

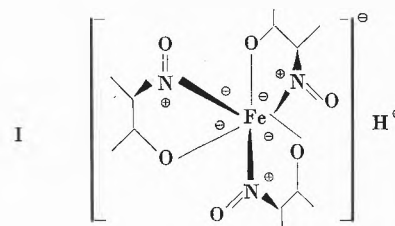
Sur la constitution des complexes de fer de dérivés *o*-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique

Par R. SUREAU

Française des Matières Colorantes S.A.
Laboratoire Central de Recherches, Saint-Denis

Il est établi depuis longtemps¹ que les composés *o*-hydroxy-nitrosés aromatiques réagissent avec les sels ferreux pour donner des sels complexes verts comportant un atome de Fe^{II} pour trois molécules hydroxy-nitrosées. L'atome de fer y est hexacoordonné et ses valences se disposent selon les diagonales d'un octaèdre dont il occupe le centre.

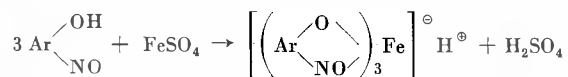
Si l'on adopte le mode d'explicitation des charges proposé par de récents auteurs pour les complexes de chrome et de cobalt², il apparaît clairement que le complexe est mono-anionique et peut se représenter par la figure I



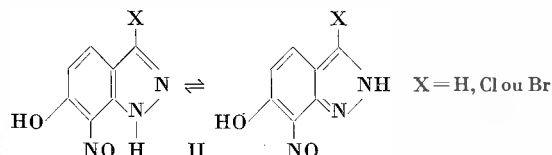
¹ BASF, DRP 356973. *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* 14 (1926) 767.

² H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Verlag Birkhäuser, Basel 1958, p. 224.

La réaction qui s'effectue selon l'équation ci-dessous, est très générale :

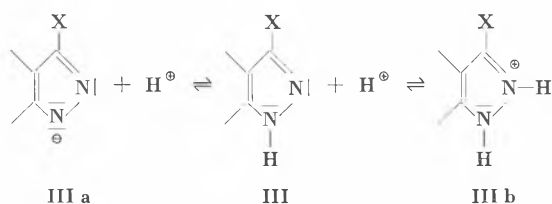


Nous l'avons appliquée à la série de l'indazole³, en particulier à l'hydroxy-6 nitroso-7 indazole et à son dérivé halogéné en -3 (II),



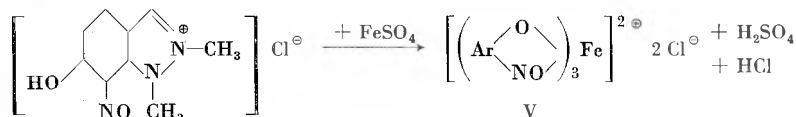
qui fournissent des complexes ferreux de grand intérêt pour la teinture de la laine et des fibres polyamidiques. Ces complexes sont du même type. Toutefois, en solution acide*, il peut apparaître à côté du complexe anionique attendu, soit une forme di-anionique, soit une forme neutre et deux formes respectivement mono- et di-cationique, ainsi que le révèle l'électrophorèse sur papier selon la technique décrite dans la partie expérimentale. Ces diverses formes sont entre elles en équilibre réversible; leur existence et leurs proportions respectives étant fonction de la concentration protonique de la solution.

Ce fait s'explique par le caractère amphotère de l'hétérocycle donnant naissance aux équilibres suivants entre trois états : anionique, neutre et cationique :



Ces équilibres sont d'autant plus déplacés vers la droite que $[\text{H}^+]$ est plus forte.

Si l'on admet que, selon les conditions expérimentales, un, deux ou trois noyaux indazoliques puissent se trouver dans la molécule du complexe, soit à l'état d'anion III a, soit à l'état de cation III b, ce complexe se présentera soit sous la forme di-, tri- ou tétra-anionique, soit sous la forme neutre, mono- ou di-cationique. En fait, dans les conditions de nos essais, nous avons pu mettre

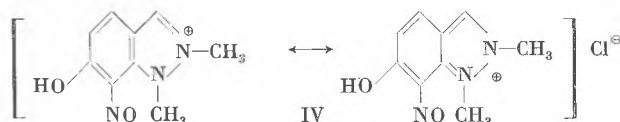


en évidence, outre la tache principale mono-anionique, la tache neutre et les deux taches cationiques dans le cas du complexe non chloré, la tache neutre et la tache di-anionique dans le cas du dérivé chloré (comparer A $[\text{X}=\text{H}]$ et A₁ $[\text{X}=\text{Cl}]$ sur les feuilles 1 et 1^{bis}, cette dernière correspondant à un milieu acide plus dilué).

