

Bibliothèque numérique

medic @

Cousin, H.. - Composés diazoïques de la série grasse. Thèse présentée au concours d'agrégation (Section de chimie et de toxicologie).

1904.

Paris : A. Joanin et Cie

Cote : P30908

P 30908
(1904) 2

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION
du 1^{er} Février 1904

SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE

COMPOSÉS DIAZOÏQUES DE LA SÉRIE GRASSE

PAR

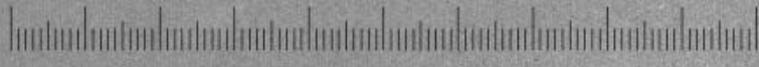
H. COUSIN

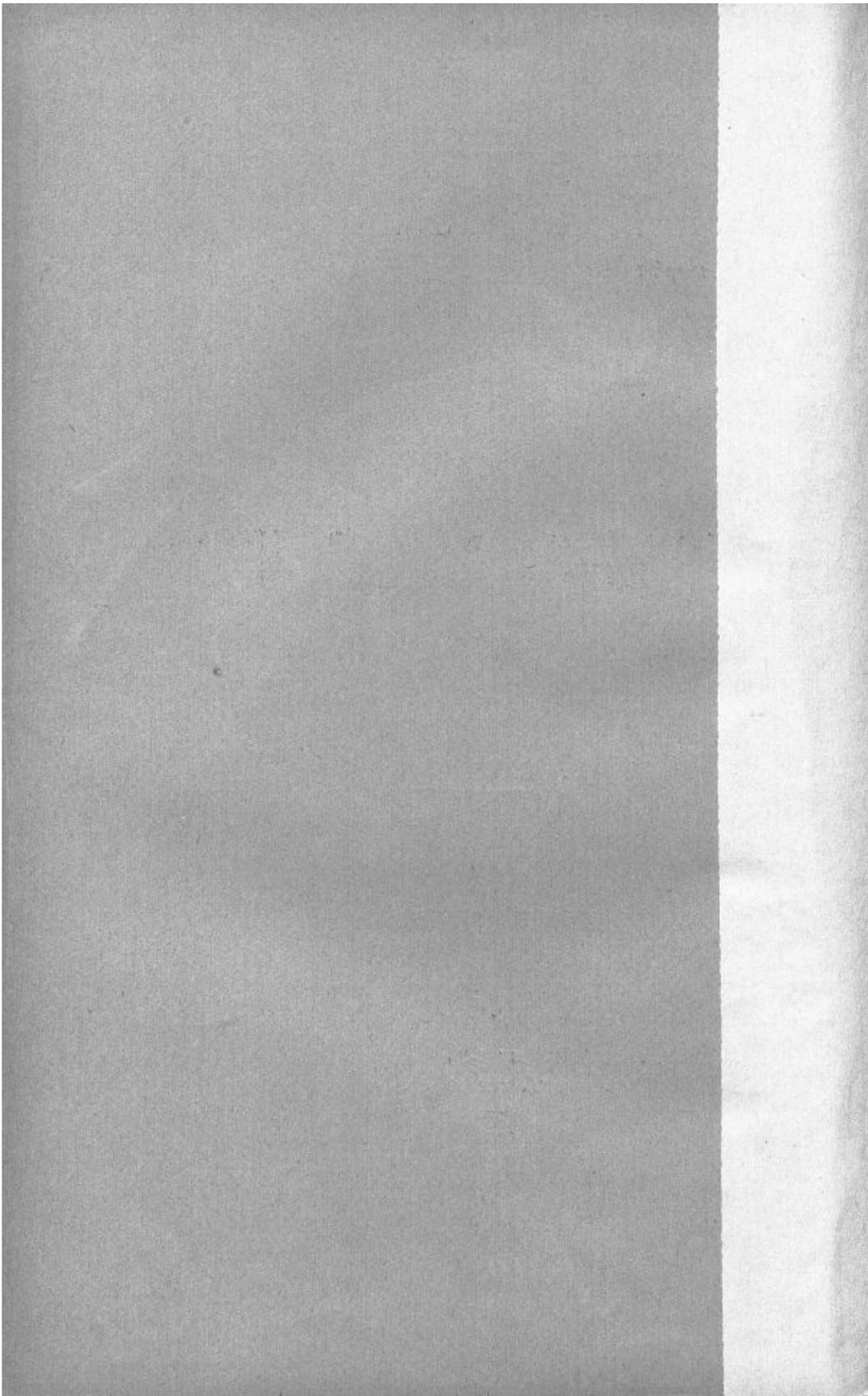
DOCTEUR ÈS SCIENCES
PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

