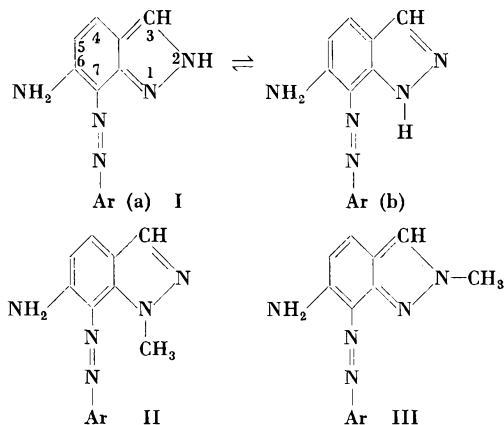


Relation entre constitution, couleur et solidités à la lumière dans la série des colorants indazoliques basiques

Par Robert SUREAU

Compagnie Française des Matières Colorantes, Laboratoire Central de Recherches, Saint-Denis

Nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés tinctoriales vis-à-vis des fibres polyacryliques des colorants aminoindazoliques de formule I, II et III, formu-



les dans lesquelles Ar représente un noyau phényle substitué ou non par des atomes d'halogène ou des groupes non solubilisants.

Les différences de nuances observées, en teinture sur *Orlon* ou *Crylor*, consignées pour un certain nombre d'exemples dans le tableau 1 apparaissent surprenantes à première vue, pour des composés de constitutions si voisines. On constate en effet que les colorants du type II qui donnent une gamme de jaunes, sont considérablement hypsochromés par rapport aux colorants de type I et III, eux-mêmes très voisins. De plus, alors que la solidité à la lumière de ces derniers est le plus souvent bonne à excellente, elle est médiocre ou nulle dans le cas des colorants II.

La comparaison des structures des isomères II et III respectivement benzénoïde et quinoïde* semblait devoir fournir l'explication de ces écarts, d'autant plus que les colorants I présentent toujours une nuance intermédiaire entre celles des colorants II et III quoique beaucoup plus proche de ces derniers. Cette particularité s'expliquait très bien par l'existence de l'équilibre tautomère où la forme (a) serait largement prépondérante, l'atome d'H se trouvant fortement déplacé vers la position -2 par la présence du groupe azoïque en -7, déplacement dont nous apporterons plus loin la preuve expérimentale.

Si cette hypothèse permet d'expliquer par une analogie de structure la grande similitude des propriétés tinctoriales sur *Orlon* des colorants I et III, elle échoue

totalement à justifier seule les effets observés sur la fibre *Courtelle*. En effet, ce sont, cette fois, les colorants du type I et II qui colorent cette fibre en jaune. Seuls, les colorants III la teignent encore en orangé ou rouge. Il était difficile d'admettre qu'un même colorant puisse être benzénoïde sur une fibre et quinoïde sur une autre.

L'examen des caractères de solubilité des colorants I, II et III suggère une autre explication. Les colorants I et III sont bien solubles en milieu acide minéral dilué. Les colorants II sont pratiquement insalifiables en milieu aqueux. Ces différences considérables sont mises en évidence d'une façon plus précise par les résultats des mesures de pK_a faites selon la méthode spectrographique imaginée par HAMMETT¹ (voir tableau 1). Il s'ensuit que les colorants I et III sont salifiés par les fibres d'*Orlon* ou de *Crylor* alors que les colorants II teignent par simple plastosolubilité à l'état de bases libres. Les résultats observés sur *Courtelle* montrent que cette fibre présente un caractère moins acide que les précédentes et qu'elle exige de la part des colorants une basicité minimum plus élevée pour que la combinaison fibre-/cation-colorant puisse se faire de façon appréciable.

Nous proposerons maintenant, en nous appuyant sur les données expérimentales, une explication des écarts de basicité observés.

Un premier fait concerne la basicité relative des isomères CH_3 -1 et CH_3 -2 des dérivés nitroindazoliques. On constate que dans tous les cas, quelle que soit la position du groupe NO_2 l'isomère CH_3 -2 est plus basique que son correspondant méthylé en -1. Nous avons d'ailleurs mis à profit cette propriété pour mettre au point une méthode de séparation rapide des deux isomères par différence de solubilité dans HCl 1/1 dans lequel l'isomère CH_3 -2 est soluble et l'autre non².

Quelle peut être la raison de la relative basicité des isomères CH_3 -2 ? A ce propos, il nous semble utile de faire un retour sur la constitution attribuée aux composés indazoliques substitués à l'azote en 2. Les auteurs récents, en particulier BARCLAY, CAMPBELL, DODDS³ admettent la forme quinoïde IV en se fondant sur le fait que dans le nitro-5 bromo-3 indazole le brome est déplacé au moins partiellement par la pipéridine, ce qui ne peut s'expliquer que par l'existence d'une suite de

* Nous verrons plus loin ce qu'on peut penser de la forme quinoïde admise communément pour les dérivés III.

¹ L. A. FLEXSER, L. P. HAMMETT et A. DINDWALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2103.

² R. SUREAU et R. PERNOT, *Compte-Rendu du XXXI^e Congrès international de Chimie industrielle, Liège 1958*, II, 469-72.

³ I. M. BARCLAY, N. CAMPBELL, G. DODDS, *J. Chem. Soc.* 1941, 113-8.

Tableau 1: Colorants dérivés d' amino-6 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C ^a	N%		Maximum d'absorption $\lambda_{m\mu}$ ^b		pK _a	$\Delta \pm$	Nuances ^c et solidités lumière ^d			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
1	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	—	198–199	25,8	25,6	445	485	+ 2,08	0,03	orangé	3	jaune d'or	2
2	dito	1	212–213	24,5	24,5	430	390–500	— 3,15	0,15	jaune	1	jaune pâle	3
3	dito	2	219–220	24,5	24,3	460	460–495	+ 5,51	0,02	orangérougeâtre	5	orangé	2
4	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	188–189	26,2	25,8	370–440	505	+ 4,52	0,02	rouge	6	corail	2–3
5	dito	1	203–204	24,9	25,5	415	415–490	— 3,00	0,15	jaune	2	jaune	1
6	dito	2	212–213	24,9	24,2	480	510	+ 6,85	0,03	rouge bleuté	6–7	rouge	4–5
7	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	—	215–216	25,8	25,7					orange	3–4	jaune d'or	2
8	dito	1	232–233	24,5	24,4					jaune	2	jaune pâle	1
9	dito	2	181–182	24,5	23,8					orangérouge	5–6	orange	3
10	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	151–152	26,2	26,0					rouge	5–6	jaune	3
11	dito	1	172–173	24,9	25,6					jaune kaki	3	jaune d'or	4–5
12	dito	2	191–192	24,9	24,6					rouge bleuté	6	rouge	4–5
13	di-OCH ₃ -2-5 C ₆ H ₃	—	201–202							corinthe	6	brun clair	2–3
14	dito	1	184–185							jaune ocre	3–4	jaune	3
15	dito	2	167–168							corinthe	6–7	corinthe	4–5

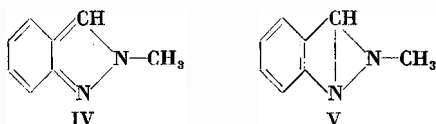
^a Tous les P.F. cités dans ce travail ont été pris au bloc MAQUENNE.