Les équilibres III a \rightleftharpoons III \rightleftharpoons III b sont en effet fortement déplacés vers la gauche lorsque la position 3 est occupée par un halogène qui draine les électrons du doublet disponible à l'azote en 2 et diminue l'aptitude de ce dernier à fixer un proton. Ce déplacement d'électrons, transmissible à l'azote en 1 par effet inductif, grâce aux doubles liaisons conjuguées, favorise dans le même temps la forme III a. Il permet aussi de comprendre pourquoi l'introduction d'un atome de chlore en 3, augmente de façon sensible la solubilité du complexe en milieu aqueux proche de la neutralité.

Il nous a enfin été possible d'apporter un argument supplémentaire à l'appui de la théorie ainsi présentée, au moins quant aux formes neutres et cationiques observées. Nous avons engagé dans la réaction avec un sel ferreux, non plus l'hydroxy-6 nitroso-7 indazole, mais un sel d'hydroxy-6 nitroso-7 diméthyl-1,2 indazolium dans lequel la polarité cationique ne dépend plus du pH du milieu.

Un tel sel se prépare facilement par réduction du dérivé nitro-6 et hydrolyse en milieu sulfurique dilué à 180° du dérivé aminé obtenu⁴. La nitrosation donne le chlorure de dialcyle-1,2 hydroxy-6 nitroso-7 indazolium (IV).



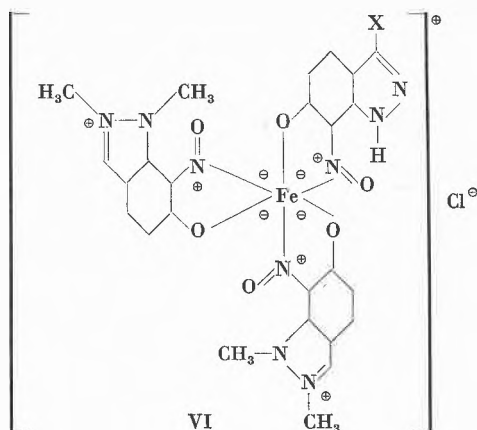
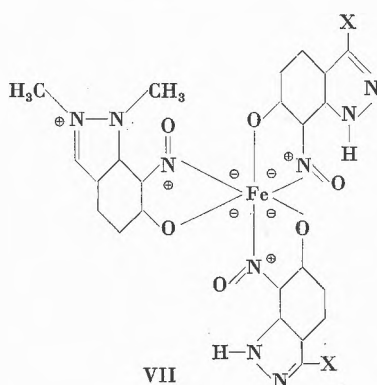
Ce composé fournit instantanément en présence d'un sel ferreux un complexe vert dicationique (V) extrêmement soluble (D₁ sur l'électrogramme) suivant la réaction :

Il nous a paru intéressant d'essayer de préparer d'autre part, des complexes mixtes en engageant dans la réaction avec un sel ferreux, soit 1 mol. II et 2 mol. IV, soit 2 mol. II et 1 mol. IV, en vue d'obtenir des sels complexes mixtes respectivement monocationique (VI) et neutre (VII). Les composés V, VI et VII se trouveraient être, en somme, les homologues méthylés des formes protoniques ci-dessus envisagées :

* Il s'agit ici de solutions acides organiques aqueuses. On sait en effet que ces complexes sont dégradés par les acides minéraux en excès.

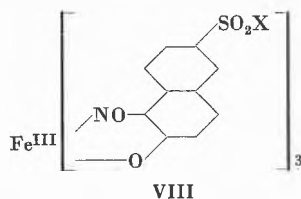
³ Br. français C.F.M.C. 1111619, br. allemand 1098654, - br. U.S. 2787515.

⁴ Br. FR. KUHMANN 1364647.

