

N° 151. — L'absorption dans l'ultraviolet des sels de diazonium; par M^{lle} Anna WOHL.

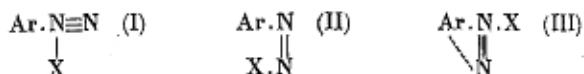
(10.4.1939.)

L'auteur étudie les spectres d'absorption de quelques séries de sels de diazonium, préalablement isolés et purifiés, en vue de connaître l'influence exercée sur cette absorption par différents substituants suivant leur nature et la place qu'ils occupent sur le noyau.

Le fait que certains sel de diazonium sont colorés et que d'autres sont blancs a conduit Hantzsch (1) à étudier la structure de ces composés en relation avec leur couleur. Son attention a été attirée par le fait que certains sels colorés à l'état solide donnent des solutions incolores dans les solvants ionisables tel que l'eau. Ceci prouve d'après ce savant que c'est l'ion azonium de ces corps qui est incolore et qu'à l'état solide, la structure de ces substances doit différer de leur structure en solution.

(1) HANTZSCH, *Ber.*, 1900, 33, 2179; EULER et HANTZSCH, *Ber.*, 1901, 34, 4168.

De plus, il constate que les sels colorés sont plus explosifs que les sels incolores et après une étude systématique il classe les sels de diazonium en plusieurs séries d'après leur pouvoir explosif et l'intensité de leur couleur. Il arrive à la conclusion qu'en solution ces corps sont sous forme de sels de diazonium vrais (I) et, qu'à l'état solide, les sels colorés existent (au moins pour la plus grande partie) sous la forme diazoïque syn- (II), favorisant la décomposition en N_2 et ArX et provoquant la coloration observée. Les sels incolores à l'état solide aurait la structure de sels de diazonium.



Plus tard, le même auteur (2) approfondit la question en soumettant les sels de diazonium à l'étude spectrale. Cette étude, purement qualitative, lui permet cependant de conclure que tous les sels de diazonium, aussi bien colorés qu'incolores, possèdent la même structure. Tous les sels de diazonium (du moins ceux que Hantzsch a étudiés) auraient d'après lui une bande caractéristique de leur fonction due à une valence secondaire entre l'azote trivalent et le noyau benzénique (III).

Ikuzo Fukushima et Masao Horio (3) arrivent à une conclusion différente. D'après ces auteurs, qui ont mesuré les absorptions de sels de diazonium ayant différents substituants sur le noyau benzénique, ces corps peuvent avoir diverses structures suivant le caractère des substituants. Ils attribuent en particulier la formule I aux dérivés ayant les radicaux NO_2 , SO_3H , CO_2H , CH_3 , Cl . La structure des dérivés ayant des radicaux OH , OCH_3 , et OC_2H_5 n'est pas indiquée.

Enfin, en 1936, Waterman et ses collaborateurs (4) soumettent le chlorure de benzenediazonium et le chlorure de *p*-toluenediazonium à l'analyse spectrale. Toutefois ces savants n'ont pas isolé à l'état sec et pur les produits qu'ils ont étudiés. Ils effectuent directement les mesures sur les solutions au sein desquelles ont été faites les diazotations. C'est la disparition complète de NO_2Na qui signale aux auteurs la fin de la réaction, supposée quantitative. Ils ne tirent d'ailleurs aucune conclusion de ces mesures.

(2) HANTZSCH et LIPSCHITZ, *Ber.*, 1912, 45, 3011.

(3) IKUSO FUKUSHIMA et MASAO HORIO *Journ. Soc. chem. Ind. Japon* [suppl.], 1931, 34, 304 B. Les présentes recherches étant terminées, j'ai eu connaissance de ce travail. Je n'ai pas pu me procurer le mémoire original. D'après la traduction anglaise (texte sans courbes) ces savants concluent que les substituants tels que NO_2 , SO_3H , CO_2H , CH_3 , Cl en position ortho-, méta- et para- n'apportent pas de changement dans le caractère de l'absorption du sel de benzenediazonium, les dérivés correspondants ont la même structure que lui; par contre les dérivés du sel de benzenediazonium possédant des radicaux OH , OCH_3 , OC_2H_5 ayant une absorption différente doivent avoir aussi une structure différente.

(4) HARBERTS, HEERTJES, van der HULST et WATERMAN, *Bull. Soc. Chim.* [6], 1936, 3, 648.

J'ai abordé cette étude en vue de déterminer l'absorption quantitative de ces corps, *préalablement isolés et purifiés*, et de connaître l'influence exercée par différents substituants suivant leur nature et la place qu'ils occupent sur le noyau.

L'étude a porté sur les sulfates de diazonium dérivés des amines suivantes :

Aniline, ortho-, méta- et para-toluidines, ortho- et para-anisidines, acides ortho-, méta- et para-aminobenzoïques et β -naphtylamine.