^b Lorsque la courbe présente deux maximums d'absorption, le chiffre correspondant à la plus importante a été composé en italiques.

^c Toutes les teintures ont été faites à 1% en milieu faiblement acide sulfurique.

^d Exposition au «Xénotest».

doubles liaisons conjuguées entre les carbones substitués par NO₂ et Br.



Parmi les auteurs plus anciens, certains tenaient pour la forme pontale V, FRIES⁴ entre autres, qui, en accord avec la règle empirique qu'il a émise, pensait que les composés polynucléaires doivent être surtout représentés par le maximum de cycles du type KEKULÉ. L'objection principale à l'encontre de cette représentation résiderait dans la tension excessive exigée par le cycle triangulaire. Cependant, ces cycles existent et l'on admet que dans le cyclopropane ou l'éthylèneimine, par exemple, les orbitales des liaisons d'électrons σ ne sont pas coaxiales, la déflexion rendant ainsi admissibles les tensions internes (fig. 1)⁵. La liaison 1,3 de la formule V

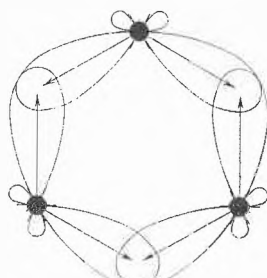


Fig. 1

⁴ K. FRIES, K. FABEL et H. ECKHARDT, *Liebigs Ann. Chem.* 550 (1942) 31–49.

⁵ J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson, Paris 1957, p. 24.

n'est donc pas invraisemblable et pourrait être du type de celle qui relie les C méso de l'anthracène, liaison dite ineffective⁶.

En fait, nous pensons que les formules IV' et V' représentent les formes limites purement covalentielles de l'état de mésomérie de la molécule, ce qui concilie les arguments des différents auteurs en faveur de chacune (fig. 2)

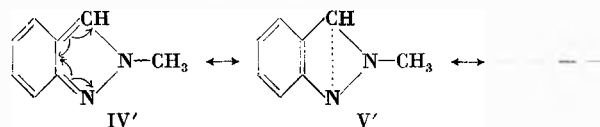
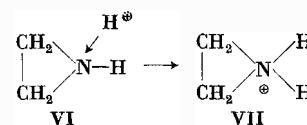


Fig. 2

Ceci ne préjuge en rien des nombreuses formes polarisées possibles, correspondant à ces deux formes et dont l'écriture serait assez vaine puisque leur « poids » réel dans l'état mésomère ne peut être déterminé que par le calcul, entreprise qui, à notre connaissance, n'a pas encore été tentée pour la molécule de l'indazole.

Pour ce qui nous intéresse ici, la forme pontale V ou V' fournit par analogie une explication plausible de la relative basicité du cycle. On explique en effet la basicité accentuée de l'éthylèneimine par le fait que le pincement des valences de l'azote (VI) favorise l'établissement d'un état tétragonal moins tendu (VII) par captation d'un proton⁷.



⁶ *Id.*, *ibid.* 12.

⁷ *Id.*, *ibid.* 430.

Tableau 2: pK_a des amino-indazoles

NH ₂	CH ₃	pK_a $\Delta = \pm 0,03$	P. F. °C
4	—	3,29	150–151
4	1	3,28	120
4	2	3,45	108
4	6	3,72	130
4	1–6	3,60	96
4	2–6	3,80	198
5	—	5,15	177
5	1	4,91	155
5	2	5,00	127
6	—	4,02	210
6	1	3,75	172–173
6	2	4,14	154
7	—	3,05	155–156
7	1	3,06	135
7	2	3,55	73

La même explication semble valable pour la forme V des dérivés indazoliques substitués à l'azote en -2.

Nous avons ensuite mesuré les pK_a des dérivés aminés méthylés en -1 et -2. Chaque groupe d'isomères présente des pK_a très voisins de celui du dérivé non méthylé correspondant. Cependant, dans chaque cas le dérivé méthylé en -2 reste plus basique que son proche parent méthylé en -1; l'effet étant maximum pour le dérivé 7-NH₂ 1-CH₃ pour lequel des deux substituants sont les plus voisins (voir tableau 2).

Il y a donc transmission au groupe NH₂ des variations de basicité de l'hétérocycle des dérivés nitrés précédents.

On peut concevoir que cette transmission s'effectue également lors du passage aux azoïques. Mais en l'occurrence, les écarts observés, de même sens, sont considérablement accrus (tableau 1) et doivent être attribués à un facteur supplémentaire, prépondérant, de nature stérique.

Il y a lieu, en effet, de penser que la salification des colorants amino-azoïques indazoliques s'effectue d'une façon similaire à celle qui ressort pour les colorants plus simples *p*-amino-azo-benzéniques, des travaux de HANTZSCH⁸ précisés plus récemment par divers auteurs⁹. En adoptant les conclusions de ces auteurs les colorants indazoliques salifiés se représentent par un équilibre tautomère entre les formes A et B (fig. 3). Les formes A sont fortement colorées, la forme B l'est faiblement.