Sur l'électrogramme: C (X = H) et C₁ (X = Cl)Sur l'électrogramme: B (X = H) et B₁ (X = Cl)

L'électrophorèse a prouvé qu'il en est bien ainsi : le complexe mixte attendu prédomine dans le mélange réactionnel, accompagné des deux complexes homogènes et de l'autre complexe mixte possibles, en quantités variant selon les proportions des constituants mis en œuvre*. Enfin, lorsque l'hydroxy-nitroso-indazole engagé ne comporte pas d'halogène en -3, l'électrogramme révèle une faible tache supplémentaire qui s'interprète comme pour le complexe homogène non quaternaire, par une protonisation partielle à l'azote en -2 (comparer C et C₁ sur la 3^e feuille).

Cette étude était encore en cours lorsque parut un brevet allemand⁵ décrivant la préparation de complexes de fer dérivés du β -naphthol auxquels était attribuée la formule VIII :



X = alkylsulfone ou dialkylsulfonamide

* La séparation des taches est si nette qu'il est possible, par mesure densitométrique au photocolimètre, de déterminer avec une bonne précision les proportions relatives de chaque constituant. Par exemple pour B₁ on a trouvé: 3,5% - 28 - 44,5 - 24.

⁵ Auslegeschrift 1150166.

Selon ce brevet, ces complexes dans lesquels le fer serait à l'état trivalent, de nuance verte comme les dérivés ferreux connus, sont obtenus en traitant un dérivé du nitroso β -naphthol en suspension dans l'alcool éthylique bouillant, par le chlorure ferrique pendant 1 h ½.

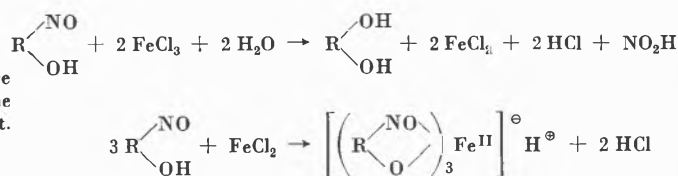
Ce résultat nous parut dès l'abord surprenant car, lors de nos travaux sur les dérivés nitrosohydroxyindazoliques, nous avons constaté que, dans des conditions il est vrai assez différentes, l'addition de sels ferriques à des solutions aqueuses du sel de sodium de tels dérivés, provoquait la séparation immédiate d'un précipité amorphe brun rouille complètement insoluble et sans intérêt tinctorial.

Nous avons donc appliqué aux dérivés indazoliques le procédé du brevet allemand. Au bout du temps d'ébullition prescrit, nous avons observé, en effet, la formation d'une faible quantité d'un composé vert, fortement souillé de produits bruns insolubles. Toutefois, en modifiant le pH réactionnel par addition d'acétate de sodium, nous avons pu obtenir dans un meilleur état de pureté mais avec un rendement assez faible, un précipité vert foncé dont les propriétés tinctoriales sont très voisines de celles du complexe ferreux correspondant. Les eaux-mères de filtration sont jaune foncé.

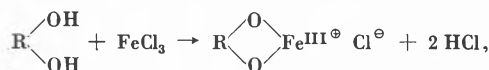
Nous avons tenté de préparer de surcroît, les différents complexes indazoliques mixtes comme décrit dans la 1^{re} partie, mais à partir du chlorure ferrique. Enfin, pour prévenir toute objection, nous avons reproduit un des exemples du brevet incriminé : celui concernant le nitroso-1 naphthol-2 diméthyl-sulfonamido-6. Il est clair que si dans l'un ou l'autre de ces composés, le fer se trouve effectivement à l'état trivalent, le complexe comportera une charge positive supplémentaire par rapport à son correspondant ferreux, du fait de la perte d'un électron du métal. Cette propriété devra donc se traduire à l'électrophorèse comparative par un décalage général des taches vers la cathode.

Le résultat de cette comparaison est irréfutable : ce décalage est inexistant. Les prétendus complexes ferriques du brevet allemand sont donc, en fait, des complexes ferreux identiques à ceux obtenus directement de façon instantanée et quantitative au moyen des sels ferreux (comparer sur les électrogrammes les couples A₁A₂, B₁B₂, C₁C₂, D₁D₂, E₁E₂).

