-position envers le radical diazoaminé, la bande d'absorption change vers des longueurs d'onde plus élevées. Ces effets bathochromiques ont probablement apparu par la transformation du type benzénique en celui de quinone (quinonique). Le radical nitré renferme généralement la liaison de son π -type, et comme la structure de résonance comparativement stable est toujours possible

Table 2.

	Solutions acétoniques		Solutions pyridiques	
	$\lambda_{\text{max.}} (\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\text{max.}} (\times 10^4)$	$\lambda_{\text{max.}} (\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\text{max.}} (\times 10^4)$
Triazène	350	3.48	364	1.60
4,4'-dinitro-triazène	401	3.62	412	4.09
2,2'-dinitro-	397	1.46	410	1.38
3,3'-dinitro-	environ 330	2.38	347	2.03
4,2'-dinitro-	386	3.00	398	2.42
4,3'-dinitro-	378	3.15	388	2.78
2,3'-dinitro-	environ 345	1.50	350	1.28

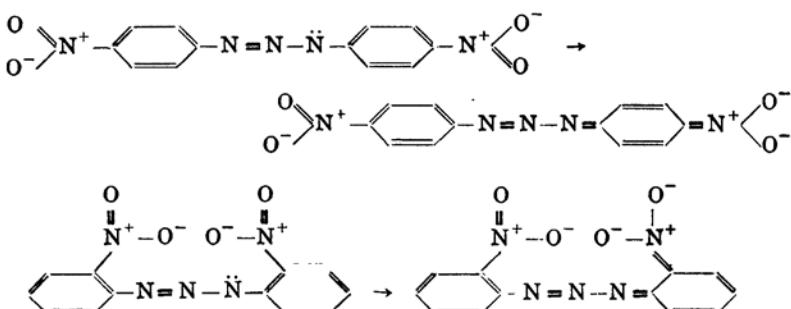
d'exister, la paire électronique ayant la propriété additive doit être donnée à l'atome d'azote. C'est pour cela, au cas du para-composé, qu'une paire électronique partie de l'azote aminé (a), passe par le nucléus benzénique et produit la structure quinonique polaire et typique (b).



On peut appliquer la même déduction au composé ortho-nitré et le type ortho-quinonique peut se trouver (a' et b').

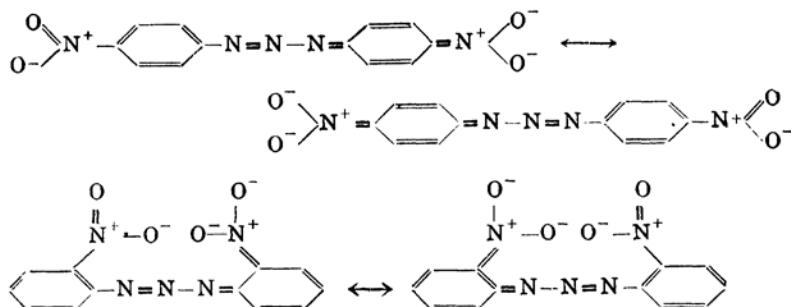


La constitution quinonique, ortho- et para-, peuvent aussi exister dans les produits substitués du triazène indiqués ci-dessous.



Cette transformation explique que les doubles liaisons conjuguées se produisent entre les deux radicaux, nitrés dans les composés, ortho- et para-, en montrant la constitution polaire. On peut trouver en même temps que le para-composé prend plus facilement la structure symétrique que l'ortho-. Le moment bipolaire du para-composé peut aussi bien augmenter que celui du ortho- et sa variation est naturellement grande et

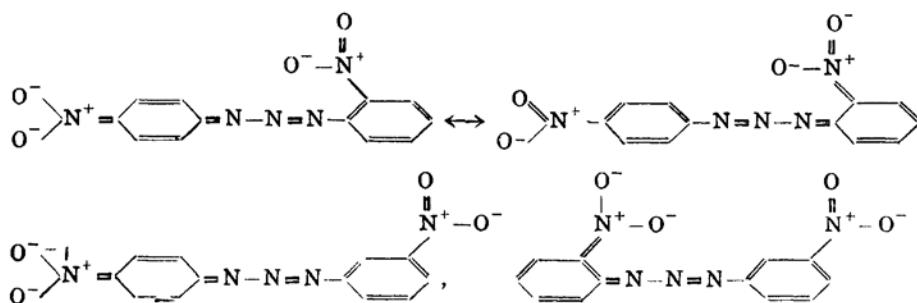
son absorption devient plus bathochromique. C'est encore possible de supposer que la constitution quinonique des composés, ortho- et para-, peut prendre encore celle de résonance.