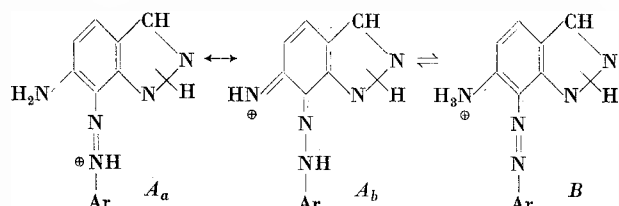


Fig. 3

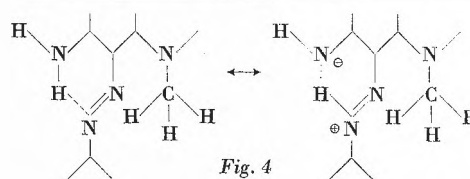
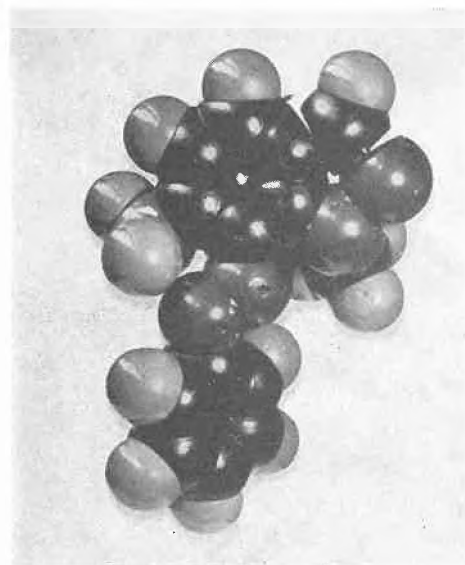


Fig. 4

Cette dernière affirmation est étayée par le fait connu que l'iodure de *p*-triméthylaminoazobenzène a pratiquement le même spectre d'absorption que l'azobenzène¹⁰.

Elle trouve aussi un puissant argument dans la comparaison des pK_a de l'amino-6 méthyl-2 indazole et de ses dérivés azoïques. Le pK_a de ces derniers est nettement plus élevé que celui de l'amine de départ. Si la forme B existait seule, le groupe azoïque, électro-attractif, devrait avoir un effet inverse.

Remarquons que les schémas de la figure 3 ne font pas état d'une possible ionisation sur les azotes indazoliques. L'examen de l'évolution des spectres d'absorption en fonction du pH du milieu montre qu'une seconde ionisation se manifeste bien dans certains cas, mais dans un milieu sulfurique déjà fortement concentré. Cette deuxième ionisation correspond à un pK_{a2} situé entre -2 et -3 et est à attribuer au noyau indazolique. Elle est totalement négligeable dans les processus tinctoriaux qui nous occupent.

Pour en revenir aux colorants de formule II, nous interprétons de la façon suivante les faits observés: le groupe CH₃ en -1, d'encombrement stérique important, tend à rejeter la liaison azoïque vers le groupe NH₂, gênant, de ce fait, la formation éventuelle d'un azote quaternaire, aussi bien aminique qu'azoïque. De plus, la probabilité de coplanarité des deux noyaux substituant la liaison azoïque devient faible et la structure obtenue rend plausible l'établissement d'une liaison H entre les azotes des groupes amino et azo, tendant à annihiler le caractère basique de la molécule (fig. 4).

⁸ A. HANTZSCH et A. BURAWOY, *Chem. Ber.* 63 (1930) 1760–74.

⁹ G. M. BADGER, R. G. BUTTERY et G. E. LEWIS, *J. Chem. Soc.* 1954 1888.

¹⁰ A. PONGRATZ, G. MARKGRAF et E. MAYER-PITSCH, *Chem. Ber.* 71 (1938) 1287.

De là découle la basicité extrêmement faible observée uniquement dans le cas des colorants présentant cette structure particulière.

Action du sulfate de méthyle sur les colorants du type I, II et III

Afin de les transformer en composés possédant un ammonium quaternaire à l'hétérocycle, nous avons soumis ces colorants à l'action du sulfate diméthyle en solution d'un hydrocarbure tel que le chlorobenzène. Dans le cas des colorants non méthylés (I), cette action se traduit par une simple méthylation en position 2. Le colorant méthylé, salifié simultanément par le radical sulfométhyle libéré, précipite et la réaction ne se poursuit pas plus avant. La réaction est rapide et pratiquement quantitative. De plus, contrairement à ce qu'on observe dans le cas des nitro-indazoles, le groupe CH_3 ne se fixe qu'en position 2*. Ceci justifie ce qui a été dit plus haut, concernant le déplacement, par la présence du groupe azo en 7, de l'équilibre tautomère vers la forme (a). La nature saline non quaternaire des colorants ainsi obtenus se démontre facilement puisqu'il suffit d'alcaliniser leur solution aqueuse pour libérer le colorant identique à celui obtenu par copulation directe du diazo correspondant sur l' amino-6 méthyl-2 indazole.

Par contre, l'action du sulfate diméthyle sur deux isomères II et III conduit bien, cette fois, à un même sel quaternaire (VIII) (fig. 5), conformément à la réaction connue des nitro-5 méthyl-1 et méthyl-2 indazoles avec ICH_3^{11} .

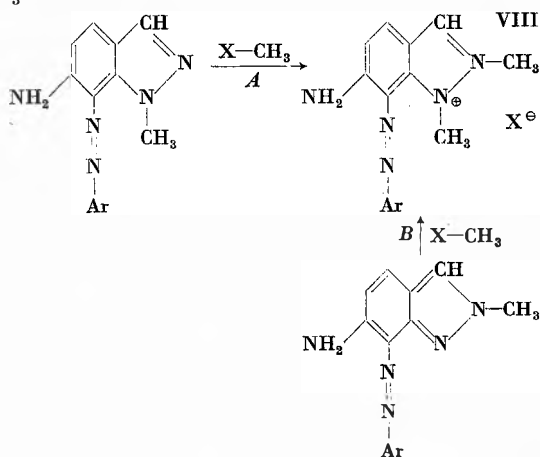


Fig. 5

Toutefois, la voie A donne un meilleur rendement et un produit plus pur que la voie B, cette dernière impliquant l'introduction d'un CH_3 en position 1, rendue plus difficile par empêchement stérique. Le caractère quaternaire à l'hétérocycle de ces sels est confirmé par le fait qu'ils ne sont pas déplacés par la soude. Ils teignent les fibres acryliques en jaunes vifs et corsés, de bonne solidité à la lumière. Cette forte hypsochromie, par rapport aux

* Au moins lorsque Ar est substitué, comme c'est le cas, par des substituants électro-répulsifs.

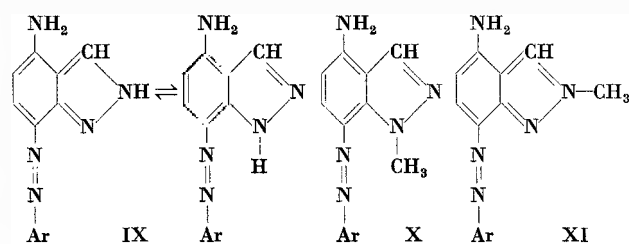
¹¹ K. FRIES et H. TAMPKE, *Ann. Chem.* 454 (1927) 307.

colorants du type I et III, s'explique ici par la non-conjugaison de l'azote quaternaire avec le chromophore azo, ce qui coupe toute résonance entre eux, et aussi par le fait que la molécule ne peut plus admettre une deuxième salification au moins dans les conditions de la teinture.

