

Action des diazoïques sur certains composés anilino-vinyliques hétérocycliques

Par PIERRE LOCHON et HENRI WAHL

Université de Nancy et Conservatoire des Arts et Métiers, Paris

L'un de nous a déjà signalé sommairement¹ que l'action des sels de diazonium sur certains composés acétanilido-vinyliques hétérocycliques ($X = S, Se$) conduit facilement à des aldéhydes substitués par un reste azoïque conformément au schéma général suivant (Fig. 1) :

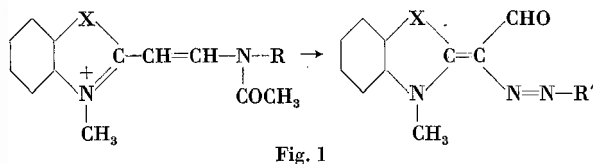


Fig. 1

Il a paru intéressant d'examiner si cette réaction avait un caractère général selon la nature de l'hétéroatome X ,

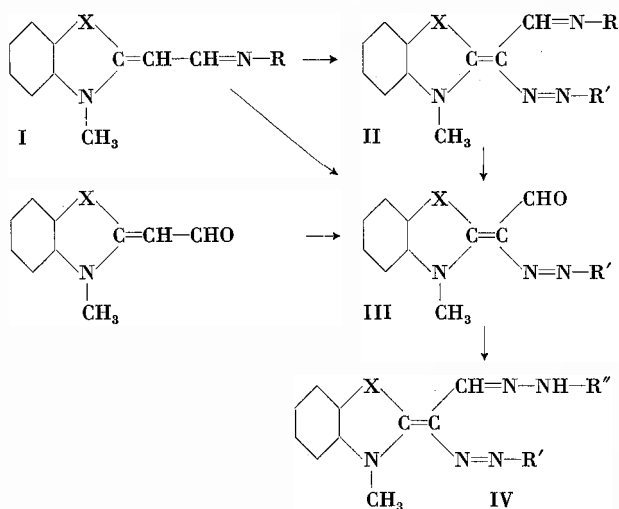
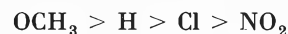


Fig. 2

d'une part et, d'autre part, selon la nature des substituants introduits dans le reste anilino ou dans la molécule de diazoïque.

A la place des composés acétanilido-vinyls utilisés dans les essais préliminaires déjà décrits, nous avons employé les composés anilino-vinyls eux-mêmes (Fig. 2) dont la préparation a pu être améliorée et fait l'objet d'une autre publication². On a constaté ainsi que les dérivés anilino-vinyls du benzothiazole et du benzosélénazole réagissent très facilement avec les diazoïques, particulièrement en milieu pyridique dès que le pH est assez élevé. Comme on pouvait s'y attendre, les diazoïques substitués par des groupes nucléophiles [OCH_3 , OH , $N(CH_3)_2$] ne réagissent pas, même en élevant le pH grâce à l'emploi d'agents alcalins (NH_3 , phosphate trisodique, etc...). De même, l'introduction de substituant électronégatif dans le reste anilino-vinyl diminue la facilité de la réaction et parfois l'empêche totalement. Dans le cas des autres hétérocycles [$X = O$, $N(CH_3)$, $C(CH_3)_2$], nous n'avons observé aucune réaction sauf dans le cas du benzoxazole ($X = O$), où s'il s'en manifeste une, elle ne paraît pas se dérouler normalement et nous n'avons pu isoler aucun produit défini.