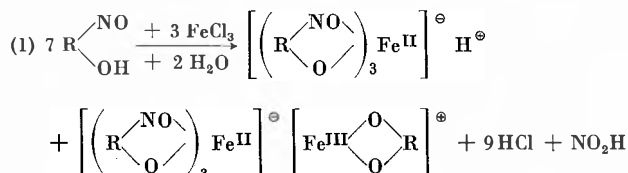
L'explication de ce fait expérimental réside, selon nous, dans une oxydation partielle du dérivé hydroxy-nitrosé, soit en dérivé *o*-dihydroxy, soit en *o*-quinone par les ions ferriques avec apparition concomitante d'ions ferreux, complexant aussitôt le dérivé hydroxy-nitrosé resté intact. La succession des réactions s'inscrit selon :



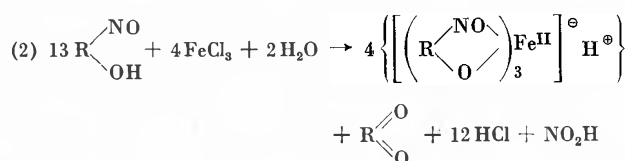
Le composé $\text{R} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ devrait donner un sel ferrique :



soit globalement en tenant compte du fait que le sel ferrique cationique doit être salifié par le complexe ferreux anionique :



Si le composé d'oxydation formé est l'*o*-quinone la réaction globale s'établit de façon analogue :



Ces équations montrent la nécessité de l'addition d'un agent alcalin pour neutraliser les acides minéraux libérés et font, de plus, ressortir qu'il suffit d'une mol. de dérivé nitrosé sur 7 (ou 13 dans la 2^e hypothèse) pour fournir les ions ferreux nécessaires à la complexation des 6 (ou 12) mol. restant.

Il peut paraître douteux que le composé $\text{R} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, en principe facilement oxydable, subsiste en présence de sel ferrique. Ce peut être le cas dans l'hypothèse (1) où il se trouverait bloqué à l'état naissant sous forme du complexe ferreux-ferrique, neutre et insoluble dans le milieu de formation.

L'électrophorèse comparée des composés naphthaléniques (5^e feuille : E₁ et E₂) semblait apporter quelque vraisemblance à cette hypothèse puisque le complexe «ferrique» E₂ donne naissance à deux taches supplémentaires dont la position et la couleur brune suggèrent en effet des cations ferriques. La plus éloignée est due aux ions Fe^{III} en excès. Pour essayer de prouver que la

2^e correspond bien au cation complexe $\text{R} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Fe}^{\text{III}} \text{Cl}^\ominus$, nous avons fait la synthèse de la dihydroxy-1,2 naphthalène-diméthylsulfonamide-6, traité ce composé en solution acétique par le chlorure ferrique et soumis le précipité brun-jaune clair obtenu (E₄) à l'électrophorèse comparée avec E₂ et une tache de solution diluée de Cl₃Fe (E₃) (feuille 5^{bis}).

Toutefois, dans cette préparation séparée les conditions de formation de ce sel ferrique ne sont plus les mêmes car la possibilité de protection contre l'oxydation

plus poussée en quinone n'existe plus. En définitive, la comparaison établie par la feuille 5^{bis} ne permet guère de conclusion nette.

En fait, il est probable que les réactions (1) et (2) interviennent l'une et l'autre. Il semble d'ailleurs qu'en série indazolique, la réaction (2) soit prépondérante si l'on en juge par l'importante tache jaune non migrante, attribuable à la quinone, produit électriquement neutre (1^{re} feuille A₂).

Partie expérimentale

(avec M. V. DUPRÉ pour la partie chimique et MM. GOUPIL et WISNIEWSKI pour l'électrophorèse et les analyses)

1. Préparation du nitroso-7hydroxy-6indazole (II), de son dérivé chloro-3 (IIa) et de leurs complexes ferreux (A, A₁). Voir (3)

La teneur en fer de ces complexes, un atome pour 3 mol. de dérivé nitrosé, a été confirmée par titration d'une solution aqueuse diluée de ce dérivé nitrosé pur au moyen d'une solution titrée de sel ferreux. La courbe du potentiel d'oxydo-réduction en fonction de la quantité de solution ferreuse introduite présente un point de rebroussement très net en fin de réaction.