Les ortho-composés ne montrent qu'un pouvoir absorbant considérablement faible et c'est peut-être l'action mutuelle entre les radicaux nitré et aminé qui empêchent la résonance, mais, dans ce cas, il serait possible de constituer la combinaison -O-H-N-.

Pour les méta-composés, on observe que leur bande d'absorption a la tendance de devenir un peu vague, leur pouvoir absorbant n'est pas remarquable et plutôt hypsochromique le comparant avec le triazène non-nitré. Cela explique qu'il est presque impossible de transformer ces méta-composés au type quinonique polaire; par conséquent, les doubles liaisons conjuguées sont coupées et la structure de résonance stable ne peut pas être manifestée.

Quant aux composés nitrés asymétriques, on peut déduire de pareilles conclusions déjà données aux dinitro-triazènes symétriques, et les confirmer par les résultats obtenus des spectres d'absorption, c'est-à-dire, les composés comme 4,2'- et 4,3'- qui ont un radical nitré à la para-position, sont bathochromiques en montrant fortement l'effet du radical, tandis que, dans le 2,8'-composé, les propriétés appartenant aux ortho- et méta-composés, comme le faible pouvoir absorbant et la bande d'absorption diffusée, peuvent être superposées. Quand un radical nitré entre à la méta-position dans un nucléus benzénique, la constitution de résonance stable n'existe pas par les raisons ci-dessus décrites.



La bande d'absorption de la solution pyridique est plus faible que

celle donnée par la solution acétonique, mais cette absorption manifeste l'effet bathochromique assez fort, c'est-à-dire, le triazène et ses dérivés 3,3'- et 2,3'-dinitrés donnent une bande d'absorption plus claire en solution pyridique que celle donnée par leur solution acétonique qui est assez large. Dans ce cas, le pouvoir absorbant est aussi influencé un peu différemment de la solution pyridique.

Sur les composés dinitrés ayant les radicaux nitrés dans les positions asymétriques. Nous avons préparé les composés dinitrés ayant leurs radicaux nitrés dans les positions 2,4'-, 3,4'- et 3,2'- qui sont respectivement les paires sur les positions 4,2'-, 4,3'- et 2,3'. Avec ces trois paires des dérivés synthétisés, l'identité de ces trois est respectivement confirmée par leur absorptions lumineuses et le "mischprobe". (Table 3.)

Table 3.

Radicaux nitrés	4,2'--	2,4'--	4,3'--	3,4'--	2,3'--	3,2'--
Point de fusion	193°	192°	222°	223°	171°	170°
"mischprobe"		191°		221°		170°