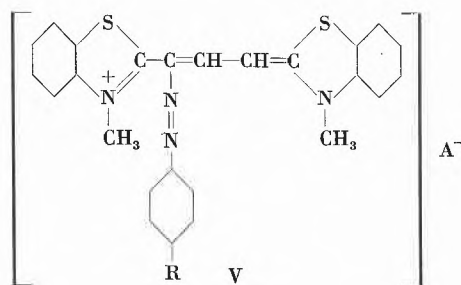
Le produit primaire II de la réaction de copulation, la β aryl imino α aryl azo-éthylidène N méthyl-benzothiazoline se forme d'une façon quantitative mais il présente une sensibilité considérable à l'hydrolyse, ce qui contraste singulièrement avec la stabilité des dérivés anilino-vinyls de départ. Il en résulte que la purification de ces colorants exige certaines précautions notamment l'emploi de solvants neutres et non hydroxylés. La stabilité de ces produits dépend de la nature du substituant introduit dans le reste anile et on peut classer les substituants dans l'ordre de stabilité croissant :



Les dérivés p . nitrés sont trop instables pour pouvoir être purifiés.

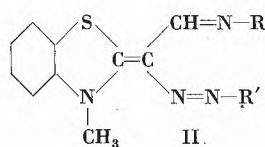
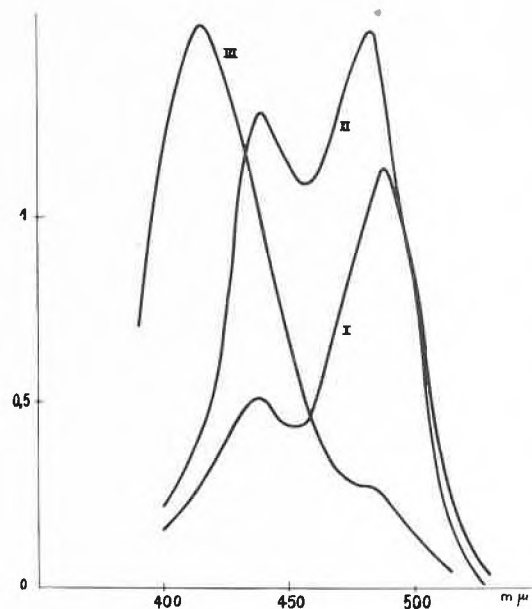
¹ H. WAHL et LE BRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 587, 1954, 1277.
H. WAHL et PIERROT, *C. R. Acad. Sci.* 239 (1954) 1949. H. WAHL et GAULT, *C. R. Acad. Sci.* 240 (1955) 983, 251 (1960) 1523.
H. WAHL, *Chimia* 15 (1961) 126; *C. R. Acad. Sci.* 250 (1960) 2908.
² P. LOCHON, *Bull. Soc. Chim. France* 1965, 393.

Courbes d'absorption



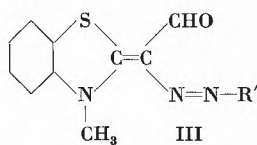
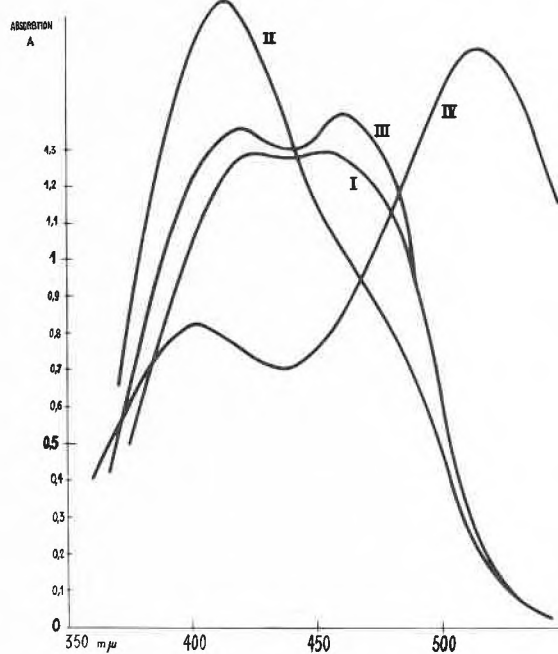
- I: R = Cl Solvants
 II: R = NO₂ Alcool
 III: R = NO₂ Ac. acétique