1.1 Préparation du complexe de (IIa) à partir des sels ferriques (A₂)

On dissout 6,75 g de chloro-3hydroxy-6nitroso-7indazole à 88% (3/100 mol.) dans 15 cm³ de diméthylformamide, puis ajoute 100 cm³ d'eau et 20 cm³ d'acide acétique. On chauffe à 50–60°C, filtre une légère crasse, ajoute au filtrat 2,5 g d'acétate de sodium anhydre, puis une solution fraîche de 1,5/100 mol. de Cl₃Fe.

On maintient 3 h à 50°C, laisse refroidir, filtre, lave à l'eau froide, sèche à 60°C. Poids sec : 3,1 g.

2. Préparation du chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium (IV)

On dissout 20 g de chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6indazolium⁴ dans 200 cm³ d'eau tiède et 30 cm³ d'acide chlorhydrique 10 N, refroidit à 25–30°C et coule goutte à goutte en 5 min 15 cm³ de nitrite de sodium à 50%. On laisse brasser plusieurs heures, ajoute 50 g de chlorure de sodium, refroidit à 0°C. Le dérivé nitrosé se sépare en cristaux jaune orangé. On lave à l'eau salée saturée, essore et sèche sous vide. Poids sec : 20,6 g titrant 70%.

Le dosage se fait très facilement à la soude titrée en suivant l'évolution du pH. Le point d'inflexion est très net, l'acidité de la fonction OH étant renforcée par la présence du nitroso en 7 et de l'azote quaternaire (pK_a = 4,75 contre 7,0 pour l'hydroxy-6 diméthyl-1,2indazolium et 9,35 pour l'hydroxy-6 indazole).

Pour l'analyse, ce dérivé nitrosé est débarrassé du chlorure de sodium par plusieurs cristallisations dans le méthanol.

Calculé pour C₉H₁₀O₂NCl, %:

	C 47,6,	H 4,4,	N 18,5,	Cl 15,65
Trouvé %:	46,9	4,9	17,8	15,4

2.1 Complexe ferreux de (IV) (D₁, D₃, D₄)

On dissout 6,8 g du chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium comptés à 100% dans 120 cm³ d'eau tiède, ajoute une solution de 2,78 g de sel de Mohr dans 20 cm³ d'eau.

La solution vire instantanément au vert foncé. On sale avec 25 g de sel fin. On laisse brasser quelques heures en glaçant, filtre le précipité et sèche à 65°C. Poids sec: 5,2 g. Les eaux-mères encore fortement colorées sont additionnées d'une solution de chlorure de zinc qui précipite le reste du colorant à l'état de chloro-zincate moins soluble. Poids sec: 1,1 g.

2.2 Complexe de (IV) à partir des sels ferriques (D₂)

On dissout 8,25 g de chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium à 83% (3/100 mol.) dans 100 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide acétique. On ajoute 8,2 g d'acétate de sodium pur et sec, puis une solution fraîche de 1,5/100 mol. de Cl₃Fe.

On chauffe 3 h à 50°, refroidit, sale avec 20 g de sel, filtre et sèche à 65°. Poids sec: 5,6 g.

2.3 Complexes ferreux mixtes (VI) (C et C₁) et (VII) (B et B₁)

On dissout 2,35 g de chloro-3hydroxy-6nitroso-7indazole à 84% (1/100 mol.) dans 400 cm³ d'eau et la soude suffisante pour dissoudre. On ramène à pH 7 par addition d'acide acétique. On ajoute à la solution, 6,50 g de chlorure de diméthyl-1,2 hydroxy-6 nitroso-7 indazolium à 70% (2/100 mol.) puis à 50° (pour éviter une cristallisation partielle du premier constituant), une solution de 1/100 mol. de sel de Mohr. Il se forme une coloration verte. On sale après une nuit de repos, jusqu'à ce que les eaux-mères soient pratiquement décolorées. On filtre, lave à l'eau salée 20% glacée, sèche à 60°. Poids sec: 8,5 g de (C₁).

En opérant de la même façon, mais sur 2/100 mol. du premier constituant et 1/100 mol. du dérivé quaternaire, on obtient un précipité instantané dont on améliore la forme en agitant 2 h à 50°. On filtre, lave à l'eau glacée. Poids sec: 6,5 g de (B₁).