Toutes les mesures ont été effectuées sur des corps qui avaient été isolés à l'état solide.

En m'inspirant de la méthode de Knoevenagel (5) et choisissant pour chaque sel des proportions d'acide, de nitrite d'amyle et de solvant convenables, j'ai opéré de la façon suivante :

Les bases dissoutes dans l'alcool absolu, puis acidifiées par l'acide sulfurique concentré en excès ont été traitées à des températures variant de -5° à $+20^{\circ}$, selon le produit, par un léger excès de nitrite d'isoamyle fraîchement distillé. On laisse la réaction s'achever pendant une demi-heure et l'on précipite le sel de diazo-

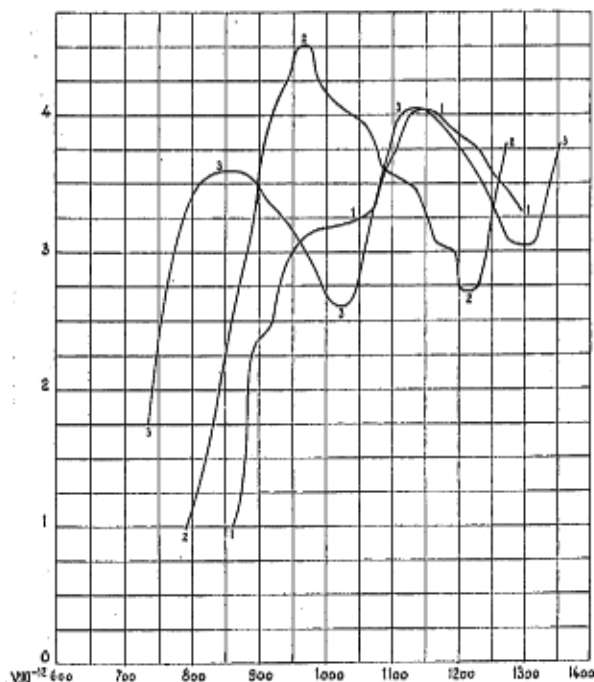


Fig. 1.

Ordonnées : log. ε.

(5) KNOEVENAGEL, *Ber.*, 1895, 28, 2048.

nium en ajoutant de l'éther anhydre et en refroidissant la solution dans la glace ou dans un mélange réfrigérant. (Les sulfates des acides aminobenzoïques n'étant pas solubles dans l'alcool la diazotation se poursuit en phase hétérogène, il est donc préférable, dans ce cas, de prolonger la durée de la réaction.) Dans le cas de l'aniline, pour avoir un corps pur, il faut opérer dans l'acide acétique anhydre. Les sels de diazonium solides ont été essorés et recristallisés ensuite dans des solvants appropriés.

La recristallisation de ces corps présente des grandes difficultés, car au cours de la cristallisation, il se forme des petites quantités de phénols qui copulent avec les sels de diazonium, en donnant des colorants. Dans beaucoup de cas, les meilleurs résultats ont été obtenus en effectuant une précipitation fractionnée; une première addition limitée d'éther dans la solution (alcoolique, acétique, etc.), fournit une tête de précipitation contenant des impuretés, la fraction suivante, la plus propre, est recristallisée ultérieurement, les queues de fractionnement contiennent le colorant formé.

Les produits propres et secs pesés et dissous dans un volume déterminé d'eau donnent les solutions employées pour les mesures spectrales.

Pour éviter la trop grande décomposition de certains sels insta-

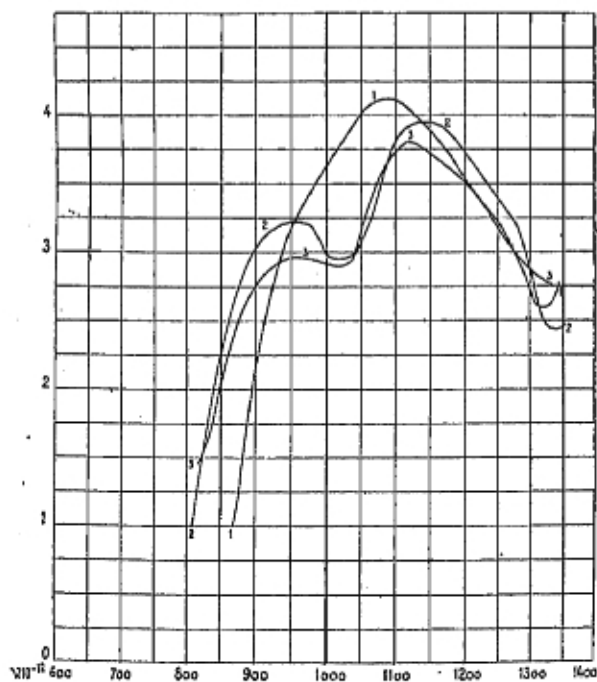


Fig. 2

Ordonnées : log. ϵ .

bles sous l'action de la lumière ultraviolette, les solutions n'ont jamais été éclairées plus de 20 sec. D'autre part, les solutions concentrées étant plus instables, je me suis adressée de préférence à des solutions très diluées N/100, N/1000.