c: M/25 000



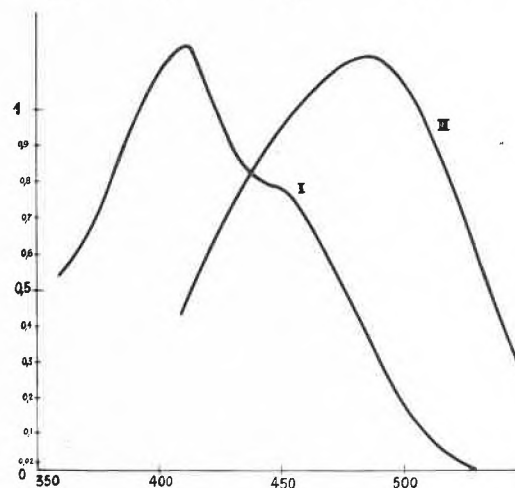
- I: R = OCH₃ R' = OCH₃ Solvants
 II: R = Cl R' = H Pyridine
 III: R = H R' = Cl Benzène
 IV: R = H R' = NO₂ Benzène

c: M/25 000



- I: R' = OCH₃ Solvants
 II: R' = NO₂ Pyridine

c: M/25 000



La même hydrolyse s'effectue également très rapidement par chauffage en milieu acide (2%) ou dans la pyridine aqueuse. On obtient alors, d'une façon quantitative, des colorants aldéhydiques ou [(formyl)-(arylazo) méthylène] *N*-méthyl benzothiazoline (III) dont le groupe carbonyle est mis en évidence par la formation de bases de Schiff ou d'hydrazones.

Ces mêmes colorants aldéhydiques s'obtiennent par une voie inverse qui confirme leur structure et qui consiste à faire copuler des diazoïques sur la formyl-éthylène-2-*N*-méthyl benzothiazoline. L'identité des produits correspondant aux deux modes de synthèse a été contrôlée par la comparaison des points de fusion, des spectres d'absorption ou des dérivés caractéristiques.

Spectres d'absorption

1. Colorants primaires (II)

L'étude spectrale des solutions dans le benzène ou la pyridine montre la présence de deux bandes d'absorption qui parfois, se réunissent pour donner une bande unique avec un fort épaulement. L'une de ces bandes peut être attribuée à la chaîne anilino-vinyle, l'autre au reste azoïque. Cette dernière est particulièrement importante lorsque le diazoïque utilisé contient un groupe NO_2 .

2. Colorants aldéhydiques

Ces colorants donnent une bande d'absorption unique, avec parfois, un léger épaulement qui est sans doute la contribution de la chaîne formylméthylène 2.

Le maximum est fortement déplacé vers le rouge en milieu acide, en même temps que l'épaulement disparaît.

Dérivés des colorants aldéhydiques (III)

Le groupe aldéhyde réagit assez facilement avec le groupe NH_2 des amines ou des arylhydrazines permettant la synthèse de base de Schiff identiques à celles obtenus directement ou d'arylhydrazones.

Ces dernières ont été obtenues sous deux formes isomères :

Préparées en milieu alcool éthylique, elles se présentent en cristaux rouges ou verts, peu solubles, avec bande d'absorption dans le rouge.

Si on les chauffe dans le *n* butanol bouillant ou si on effectue leur préparation dans ce solvant, on obtient des composés à peine jaunes, absorbant à la limite de l'U. V. L'analyse élémentaire leur attribue la même composition et on peut penser qu'il s'agit de deux formes stéréoisomères du type de l'azobenzène. La transformation de la forme jaune en la forme rouge n'a pu être réalisée.

Les hydrazones forment avec les métaux, des sels complexes peu solubles, difficiles à isoler à l'état pur, dont la formule correspond à un atome de métal pour deux molécules d'hydrazones.

D'autre part, le groupe aldéhyde entre facilement en réaction avec les groupes CH_2 réactifs et nous avons préparé un certain nombre de dérivés par condensation avec des sels d'onium à méthyle réactif, ce qui donne des arylazo cyanines analogues à celles que TREIBS et ZIMMER-GALLER³ ont obtenues par copulation directe sur des triméthines cyanines (V).