2.4 Complexes mixtes à partir des sels ferriques (C₂ et B₂)

On dissout 2,25 g de chloro-3hydroxy-6nitroso-7indazole à 88% (1/100 mol.) dans 50 cm³ de diméthylformamide, ajoute 50 cm³ d'eau et 5 cm³ d'acide acétique, puis une solution de 5,5 g de chlorure de diméthyl-1,2hydroxy-6nitroso-7indazolium à 83% (2/100 mol.) dans 50 cm³ d'eau.

Le mélange est chauffé à 50°, additionné de 3,25 g d'acétate de sodium anhydre, puis d'une solution fraîche de 1,5/100 mol. de Cl₃Fe. On agit pendant 3 h à 50°. Il se forme peu à peu une coloration verte. On laisse reposer 16 h à température ambiante, filtre, lave à l'eau salée à 20% glacée. Poids sec: 4,5 g de (C₂).

On opère de la même façon en inversant les proportions des deux constituants. On isole ainsi 4,8 g de complexe mixte (B₂).

3. Préparation du complexe Fe^{II} de nitroso-1 naphthol-2 diméthylsulfonamido-6 (E₁)

On dissout 8,4 g de nitroso-1 naphthol-2 diméthylsulfonamido-6 (3/100 mol.) dans 25 cm³ de diméthylformamide, 25 cm³ d'acide acétique et 25 cm³ d'eau. On ajoute une solution de 3,92 g de sel de Mohr (1/100 mol.) dans 20 cm³ d'eau.

Le complexe vert se dépose sous forme goudronneuse. On le décante, le lave à l'eau et le fait cristalliser par ébullition dans l'alcool.

3.1 Préparation du même complexe à partir des sels ferriques (E₂)

La recette de l'exemple 1 du brevet allemand 1150166 ne donnant aucun produit vert, nous avons opéré comme suit:

On dissout 3,8 g du dérivé nitrosé précédent dans 55 cm³ d'alcool, ajoute 2,2 g d'acétate de sodium anhydre, puis une solution fraîche de 1,22 g de Cl₃Fe dans 10 cm³ d'eau. On porte à reflux pendant 1 1/2 h, coule à 40° dans 100 cm³ d'eau, filtre, lave à l'eau chaude et sèche sous vide.

4. Préparation du dihydroxy-1,2 naphthalène-diméthylsulfonamido-6

Préparation inspirée de celles connues de la naphthoquinone-1,2 et du dihydroxynaphthalène-1,2⁶.

A une solution filtrée de 30 g de nitroso-1 hydroxy-2 naphthalène-diméthylsulfonamido-6 dans 1200 cm³ d'eau et 80 cm³ de soude 10 N on ajoute par fractions, à température ambiante, de l'hydrosulfite de sodium jusqu'à décoloration, ajoute 100 cm³ d'HCl 10 N, puis 300 g de sel, filtre et sèche sous vide le chlorhydrate de dérivé hydroxy aminé.

On dissout 7 g de ce chlorhydrate dans 100 cm³ d'eau et 3 cm³ d'HCl 10 N et ajoute à froid et d'un coup une solution de 9 g FeCl₃ anhydre dans 12,5 cm³ d'eau et 5 cm³ d'HCl 10 N. On filtre, lave et sèche sous vide le précipité jaune d'o-quinone formé.

Poids sec: 3,7 g. P.F. = 210° (bloc Maquenne).

On introduit ce composé dans 100 cm³ d'eau froide saturée de SO₂, brasse 2 h. La quinone se réduit peu à peu en dérivé dihydroxy incolore qu'on filtre, recristallise de l'eau et sèche sous vide. P.F. = 170°.

Analyse: Calc. pour C₁₂H₁₃O₄NS, %:

	C 53,9,	H 4,87,	N 5,25,	S 11,9
Trouvé %:	54,0	5,07	5,6	11,4

Essais d'électrophorèse

L'appareil utilisé est inspiré du type CNRS. La bande de papier Arche 302 préalablement mouillée d'électrolyte et essorée entre papiers-filtre, est tendue horizontalement par des masselottes et des pinces de sorte que chaque extrémité plonge dans une des deux cuves garnies d'électrolyte. La distance séparant les électrodes est de 36 cm. On dispose sur la ligne de départ, au moyen d'un capillaire, une goutte de solution du colorant à examiner. On établit entre les deux électrodes une tension continue de 300 volts. L'intensité du courant qui passait dans les conditions de nos expériences était de 1 mA.