Dans la fig. I se trouvent tracées les courbes d'absorption des solutions aqueuses des sulfates de benzènediazonium (1), de *p*-méthoxybenzènediazonium (2) et de *o*-méthoxybenzènediazonium (3).

La fig. II contient les courbes d'absorption des solutions aqueuses des sulfates de *p*-toluènediazonium (1), de *o*-toluènediazonium (2) et de *m*-toluènediazonium (3).

Enfin dans la fig. III sont tracées les courbes d'absorption des solutions aqueuses des sulfates de *o*-carboxy-benzènediazonium (1), de *p*-carboxy-benzènediazonium (2), de *m*-carboxy-benzènediazonium (3) et de β -naphthalènediazonium (4).

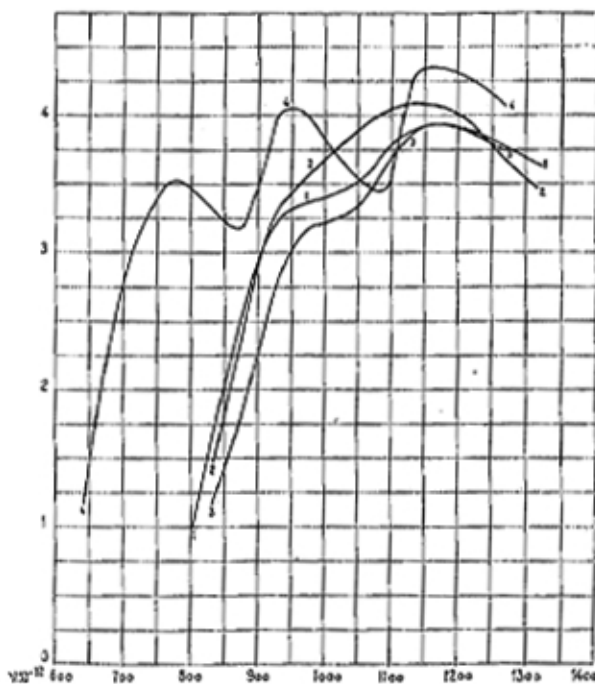


Fig 3

Ordonnées : log ϵ .

Si l'on étudie les courbes de ces substances, on s'aperçoit que :
 1° D'une manière générale la branche ascendante de la première bande des dérivés ortho-substitués est plus proche du visible que celle du dérivé para correspondant, par contre, le coefficient d'absorption pour le maximum est plus élevé dans le cas des dérivés para-substitués.

2° L'allure générale de la courbe des dérivés méta- se rapproche de celle des dérivés ortho-, l'absorption pour les maxima différant peu pour ces deux isomères.

3° Les courbes des dérivés ortho- et méta- se composent de deux branches distinctes ayant deux maxima ou, au moins, un point d'inflexion, comme pour le cas des acides aminobenzoïques.

Par contre les courbes des dérivés para- n'ont qu'une branche et un seul maximum dans la région spectrale étudiée.

4° Le sulfate de β -naphtalènediazonium présente trois bandes avec trois maxima; la première bande est nettement décalée vers le visible par rapport à celles des dérivés de la série benzénique, ce qui était d'ailleurs à prévoir à cause de la présence du noyau naphtalénique dans la molécule.

D'après ce qui précède et comme il était à penser d'après ce que l'on connaît des relations entre les structures et l'absorption des corps dans l'ultraviolet et le visible (8), la conception de Ikuzo Fukushima et Masao Horio qui pensent que les substitutions en position ortho-, méta- et para- ne changent pas les spectres d'absorption des sels de diazonium est tout à fait injustifié. De plus, il est impossible d'admettre avec Hantzsch qu'il y a une bande caractéristique de la fonction diazonium.

Aucune loi d'ensemble ne se dégage de ces mesures, les courbes des différents produits ayant beaucoup d'individualité.

Dartmouth College DRB

LendingLibrary RAPID:COF
LendingString
Patron

BorrowerTN 562835
Rush? *Ariel*
MaxCost:

Journal Title Bulletin de la Soci{acute}et{acute}e chimiq
Volume/Issue 6 ()
Month/Year 1939
Pages 1319 - 1324
Author A. Wohl
Title L'absorption dans l'ultraviolet des sels de diazonium

NEW: Morgan Library
same

Call # ND S6777B

Location: Kresge Storage

OdysseyIP 129.82.28.195



Ariel 129.82.31.248



DartDoc TN 511187



ILLNumber -5422181



0037 8968