En milieu alcalin ou neutre, ces azo-cyanines présentent dans le visible une bande d'absorption très aigue qui est très semblable, par sa forme et sa position, à la bande des triméthine-cyanines. Il s'y ajoute une bande large mais moins intense correspondant à la chaîne azoïque. En abaissant le pH, on inverse l'importance relative de ces bandes : la bande «cyanine» diminue d'importance puis disparaît alors que le maximum de la bande azoïque augmente. En présence d'une quantité suffisante d'acide, la coloration rouge disparaît pour faire place à une nuance jaune, avec maximum vers le début du spectre visible. Ce virage est très net et permet le titrage d'une solution par HCl, par exemple. Le domaine du virage dépend des substituants du reste azoïque : lorsqu'on a introduit un groupe NO_2 , l'acide acétique suffit à le provoquer.

La disparition de la bande de la cyanine est tout-à-fait analogue à ce qui se passe avec les cyanines elles-mêmes par destruction de la conjugaison. La coloration jaune finale est probablement due à la fixation d'un second proton favorisant la structure «hydrazone» du reste azoïque.

³ TREIBS et ZIMMER-GALLER, *Liebigs Ann. Chem.* 627 (1959) 166.

Partie expérimentale

Préparation des colorants primaires (II)

Le dérivé anilino-vinyle (sel ou anhydrobase) est dissous ou seulement dispersé dans un mélange de pyridine (3 p.) et d'eau (1 p.). On ajoute, en agitant, la solution diazoïque tamponnée à l'aide d'acétate de sodium vers 5 à 6°C. La masse s'épaissit rapidement. Après repos d'une heure, le précipité est essoré, lavé à l'eau et à l'alcool. Les dérivés de l'anisidine sont recristallisés dans la pyridine aqueuse à 80°, les autres sont extraits par le benzène bouillant en présence de petites quantités d'ammoniaque pour libérer la base du sel éventuellement présent. Par refroidissement ou par addition de cyclohexane, le colorant cristallise. Les rendements, après quatre cristallisations vont de 90 à 55% de la théorie.

I. Dérivés du benzothiazole

R'	Solvant de cristallisation	P_F	λ_{max}	Formule brute	Analyse	
R	Apparence		log (ϵ)	et masse molaire	% calculé	trouvé
H	Benzène: Aiguilles orangées	186 °C	Benzène	$C_{22}H_{18}N_4S$	C = 71,4	71,9
H	Pyridine: Paillettes jaunes		417 m μ	370	H = 4,8	4,3
			4,52		N = 15,1	14,9
H	Benzène: Aiguilles orangées	167 °C	Benzène	$C_{23}H_{20}N_4OS$	C = 69,0	69,0
OCH ₃			420–448 m μ	400	H = 5,0	4,7
			4,55–4,55		N = 14,0	13,9
H	Benzène: Aiguilles mordorées	202 °C	Benzène	$C_{22}H_{17}N_4ClS$	C = 65,2	65,1
Cl			423–460 m μ	404,5	H = 4,2	4,1
			4,53–4,54		N = 13,8	13,8
H	Lavages par benzène	215 °C	Benzène	$C_{22}H_{17}N_6O_2S$	C = 63,5	61,3
NO ₂	alcool à froid		402–415 m μ	415	H = 4,1	3,9
	finies paillettes brunes		4,31–4,59		N = 16,8	16,6
OCH ₃	Pyridine à 80 °	180 °C	Benzène	$C_{23}H_{20}N_4OS$	C = 69,0	69,0
H	Aiguilles jaunes		422 m μ	400	H = 5,0	4,9
			4,54		N = 14,0	14,0
OCH ₃	Pyridine: paillettes jaunes	184 °C	Benzène	$C_{24}H_{22}N_4O_2S$	C = 66,9	67,5
OCH ₃			424–452 m μ	430	H = 5,1	4,6
			4,55–4,54		N = 13,0	13,1
OCH ₃	Lavage à la Pyridine froide:	202 °C	Benzène	$C_{23}H_{19}N_4OSCl$	C = 63,5	63,3
Cl	plaquettes rouges		420–467 m μ	434,5	H = 4,3	4,3
			4,52–4,52		N = 12,8	12,9
					Cl = 8,1	7,9
OCH ₃	Benzène: plaquettes jaunes	168 °C	Benzène	$C_{24}H_{22}N_4OS$	C = 69,5	68,4
CH ₃			415 m μ	414	H = 5,3	5,2
			4,59		N = 13,5	13,5
Cl	Benzène: aiguilles jaunes	166 °C	Benzène	$C_{22}H_{17}N_4SCl$	C = 65,2	65,8
H			421 m μ	404,5	H = 4,2	3,9
			4,61		N = 13,8	13,9
Cl	Benzène: aiguilles orangées	184 °C	Benzène	$C_{23}H_{19}N_4ClOS$	C = 63,5	63,0
OCH ₃			426–443 m μ	434,5	H = 4,3	4,0
			4,60–4,60		N = 12,8	12,7
					Cl = 8,1	8,0
Cl	Benzène: aiguilles orangées	208 °C	Benzène	$C_{22}H_{16}N_4Cl_2S$	C = 60,1	59,9
Cl			418 m μ	439	H = 3,6	3,6
			4,57		N = 12,7	12,6
					Cl = 16,1	16,0