Etude des colorants dérivés d' amino-4, -5 et -7 indazoles

Il était intéressant de confronter les résultats fournis par ces différentes séries isomères avec ceux qui viennent d'être rapportés, puisque dans ces nouvelles séries les effets stériques ne peuvent plus jouer de la même façon sur le groupe NH_2 .

a) Colorants dérivés d' amino-4 indazole



Disons d'abord un mot de la synthèse du nitro-4 indazole nécessaire à leur préparation. La synthèse connue fait appel à la méthyl-2 nitro-3 aniline comme matière première de départ. Cette base est fastidieuse à préparer³ et nous avons élaboré la méthode suivante plus rapide (fig. 6)

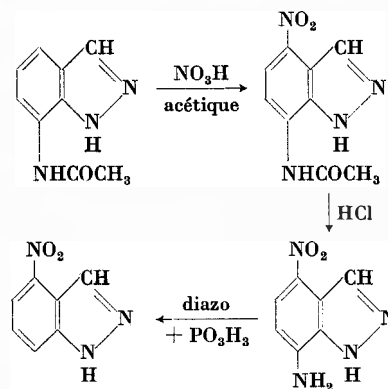


Fig. 6

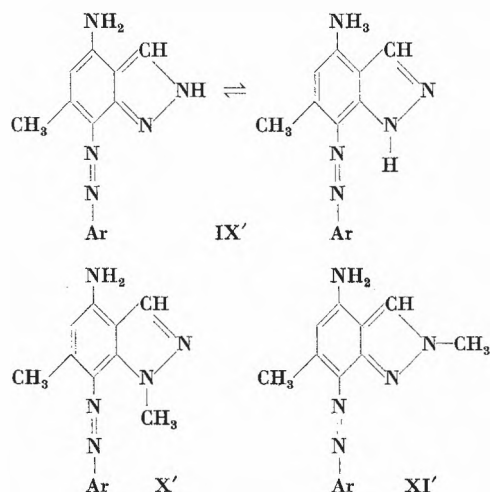
Les colorants IX, X et XI sont ceux qui se rapprochent le plus de la série de l' amino-6 indazole, puisque seul, le groupe NH_2 est déplacé de -6 en -4.

En effet, les nuances fournies par les colorants IX et XI et leurs correspondants I et III sur *Orlon* ou *Crylor*, sont très voisines. Les colorants X, par contre, montrent une différence évidente avec leurs homologues II (tableau 3) qui confirme l'hypothèse de l'encombrement stérique émise pour ces derniers. La molécule X peut être librement coplanaire et la salification est facile (pK_a), la gêne réciproque entre les groupes NH_2 et azo n'existant plus. Enfin, la nette bathochromie des colorants X par rapport aux colorants IX et XI semble générale et se retrouve particulièrement pour les états

salifiés, dans les séries dérivées des amino-5 et -7 indazoles. Cet effet est donc caractéristique de la structure des dérivés 1-méthylés sauf pour la série dérivée de l' amino-6 indazole où l'effet est masqué par le facteur stérique prépondérant.

Ce résultat montre que les formes réputées benzénoïde de X et quinoïde de XI ne fournissent aucune explication générale possible.

Certains colorants particuliers, dérivés de cette série nous ont enfin permis de confirmer et de préciser les résultats relatifs à la série aminée en 6 et méthylée en 1 (formule II). Nous avons, à cette fin, exécuté la synthèse d'une série de colorants IX', X' et XI' méthylés en -6.



Nous pensions, *a priori*, que si l'introduction du groupe CH_3 en 6 changerait peu les propriétés des colorants IX et XI, elle devrait, par contre, réintroduire pour les colorants X' un facteur stérique important, permettant d'analyser plus finement, d'une part, l'influence de la non coplanéité de la molécule, d'autre part, celle de la variation d'ionisation sur les caractères tinctoriaux.

La comparaison des colorants 20 et 29 du tableau 3 confirme de façon manifeste cette attente. Le N° 20 est un rubis corsé, le N° 29 est un rose sans rendement tinctorial malgré une concentration initiale est un épuisement identiques. L'introduction du groupe CH_3 en 6 provoque un double effet : hypochrome et hypochrome qui s'interprète logiquement de la façon suivante : effet hypochrome dû à la non coplanéité de la molécule qui coupe la résonance – effet hypochrome dû au déplacement provoqué par l'empêchement stérique, de l'équilibre tautomère entre les formes ionisées à la liaison azoïque et la forme ionisée sur le groupe aminé, vers cette dernière moins colorée.

Bien que dans cette série quelques difficultés se soient présentées dans la mesure des pK_a (colorants 18 et 30) les autres résultats, acquis avec certitude, rendent bien compte des phénomènes observés. En particulier, la comparaison des pK_a des colorants 20 et 29 avec celui du colorant 5 (4,6, 0,8 et -3,0) est très démonstrative.

b) Colorants dérivés d' amino-5 indazole (fig. 7) et d' amino-7 indazole (fig. 8)

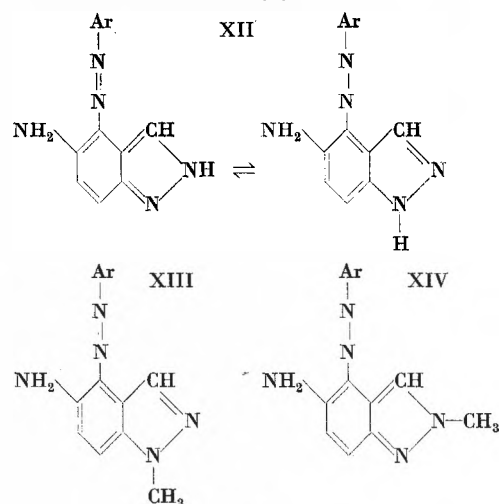


Fig. 7

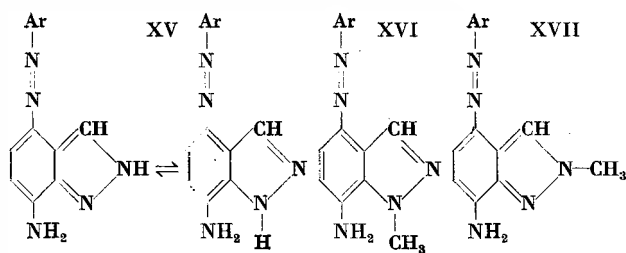
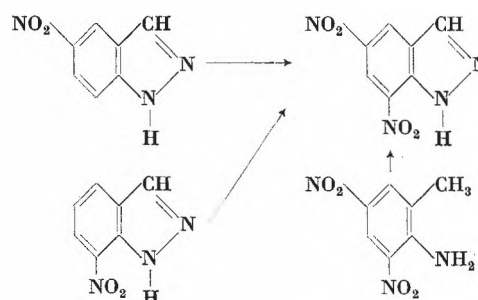


Fig. 8

Ces deux séries s'apparentent par la commune position du groupe azoïque en -4.