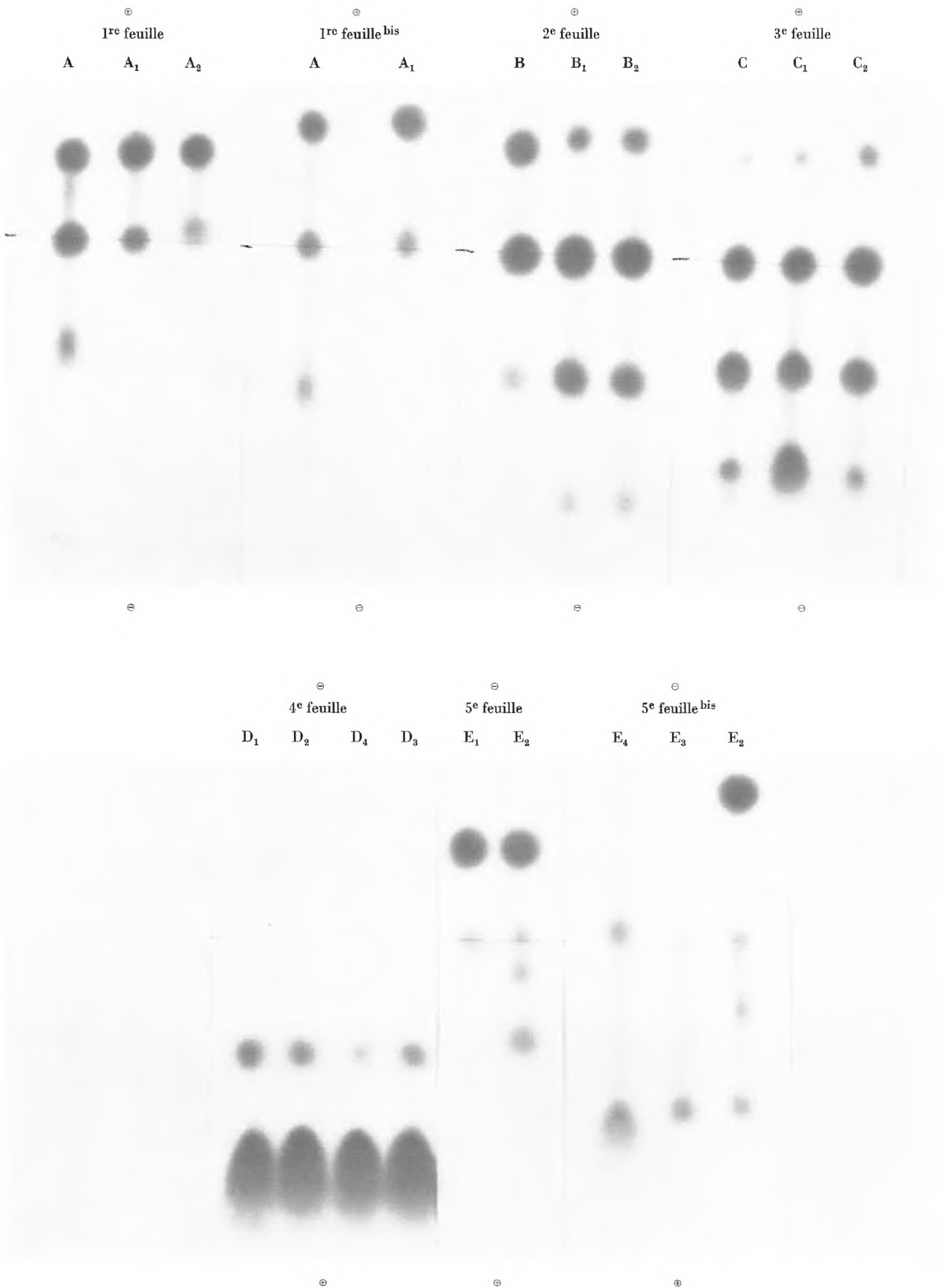
Nous avons reconnu qu'il était avantageux d'utiliser comme solvant des colorants, l'électrolyte lui-même. Pour jouer ce double rôle nous avons d'abord choisi l'acide acétique à 50% mais certains des complexes, en particulier les neutres et les anioniques, y sont peu solubles et les taches obtenues pour ces derniers, étaient peu intenses. Nous avons opté finalement, après de nombreux tâtonnements, pour le mélange suivant dans lequel tous les complexes examinés se sont révélés solubles à froid, à la concentration de 3% adoptée: diméthylsulfoxyde 60 cm³, pyridine 50 cm³, acide acétique 50% 60 cm³. Nous nous sommes, par ailleurs, assurés que ce mélange ne donnait lieu à aucune association stable, au moins dans les conditions de l'électrophorèse, associations qui se seraient traduites par l'apparition de taches supplémentaires sur l'électrogramme.