II. Dérivés du benzosélénazole

Cl	Benzène: aiguilles jaunes	174 °	Benzène	$C_{22}H_{17}N_4ClSe$	C = 58,5	58,7
H			422 m μ	451,5	H = 3,7	3,5
					N = 12,4	12,3
Cl	Pyridine: aiguilles rouges	218 °C	Benzène	$C_{22}H_{16}N_4Cl_2Se$	C = 54,3	54,0
Cl			424 m μ	486	H = 3,2	3,2
			4,55		N = 11,5	11,5
Cl	Benzène: aiguilles orangées	149 °C	Benzène	$C_{23}H_{19}N_4OClSe$	C = 57,3	56,7
OCH ₃			425–440 m μ	481,5	H = 3,9	4,0
			4,54–4,55		N = 11,6	11,5
					Cl = 7,3	7,3
Cl	Pyridine: plaquettes bleues	286 °C	Benzène	$C_{22}H_{16}N_5O_2ClSe$	C = 53,1	52,7
NO ₂		(déc.)	412–513 m μ	496,5	H = 3,2	2,0
			4,41–4,64		N = 14,1	14,2
OCH ₃	Benzène	208 °C	Benzène	$C_{23}H_{19}N_4OClSe$	C = 57,4	57,7
Cl		(déc.)	425–466 m μ	481,5	H = 3,9	3,3
			4,45–4,44		N = 11,6	11,5
H	Benzène	187 °C	Benzène	$C_{22}H_{17}N_4ClSe$	C = 58,5	57,9
Cl			433–457 m μ	451,5	H = 3,7	3,5
					N = 12,4	12,5
					Cl = 7,8	7,8

Colorants azoïques aldéhydiques

I. Dérivés du méthylbenzothiazole

La copulation se fait de la même façon que pour les dérivés intermédiaires. La masse compacte obtenue après réaction est cristallisée dans la pyridine aqueuse bouillante additionnée de NH_4OH .