On ne trouve dans la littérature qu'une seule référence concernant la préparation des nitro-7, méthyl-1 et -2 indazoles¹². L'auteur n'apportant aucune preuve de l'identité de chacun des deux isomères, il nous a paru nécessaire de l'établir préalablement à toute autre étude.

Nous avons commencé par vérifier que la nitration des nitro-5 et nitro-7 indazoles aboutit au même dérivé dinitro-5,7, ce qui n'était pas évident puisque le nitro-6 indazole se dinitre en 5 (4-13) (fig. 9)



Recristallisé de l'alcool butylique
P.F. : 223–223°C (litt. : 215°C¹⁴)

¹² R. R. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1955, 2418.

Nous avons appliqué la même réaction au nitro-5 méthyl-2 indazole connu et au nitro-7 méthyl-2 indazole supposé. Nous avons bien obtenu le même dérivé dinitro-5,7 méthyl-2 indazole (P. F.: 267–268°).

Enfin, nous avons appliqué aux dérivés bromo-3 nitro-7 méthyl-1 et -2 indazoles la méthode de BARCLAY, CAMPBELL et DODDS³ qui leur avait paru suffisante pour affirmer le caractère quinoïde des dérivés substitués en -2. Traités à la pipéridine à 95° pendant 5 heures, l'isomère CH₃-1 est inerte et l'isomère CH₃-2 libère 17% de son brome. Cette dernière réaction positive est moins nette que dans le cas du bromo-3 nitro-5 méthyl-2 indazole (40% de Br libéré pour 3 h de réaction) mais ce résultat est normal par suite de l'allongement de la chaîne de doubles liaisons conjuguées. Remarquons que cette activation du brome, relativement faible dans les deux cas favorables, montre bien que la forme quinoïde ne peut avoir qu'une participation partielle à la constitution réelle de la molécule considérée.

Pour en revenir aux colorants de ces deux séries, la position commune du groupe azoïque en -4 leur confère une similitude de propriétés physiques et tinctoriales qui les fait se distinguer des deux premières séries par une nette bathochromie, un caractère basique plus faible, allant de pair avec une affinité et des solidités lumière faibles ou médiocres. Par contre, on retrouve dans ces deux séries, la bathochromie des dérivés 1-méthylés observée dans la série de l'amino-4 indazole non substitué en -6.

On remarque enfin, que c'est la série des colorants de l'amino-5 indazole qui présente les plus faibles solidités à la lumière. Nous avons d'ailleurs constaté que leur édifice est assez fragile car ils sont détruits par une courte ébullition en milieu alcoolique chlorhydrique, épreuve subie sans dommage par les colorants des autres séries. Il est possible que cette relative fragilité soit due au fait que l'amino-5 indazole conserve plus ou moins le caractère d'un *p*-phénylènediamine inapte à la copulation.

En résumé, bien que les chiffres attribués aux solidités à la lumière résultent d'une appréciation assez subjective, surtout pour les colorants de faible solidité, on constate pour les teintures sur *Orlon* un net parallélisme entre basicité et solidité à la lumière, que l'on compare entre eux les colorants d'une même série, ou les isomères d'une série à l'autre, une des conditions essentielles de solidité étant que la fibre salifie le colorant. La basicité minima au-dessous de laquelle le colorant n'est plus salifié par la fibre semble variable d'une série à l'autre. Les quatre séries étudiées se classent par ordre de basicité et solidités décroissantes comme suit : série des amino-6, -4, -7 et -5 indazoles.

En ce qui concerne la *Courtelle*, les résultats sont moins significatifs. Cela semble dû au fait que cette fibre présenté un caractère plus hybride que l'*Orlon* ou le *Crylor*.

Partie expérimentale

A. Préparation des colorants

Cette préparations se fait de façon connue, par coulée de la solution diazoïque dans la solution aqueuse de l'aminindazole dissous à l'état de chlorhydrate en quantité stœchiométrique. La copulation est achevée par neutralisation progressive au moyen d'une solution d'acétate de sodium, puis, au besoin, d'ammoniaque. On passe enfin en milieu franchement alcalin par un excès d'ammoniaque pour libérer le colorant qui avait commencé à précipiter à l'état de chlorhydrate. On filtre, lave et sèche à l'étuve.

Pour les colorants les plus basiques ce traitement ammoniacal ne suffit pas à déplacer complètement le colorant libre de son sel. Après filtration on le reprend à l'eau chaude par un léger excès de soude caustique.

Tous ces colorants ont été recristallisés jusqu'à P. F. constant dans le benzène, le chlorobenzène, ou parfois, le cyclohexane lorsque leur solubilité est trop grande dans les carbures aromatiques.

B. Action du sulfate diméthylque sur les colorants du type I

Préparation du colorant N° 6 du tableau I

On dissout 5,3 g du colorant N° 1 (*o*-anisidine → amino-6 indazole) dans 150 cm³ de chlorobenzène bouillant. Dans cette solution bien agitée on introduit en 15 minutes environ un mélange de 5 g de sulfate diméthylque et de 20 cm³ de chlorobenzène. On maintient à légère ébullition pendant une heure. Il se forme rapidement un précipité brun rouge foncé du sel du colorant méthylé en position 2. On filtre après refroidissement, lave au chlorobenzène et sèche à l'étuve. Poids recueilli : 7,3 g. En reprenant la solution aqueuse de ce produit par la soude on précipite le colorant à l'état de base libre. P.F. après recristallisation du chlorobenzène : 212–213°C, sans abaissement par mélange avec le colorant obtenu directement en copulant le diazo d'*o*-anisidine sur le méthyl-2 amino-6 indazole.