Enfin les complexes ont été soumis sans purification préalable à l'électrophorèse, pour éviter l'élimination éventuelle de tout ou partie des constituants en faible proportion.

La durée des essais pour la même distance de migration d'une tache donnée varie beaucoup selon la nature et la concentration de l'électrolyte utilisé. Dans le cas présent elle a été de 15 h environ.

⁶ L. F. FIESER, C. R. NOLLER et W. R. WHITE, *Org. Synthesis XVII* (1937) 68; C. LIEBERMANN et P. JACOBSON, *Liebigs Ann. Chem.* 211 (1882) 59.

Electrogrammes



Commentaires des électrogrammes

Les complexes A, B, C correspondent à X = H.
 Les complexes A₁B₁C₁ correspondant à X = Cl,
 A₂B₂C₂D₂E₂ ont été préparés avec un sel ferreux
 A₂B₂C₂D₂E₂ avec un sel ferrique.

1^{re} feuille

A: Tache mono-anionique accompagnée d'une tache neutre (complexe mono-protonisé) et d'une tache mono-cationique (complexe diprotonisé). La tache dicationique était faiblement visible par transparence sur l'original. Elle apparaît d'ailleurs nettement sur la feuille 1^{bis}.

A₁: La présence du chlore en 3 affaiblit la tache neutre et fait disparaître les taches cationiques.

A₂: Identique à A₁ mais la tache neutre a curieusement disparu, remplacée par une tache jaune probablement quinonique. 2^e tache jaune anionique non identifiée.

1^{re} feuille bis. On a remplacé dans le solvant-électrolyte, l'acide acétique à 50% par le même volume d'acide acétique 25%. Affaiblissement des taches neutre et cationique au profit de la tache anionique. Nette apparition de la tache dianionique de A₁.

2^e feuille. Tache principale neutre du complexe mixte attendu accompagnée des deux complexes homogènes et de l'autre mixte. Identité parfaite entre B₁ et B₂.

3^e feuille. Tache principale mono-cationique du complexe mixte attendu accompagnée comme pour B des trois autres.


Pour C apparition d'une 5^e tache faible dicationique due à la protonisation du noyau indazolique non méthylé et qui n'apparaît pas pour C₁ et C₂ à cause du chlore en 3.

Identité des taches C₁ et C₂, en nature sinon en importance relative.

4^e feuille. Identité parfaite des complexes homogènes dicationiques D₁ et D₂. Existence d'une même faible tache secondaire monocationique mixte due à la présence d'un peu d'hydroxy-nitroso-indazole provenant d'une quaternisation initiale incomplète du nitro-6indazole. Les composés non quaternaires moins solubles, sont difficiles à éliminer totalement. Pour le montrer on a préparé le même complexe sur du sel de nitroso-hydroxy-diméthyl-indazolium recristallisé. D₃ correspond au complexe précipité par salage, D₄ au chlorozincate précipité des eaux-mères. La tache secondaire est très affaiblie.

5^e feuille et 5^e feuille bis. Composés naphthaléniques. Identité des taches E₁ et E₂. Pour E₂ deux taches jaunes: la plus éloignée de la ligne de départ est due aux ions Fe^{III} en excès; nous attribuons l'autre au complexe ferrique du dérivé dihydroxy-1,2 formé par oxydation secondaire.

Sur la feuille 5^{bis} E₄ se dédouble en une tache due à Fe^{III}, une tache neutre de quinone? une tache anionique de dérivé

dihydroxy  ? et une très faible tache à hauteur de celle de E₂.