Substituant R	Solvant de cristallisation Formes et couleurs	P_F	$\lambda_{\max}$ log (ϵ)	Formule brute masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
R = H	Pyridine: aiguilles jaunes	200 °C	Benzène 407 m μ 4,45	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ 295	C = 65,1 H = 4,4 N = 14,2	65,5 4,2 14,3
R = OCH_3	Pyridine: aiguilles jaunes	195 °C	Benzène 410 m μ 4,48	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ 325	C = 62,7 H = 4,6 N = 12,9	62,3 4,4 13,0
R = Cl	Pyridine: paillettes rouges	228 °C	Benzène 413 m μ 4,46	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ClOS}$ 339,5	C = 58,2 Cl = 10,7 H = 3,6 N = 12,7	58,0 10,5 3,7 12,9
R = COOH	Pyridine	264 °C	Benzène 473 m μ 4,33	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ 339	C = 60,1 H = 3,8 N = 12,3	59,69 3,7 12,0
R = NO_2	Pyridine: aiguilles bleu acier	277 °C	Benzène 472 m μ 4,40	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ 340	C = 56,47 H = 3,53 N = 16,47	57,44 3,09 16,75
R = CH_3	Pyridine: paillettes jaunes	221 °C	Benzène 408 m μ 4,50	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$ 309	C = 66,0 H = 4,86 N = 13,59	65,96 4,87 13,60
II. Dérivés du méthylbenzosélénazole						
R = H	Pyridine: paillettes jaunes	208 °C	Benzène 407 m μ 4,40	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OSe}$ 342	C = 55,8 H = 3,8 N = 12,3	55,8 3,7 12,4
R = OCH_3	Pyridine: paillettes jaunes	171 °C	Benzène 410-447 m μ 4,13-4,25	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Se}$ 372	C = 54,8 H = 4,0 N = 11,3	54,6 3,9 11,3
R = NO_2	Pyridine bouillante Aiguilles bleu acier	277 °C	Benzène 474 m μ 4,38	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{Se}$ 387	C = 49,6 H = 3,1 N = 14,47	50,0 3,3 14,4

Phénylhydrazones substituées dérivées des colorants aldéhydiques

Méthode générale

- I. *Forme colorée*: Le colorant en suspension dans l'alcool est mis au bain-marie et additionné de quelques gouttes d'acide acétique. On ajoute la phénylhydrazine en quantité équivalente et laisse réagir 30 min. Il y a d'abord dissolution puis précipitation en masse de la phénylhydrazone. Le précipité est essoré et lavé à l'alcool. Récrystallisation dans l'alcool ou la pyridine avec quelques gouttes d'ammoniaque.
- II. L'isomère, peu coloré, est préparé de la même façon, mais dans le *n* butanol et sous l'action de l'acide acétique. Il est alors nécessaire de faire bouillir pendant 3 ou 4 h.

Substituants R'' R	Phénylhydrazine employée Solvant de cristallisation Forme	P_F	$\lambda_{\max}$ log (ϵ)	Formule brute et masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
I) R'' = Cl	Chlorhydrate de Parachlorphénylhydrazine Pyridine Aiguilles brunes	202 °C (déc.)	Alcool 375-483 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{S}$ 454	C = 58,1 H = 3,7 N = 15,4 Cl = 15,6	57,5 3,9 15,2 15,0
II) Isomère	Aiguilles jaunes du <i>n</i> butanol	168 °C	Alcool 343 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{S}$ 454	C = 58,1 H = 3,7 N = 15,4 Cl = 15,6	58,2 3,4 15,6 15,5
I) R'' = NO_2	Paranitrophénylhydrazine	271 °C	Alcool 480-390 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_2\text{ClS}$ 464,5	C = 56,8 H = 3,6 N = 18,0 Cl = 7,6	56,5 3,4 18,1 7,7
R = Cl	Paillettes vertes	(déc.)				
II) Isomère	Cristaux brun-jaune	196 °C	Alcool 346 m μ	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_2\text{ClS}$ 464,5	C = 56,8 H = 3,6 N = 18,0 Cl = 7,6	56,5 3,4 17,9 7,7

Préparation du formylméthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline

Elle dérive du brevet EP 466 268 (1938). On chauffe à reflux 4,25 g (1/100 mole) de méthylsulfate de 2-acétanilido-vinylbenzothiazole dans 25 ml d'alcool absolu. On ajoute alors une solution concentrée et chaude de 1,7 g de KOH dans 5 ml d'eau. Le reflux est maintenu 3 à 4 h. Tout se dissout peu à peu et à la fin la solution est limpide. Le solvant est éliminé sous vide et léger chauffage. Le résidu sec est repris par plusieurs lavages au benzène à 80°. Le benzène est concentré au bain-marie et refroidi dans de la glace. Il suffit alors d'ajouter lentement du cyclohexane pour voir précipiter l'aldéhyde légèrement rosé ($F = 98^\circ$).