On comprendra cette confirmation par la courbe d'absorption de

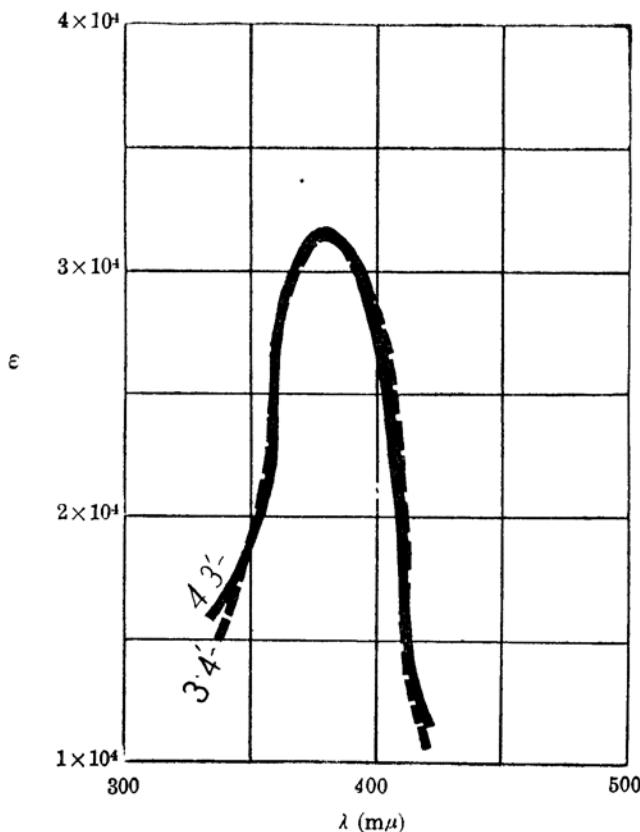
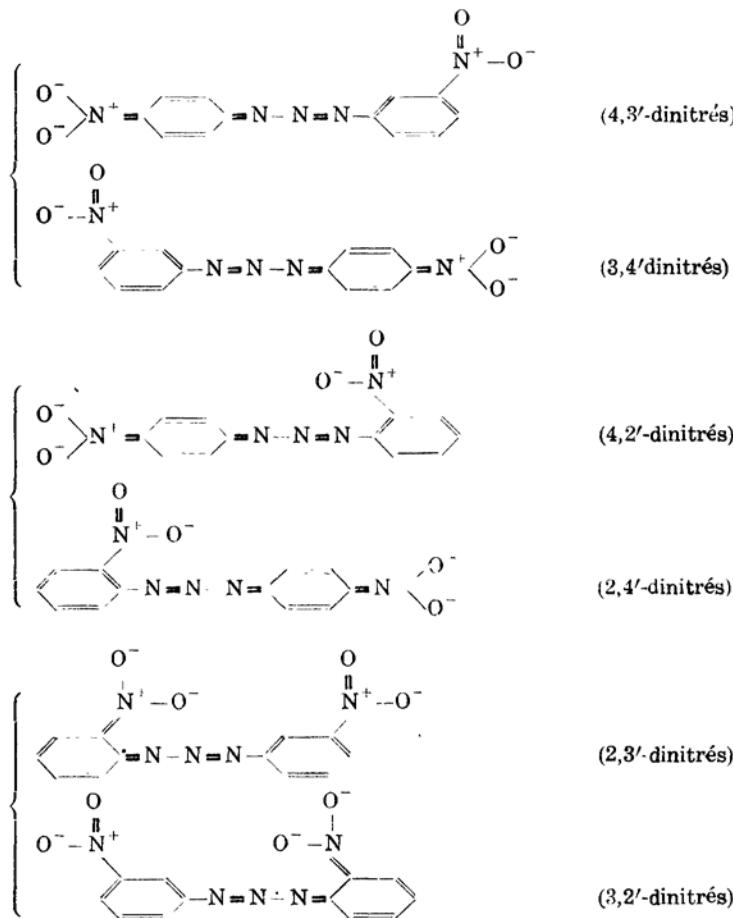


Fig. 5. 4,3'- et 3,4'-Dinitro-triazènes (solutions acétoniques).

l'exemple de Fig. 5 où l'on a pris les deux triazènes 4,3'- et 3,4'-dinitrés dissous dans l'acétone.

Ces expériences nous montrent que les radicaux nitrés asymétriquement entrés des trois paires donnent essentiellement peu de différences aux résultats qui nous présentent une base forte pour déterminer leur constitution chimique.⁽⁸⁾



Résumé. (1) Nous avons préparé le triazène et ses dérivés dinitrés pour mesurer leurs absorptions lumineuses. Nous avons observé que leur principale bande d'absorption se trouve dans la région visible et son voisinage ultraviolet. Ces absorptions sont à peu près semblables en solutions alcooliques et acétoniques, mais un peu différentes en solutions pyridiques.

(2) Nous n'avons pas constaté d'absorption caractéristique correspondante aux deux modes qu'on appelle "type jaune" et "type rouge".

(8) Meldola a prouvé l'identité des isomères par ses produits de la décomposition⁽²⁾.

(3) Nous avons désigné au para- composé la structure quinonique stable et polaire qui peut montrer un pouvoir absorbant fort et bathochromique et la résonance.

(4) Nous pouvons supposer que le petit pouvoir absorbant du l'ortho- composé est probablement dû à une action mutuelle entre les radicaux nitré et aminé en affaiblissant la résonance.

(5) Le méta-composé ne manifeste ni effet bathochromique, ni pouvoir absorbant considérable. Nous en concluons que cette structure ne peut ni se transformer en type quinonique polare, ni présenter de constitution de résonance assez stable.

(6) Nous comprenons que les bandes d'absorption des dérivés nitrés asymétriques donnent les effets superposés appartenant à chaque radical.

(7) Nous avons trouvé que les trois paires de dinitro-triazène asymétriquement nitrés sont identiques par les résultats confirmés par le "mischprobe" et l'absorption lumineuse.

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