C. Action du sulfate diméthylque sur les colorants du type II et III

a) Réaction avec le colorant N° 3 du tableau I

On opère comme ci-dessus sur 5,7 g du colorant N° 3 (*o*-chloraniline → méthyl-2 amino-6 indazole) dissous dans 100 cm³ de chlorobenzène. On obtient 7,2 g d'un précipité jaune brun qu'on redissout dans 100 cm³ d'eau. On ajoute de l'ammoniaque en léger excès qui précipite un peu de colorant de départ qui n'a pas réagi. On filtre au bout d'une heure et acidifie le filtrat par un fort excès d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate du colorant de formule VIII cristallise sous forme de cristaux jaune d'or, P.F. brut : 258–259°C, recristallisé de l'éthanol, P.F. : 262–263°C (bloc MAQUENNE).

Analyse :

Calculé pour C₁₅H₁₅N₅Cl₂, ½ H₂O :

C 52,15 % H 4,68 % N 20,3 % Cl 20,6 %

Trouvé :

C 51,5 % H 4,9 % N 20,8 % Cl 20,7 %

b) Réaction avec le colorant N° 2 du tableau I

En remplaçant le colorant N° 3 par son isomère 1-CH₃ (colorant N° 2) on obtient un composé quaternaire brut jaune d'or intégralement soluble en milieu ammoniacal. La solution rendue chlorhydrique précipite le même sel que dans l'opération précédente. P. F. : 262–263°C.

D. Préparation de l' amino-4 indazole et de ses dérivés 1 et 2 méthylés

a) Nitro-4 amino-7 indazole

55 g de nitro-4 acétylamino-7 indazole (préparé selon¹³ sont chauffés à l'ébullition dans 800 cm³ d'éthanol et 250 cm³ d'HCl concentré pendant une heure. On laisse refroidir, verse dans 1,500 cm³ d'eau et de glace, laisse reposer une heure, filtre, lave et sèche à température modérée. Poids sec : 42 g, P.F. : 320°C décomposition.

Pour l'analyse on recristallise de l'acide acétique : aiguilles rouges.

Analyse :

Calculé pour C₇H₆O₂N₄ : C 47,2 % H 3,37 % N 31,4 %
 Trouvé : C 47,4 % H 3,9 % N 30,9 %

b) Nitro-4 indazole

18 g de nitro-4 amino-7 indazole sont dissous dans 200 cm³ d'eau et 25 cm³ de soude 10 N à température ambiante. On ajoute 14 cm³ de solution de nitrite de sodium à 50 %, refroidit à 0°C et introduit sous liquide en l'espace d'une heure environ, cette solution dans un mélange brassé énergiquement de 100 cm³ HCl 10 N et 100 g de glace pilée. Température : -10 à +7°C. On brasse encore une demi-heure, filtre une crasse brune sur large bûchner et introduit goutte à goutte dans le filtrat maintenu entre 0 et 5°C, 75 cm³ PO₃H₃ 50 %. L'azote se dégage et le nitro-4 indazole commence à précipiter. Après 3 à 4 heures d'agitation, le diazo a disparu. On filtre et lave à neutralité. Le précipité qui contient une impureté est extrait à l'eau bouillante en plusieurs fois (en tout 1 l) en présence d'un peu de noir décolorant. Le nitro-4 indazole cristallise du filtrat par refroidissement. Poids sec environ 5 g, P.F. : 201–202°C (litt. : 202–203°C). Il reste environ 2,5 g de produit dans les eaux-mères de cristallisation.

c) Nitro-4 methyl-1 et -2 indazoles

On dissout 30 g de nitro-4 indazole dans 1 l d'eau et 30 g KOH. On chauffe à 50°C pour dissoudre, filtre une légère crasse et à 50°C introduit goutte à goutte 46 g de sulfate diméthylque. On brasse 1 heure à 50°C, laisse refroidir, filtre le précipité, lave et essore. Le précipité est repris par 450 cm³ d'HCl 5 N à 75°C. On laisse refroidir et filtre après 15 heures environ. On lave avec 100 cm³ d'HCl 5 N, puis à l'eau à neutralité.

Le filtrat et les solutions de lavage contenant principalement l'isomère 2-CH₃ sont mélangés et neutralisés par NH₄OH qui précipite le produit. Poids sec : 4,1 g. P.F. brut : 87–88°C, recristallisé de l'heptane : aiguilles jaune intense, P.F. : 100–101°C (litt. : 98–101–103°C)³.

Le précipité insoluble dans HCl 5 N contient l'isomère 1-CH₃, souillé d'une impureté brun foncé. On l'épuise plusieurs fois à l'eau bouillante d'où l'isomère -1 cristallise par refroidissement à l'état pur. Poids sec : 3,7 g, cristaux jaune pâle, P.F. : 139°C (litt. : 136, 138–139°C)³. Le très mauvais rendement obtenu confirme les données de la littérature. Le nitro-4 indazole et ses dérivés semblent peu stables en milieu alcalin chaud.

d) Préparation de l' amino-4 indazole et de ses dérivés 1-CH₃ et 2-CH₃

On a utilisé la méthode de BÉCHAMP : 1 partie de dérivé nitré est introduite peu à peu dans 1 partie de fer en poudre, 100 parties d'eau et quelques gouttes d'acide formique à l'ébullition. Après 2 à 3 heures d'ébullition on rend alcalin par du carbonate de sodium, filtre chaud et concentre le filtrat sous

vide jusqu'à cristallisation ; recristallisation de l'eau ou du benzène.

amino-4 indazole P.F. 150–151°C (litt. P.F. : 150°C)¹²
 méthyl-1 amino-4 indazole P.F. 120°C,

Trouvé : C 65,8 % H 6,7 % N 28,4 %
 méthyl-2 amino-4 indazole P.F. 108°C,

Trouvé : C 65,6 % H 6,4 % N 28,9 %
 Calculé pour C₈H₈N₃ : C 65,3 % H 6,12 % N 28,6 %

E. Préparation de l' amino-4 méthyl-6 indazole et de ses dérivés méthyl-1 et -2

a) Nitro-4 diméthyl-1,6 et 2,6 indazoles

Pour éviter les traitements en milieu alcalin chaud on dissout 5,4 g de nitro-4 méthyl-6 indazole dans 50 cm³ de méthanol froid et 5 cm³ de NaOH 10 N. La solution est diluée avec un mélange de 200 cm³ d'eau et 5 cm³ NaOH 10 N. On ajoute goutte à goutte à la solution obtenue bien agitée à 20–25°C, 5 g de SO₄(CH₃)₂ en même temps que 4 cm³ de NaOH 10 N. On laisse brasser 4 heures, filtre, lave à l'eau, essore et reprend le précipité par 72 cm³ d'HCl 5 N bouillant, refroidit, filtre et lave avec 10 cm³ d'HCl 5 N, puis à l'eau. Le filtrat neutralisé par NH₄OH abandonne 2,15 g de dérivé 2-CH₃ brut, P.F. : 140–141°C (recristallisé du cyclohexane, fines aiguilles jaune vif, P.F. : 148°C).