On recristallise dans un mélange eau/alcool à froid. $R = 60\%$, $F = 111-112^\circ$.

Préparation des azocyanines dérivées des colorants aldéhydiques

Méthode générale

Une certaine quantité de sel d'onium de base hétérocyclique est placée avec la quantité équivalente de colorant aldéhydique dans le volume nécessaire de pyridine anhydre pour les dissoudre à chaud. Après une heure d'ébullition, on essore et cristallise la cyanine à l'état de méthylsulfate dans l'alcool ou l'acide acétique additionné d'éther. La purification est pénible et longue. – Cristallisation avec de l'eau (2 moles environ).

Valeurs de Y X et R	Solvant de cristallisation A ⁻	P _F	λ_{max} log (ε)	Formule brute et masse molaire	Analyse % calculé	trouvé
Y = X = S R = H	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	244°C	Alcool 471–565 mμ 4,54–4,02	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ S ₃ O ₄ 552	C = 56,5 H = 4,3 N = 10,14	56,1 4,7 10,08
Y = X = S R = CH ₃	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	250°C	Alcool 563 mμ 4,63	C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₄ S ₃ 566	C = 57,20 H = 4,58 N = 9,89	56,84 4,90 9,98
Y = X = S	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	248°C	Alcool 470–575 mμ 4,02–4,48	C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₅ S ₃ 582	C = 55,50 H = 4,47 N = 9,63	54,91 4,00 9,68
Y = X = S R = Cl	CH ₃ COOH A ⁻ = méthylsulfate	273°C	Alcool 475–562 mμ 4,02–4,48	C ₂₆ H ₂₃ N ₄ S ₃ O ₄ Cl + 2 CH ₃ COOH 586,5 + 120	C = 50,2 H = 4,1 N = 7,3	50,6 4,5 7,2
Y = X = S	HCOOH A ⁻ = méthylsulfate	262°C	CH ₃ COOH 468 mμ 4,46	C ₂₇ H ₂₅ N ₄ O ₇ S ₃ 613	C = 55,0 H = 4,0 N = 9,8	54,1 4,3 9,8
Y = X = Se R = Cl	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	279°C	Alcool 490–570 mμ 4,01–4,46	C ₂₆ H ₂₃ N ₄ O ₄ ClSe 680,5	C = 45,8 H = 3,3 N = 8,2	46,3 3,4 8,2
Y = Se, X = S R = Cl	Alcool A ⁻ = méthylsulfate	265°C	Alcool 467–568 mμ 4,02–4,48	C ₂₆ H ₂₃ N ₄ S ₂ SeOCl 633,5 + 18 g	C = 47,8 H = 3,8 Cl = 5,4	47,8 3,4 5,6

Propriétés tinctoriales

Les deux types de colorants II et III décrits ci-dessus ont une certaine affinité pour les fibres synthétiques : acétate de cellulose, nylon, crylor, tergal et thermovyl qui prennent des nuances assez corsées. La solidité à la lumière est extrêmement faible pour les teintures sur acétate de cellulose tandis que les teintures sur les autres supports montrent une résistance très appréciable.

Conclusion

Une différence se manifeste dans le comportement des dérivés anilino-vinyls hétérocycliques.

Seuls ceux qui dérivent du benzothiazole ou du benzo-sélénazole réagissent avec les sels de diazonium en fournissant des anilino vinyl-aryl azo benzothiazoline ou sélénazoline dans lesquels le groupe anile est facilement hydrolysé, libérant le groupe aldéhyde.