Le précipité insoluble dans HCl 5 N est repris dans 100 cm³ d'éthanol bouillant et le filtrat concentré à petit volume. Par refroidissement on isole 1,35 g de dérivé 1-CH₃. P.F. brut : 173–174°C (recristallisé du cyclohexane : cristaux jaune pâle, P.F. : 179°C).

Analyse :

Calculé pour C₉H₈O₂N₂ : C 56,5 % H 4,71 % N 22,0 %
 Trouvé pour isomère 1-CH₃ : C 56,9 % H 5,01 % N 21,9 %
 Trouvé pour isomère 2-CH₃ : C 56,2 % H 4,78 % N 21,8 %

b) Amino-4 méthyl-6 indazole et dérivés méthyl-1 et méthyl-2

D'après la méthode de BÉCHAMP, comme ci-dessus :

amino-4 méthyl-6 indazole P.F. : 130°C (litt. : 128°C)¹²

amino-4 diméthyl-1,6 indazole P.F. : 96°C

Trouvé : C 67,8 % H 6,74 % N 25,9 %

amino-4 diméthyl-2,6 indazole P.F. : 198°C

Trouvé : C 67,0 % H 6,88 % N 25,7 %

Calculé pour C₉H₁₁N₃ : C 67,1 % H 6,83 % N 26,1 %

F. Identification des dérivés 1- et 2-méthylés du nitro-7 indazole

a) Préparation du dinitro-5,7 indazole

1. à partir du nitro-7 indazole. On dissout 64 g de nitro-7 indazole dans 600 cm³ d'acide sulfurique monohydrate, introduit en une demi-heure dans la solution brassée, entre 5 et 10°C, 100 g d'acide sulfonitrique à 33 % NO₃H, laisse remonter la température à 20–25°C, brasse pendant 5 heures et coule sur glace, filtre, lave à fond et sèche. Poids sec : 65 g. P.F. : 200–202°C, recristallisé de l'alcool butylique, P.F. : 223–223,5°C (bloc MAQUENNE) (litt. : 215°C)¹⁴.

2. à partir du nitro-5 indazole. Comme 1 sur les quantités suivantes : 30 g de nitro-5 indazole, 200 cm³ SO₄H₂ monohydrate, 100 g d'acide sulfonitrique à 33 % NO₃H, 5 heures à 20–25°C, puis 1 heure 30 à 50–60°C. Obtenue : 31 g. P.F. brut : 217–218°C, recristallisé de l'alcool butylique, P.F. : 223–223,5°C.

¹³ P. PETITCOLAS et R. SUREAU, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 466–78.

¹⁴ TH. ZINCKE, *Liebigs Ann. Chem.* 339 (1905) 224.

Tableau 3: Colorants dérivés d' amino-4 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C	N%		Maximum d'absorption $\lambda_{m\mu}$		pK_a	$\Delta \pm$	Nuances et solidités lumière			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
16	<i>o</i> -Cl C ₆ H ₄	—	210–211	25,8	25,9	430	465	4,35	0,05	orangé	4	jaune d'or	2
17	dito	1	269–270	24,5	23,8	<i>a</i>	484	3,4	0,1	rouge-orangé	5–6	jaune orangé pâle	1
18	dito	2	222–223	24,5	25,0	440	466	3,8 à 4,3 ? ^b	? ^b	orangé	4–5	orangé	3
19	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	158–159	26,2	25,5	455	485	5,15	0,05	rouge	4–5	écarlate	2–3
20	dito	1	174–175	24,9	25,2	420–478	508	4,60	0,05	rubis	5–6	rose terne	1
21	dito	2	156–158 ^c	24,9		466	430–482	5,38	0,1	rouge	4–5	rouge	3–4
22	<i>p</i> -Cl C ₆ H ₄	—	223–224	25,8	26,2					orange	4	jaune d'or	3
23	dito	1	224–225	24,5	24,6					écarlate	4–5	orangé pâle	2
24	dito	2	250–251	24,5	24,4					orangé rougeâtre	3–4	orangé	5
25	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	182–183	26,2	25,7					rouge bleuté	4	jaune orangé	3
26	dito	1	202–203	24,9	24,5					violet rouge	3–4	chamois	2
27	dito	2	208–209	24,9	25,1					bordeaux	3	rouge vif	5
28	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	6	207–208	24,9	25,1	468 ^d	468 ^d	5,4	0,2 ^d	écarlate	4–5	écarlate	5
29	dito	1–6	188–190	23,7	23,2	430	505	0,8	0,05	rose	1	jaune orangé	2
30	dito	2–6	230–232	23,7	23,3	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>		écarlate	4–5	écarlate	4–5

a La solution aqueuse précipite en cours de mesure – λ_{max} indéterminé – pK_a déterminé par calcul à partir de la fraction de courbe utilisable.

b Chiffre très douteux, spectre paraissant perturbé par un phénomène secondaire non encore précisé (traces d'isomère 1-CH₃?).

c Difficultés à la recristallisation.

d Courbes très voisines – mêmes λ_{max} ne différant que par leur intensité d'où pK_a moins précis.

e Non reproductibilité du spectre établi sur une même solution de colorant.

Tableau 4: Colorants dérivés d' amino-5 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C	N%		Maximum d'absorption $\lambda_{m\mu}$		pK_a	$\Delta \pm$	Nuances et solidités lumière			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
31	<i>o</i> -Cl C ₆ H ₄	—	189–190	25,8	25,8	450	390–500	+ 1,47 ^a	0,05	orange	2	orange	2
32	dito	1	172–173	24,5	25,0	490	395–520	+ 2,34	0,05	rose terne	1	rose	1
33	dito	2	153–154	24,5	24,0	480	420–505	+ 2,40	0,10	orangé rouge	3	saumon clair	1
34	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	212–213	26,2	25,6	480	405–530	+ 3,15	0,05	bordeaux	2	rose	2
35	dito	1	179–180	24,9	25,0	480	405–550	+ 2,67	0,05	violet pâle	1	saumon	1
36	dito	2	190–191	24,9	24,9	480	430–530	+ 3,43	0,05	bordeaux	2–3	rose	2
37	<i>p</i> -Cl C ₆ H ₄	—	196–197	25,8	25,4					écarlate	2	orangé	3
38	dito	1	163–164	24,5	24,1					rose terne	1	saumon clair	1
39	dito	2	214–215	24,5	24,4					rose	1–2	saumon	2
40	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	172–173	26,2	26,2					brun	3–4	orangé	3
41	dito	1	138	24,9	25,1					kaki	2	affinité nulle	—
42	dito	2	213–214	24,9	25,0					brun violacé	3	orangé	3

a Le pK_a semble anormalement bas.

3. à partir de dinitro-3,5 amino-2 toluène. Mode opératoire calqué sur celui du nitro-5 indazole¹⁵ par action d'une solution concentrée de nitrite de sodium sur une solution acétique de la base – recristallisé de l'alcool butylique, P.F.: 223–223,5°C – pas d'abaissement par mélange avec les précédents.

b) Préparation du méthyl-2 dinitro-5,7 indazole

1. à partir du méthyl-2 nitro-5 indazole. On a nitré comme ci-dessus dans les conditions suivantes: 3 g de méthyl-2 nitro-5 indazole (P.F.: 161°C), 30 cm³ SO₄H₂ monohydrate, 10 d'acide sulfonitrique à 33% NO₃H, 5 heures à 20°C, puis 1 heure à

60–65°C. Poids obtenu: 3,15 g, cristaux jaune d'or, P.F.: 267–268°C, sans changement après recristallisation de l'alcool butylique.

Analyse:

Calculé pour C₈H₆O₄N₄: C 43,3% H 2,71% N 25,2%
Trouvé: C 43,9% H 3,6% N 25,7%

2. à partir du méthyl-2 nitro-7 indazole supposé. Même opération que sur l'isomère nitro-5, à partir de 3 g méthyl-2 nitro-7 indazole supposé, P.F.: 147–148°C (litt. P.F.: 143°C)¹². On a obtenu: 3,6 g. P.F. brut: 263–264°C, recristallisé, P.F.: 267–268°C sans changement par mélange avec le précédent. Le produit de départ est donc bien l'isomère 2-méthylé.

¹⁶ H.D. PORTER, W.D. PETERSON, N.L. DRAKE et A.F. FREEMAN, *Organic Syntheses*, Vol. 20, p. 73, 74.

Tableau 5: Colorants dérivés d' amino-7 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C	N%		Maximum d'absorption $\lambda_{m\mu}$		pK_a	$\Delta \pm$	Nuances et solidités lumière			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
43	<i>o</i> -Cl C ₆ H ₄	—	218–219	25,8	25,5	445	480	+2,63	0,1	rouille	4	jaune	1–2
44	dito	1	190–191	24,5	23,9	440	500	+1,37	0,1	rouille	3	jaune	1–2
45	dito	2	155–156	24,5	24,5	462	480	+2,8	0,1	rouille	4	jaune	1–2
46	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	232–233	26,2	26,4	450	510	+3,4	0,05	bordeaux	4	jaune orangé terne	1
47	dito	1	175–176	24,9	24,2	430	525	+2,37	0,05	brun bordeaux	3	jaune orangé	2
48	dito	2	144–145	24,9	24,4	420–464	505	+3,76	0,03	bordeaux	4	jaune bistre	1
49	<i>p</i> -Cl C ₆ H ₄	—	274–275	25,8	25,7					rouge brunâtre	3–4	jaune orangé	3–4
50	dito	1	243–244	24,5	24,3					rose violacé	3–4	jaune pâle	1
51	dito	2	152–153	24,5	24,1					rouge brunâtre	4	jaune ocre	2–3
52	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	197–198	26,2	25,5					violet	4	jaune	1
53	dito	1	200–201	24,9	24,4					violet bleu	5	jaune	1
54	dito	2	167–168	24,9	25,2					violet	3–4	jaune d'or	1

c) Action de la pipéridine sur les bromo-3 méthyl-1 et -2 nitro-7 indazoles

1. *préparation du méthyl-1 bromo-3 nitro-7 indazole.* On dissout 1,8 g de méthyl-1 nitro-7 indazole dans 20 cm³ d'acide acétique à 50°C et 1 cm³ d'HCl 10 N. On introduit à cette température 50 cm³ d'eau de brome, laisse brasser 2 heures ½ à 50°C, laisse refroidir, filtre le précipité jaune foncé, lave abondamment et sèche. Poids: 2,4 g. P.F. brut: 154–155°C, recristallisé de l'alcool butalique: 1,75 g, P.F.: 163–164°C.

Analyse:

Calculé pour C₈H₆O₂N₃Br: N 16,4 %

Trouvé: N 16,5 %.

2. *Préparation du méthyl-2 bromo-3 nitro-7 indazole.* On dissout 1,8 g de méthyl-2 nitro-7 indazole dans 50 cm³ d'eau bouillante et 1 cm³ HCl 10 N. On laisse refroidir et ajoute dans la suspension cristalline obtenue, en une demi-heure, 55 cm³ d'eau de brome. La réaction est rapide. On suit la disparition du brome au papier iodoamidonné. On agite pendant 1 heure, filtre, lave abondamment et sèche. Poids: 2,45 g. P.F. brut: 195–196°C sans changement après recristallisation dans l'alcool butylique.

Analyse:

Calculé pour C₈H₆O₂N₃Br:

C 37,5 % H 2,32 % N 16,4 % Br 31,3 %

Trouvé:

C 37,6 % H 2,8 % N 16,7 % Br 31,6 %

3. *Action de la pipéridine sur ces deux dérivés bromés.* On chauffe 3 heures chacun de ces isomères dans 10 fois son poids de pipéridine à 90–95°C. On dose Br libéré. Pour l'isomère CH₃-2 on a trouvé 5,4 % de brome libéré (pour le méthyl-2 bromo-3 nitro-5 indazole les auteurs indiquent 45 %)³. En opérant 5 heures à 95°C et en doublant la quantité de pipéridine on a trouvé 17 % de brome libéré. Résultat totalement négatif pour l'isomère CH₃-1.

L'auteur tient à remercier ici MM. G. MINGASSON et G. KREMER pour leurs avis éclairés, R. GOUPIL et B. WISNIEWSKI pour l'exécution des microanalyses, P. MOUGEOT et R. MERLIER pour la mesure des pK_a des colorants, Mme LE PITE, MM V. DUPRÉ et ROSSIENSKI pour leur participation au travail expérimental.