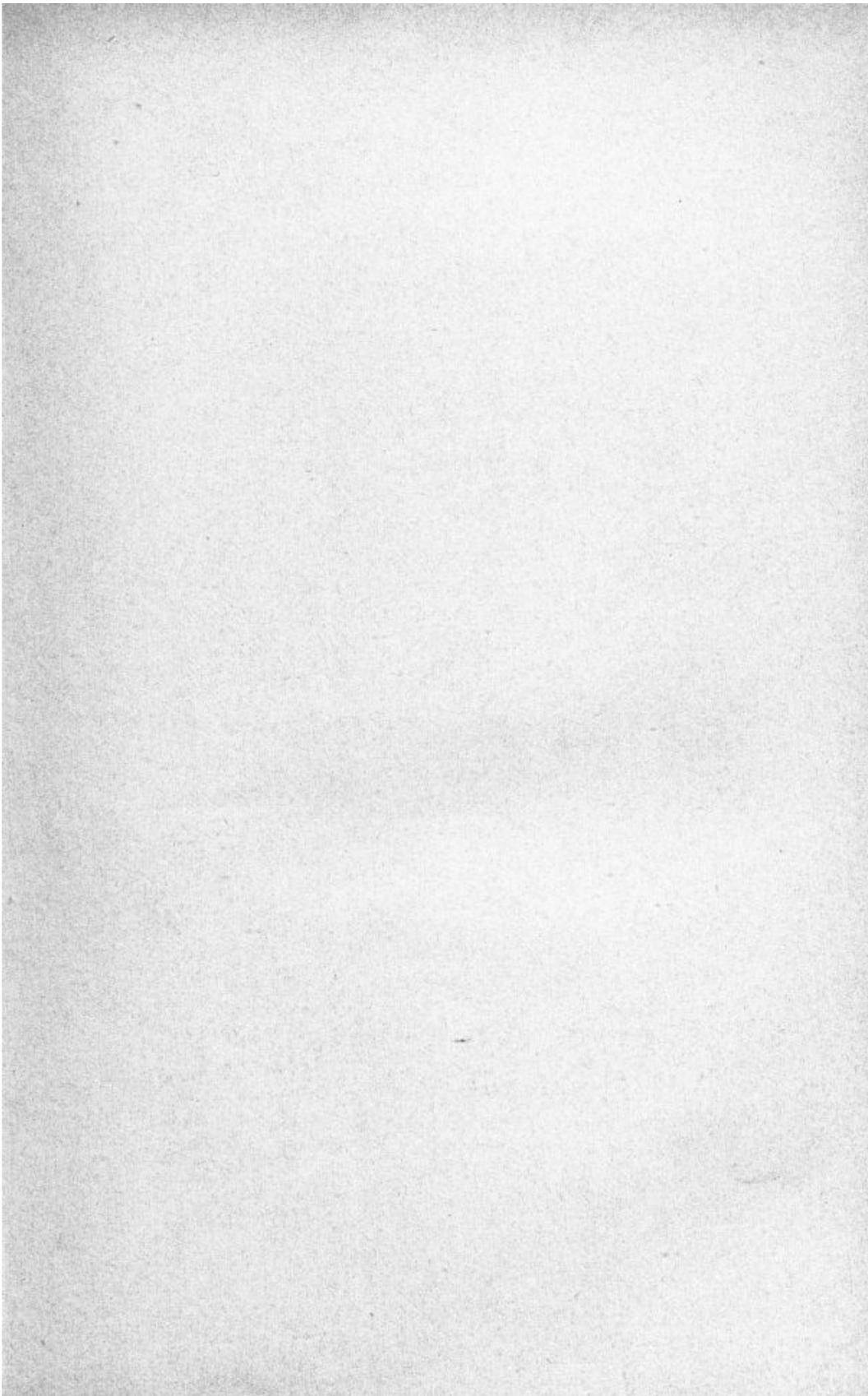


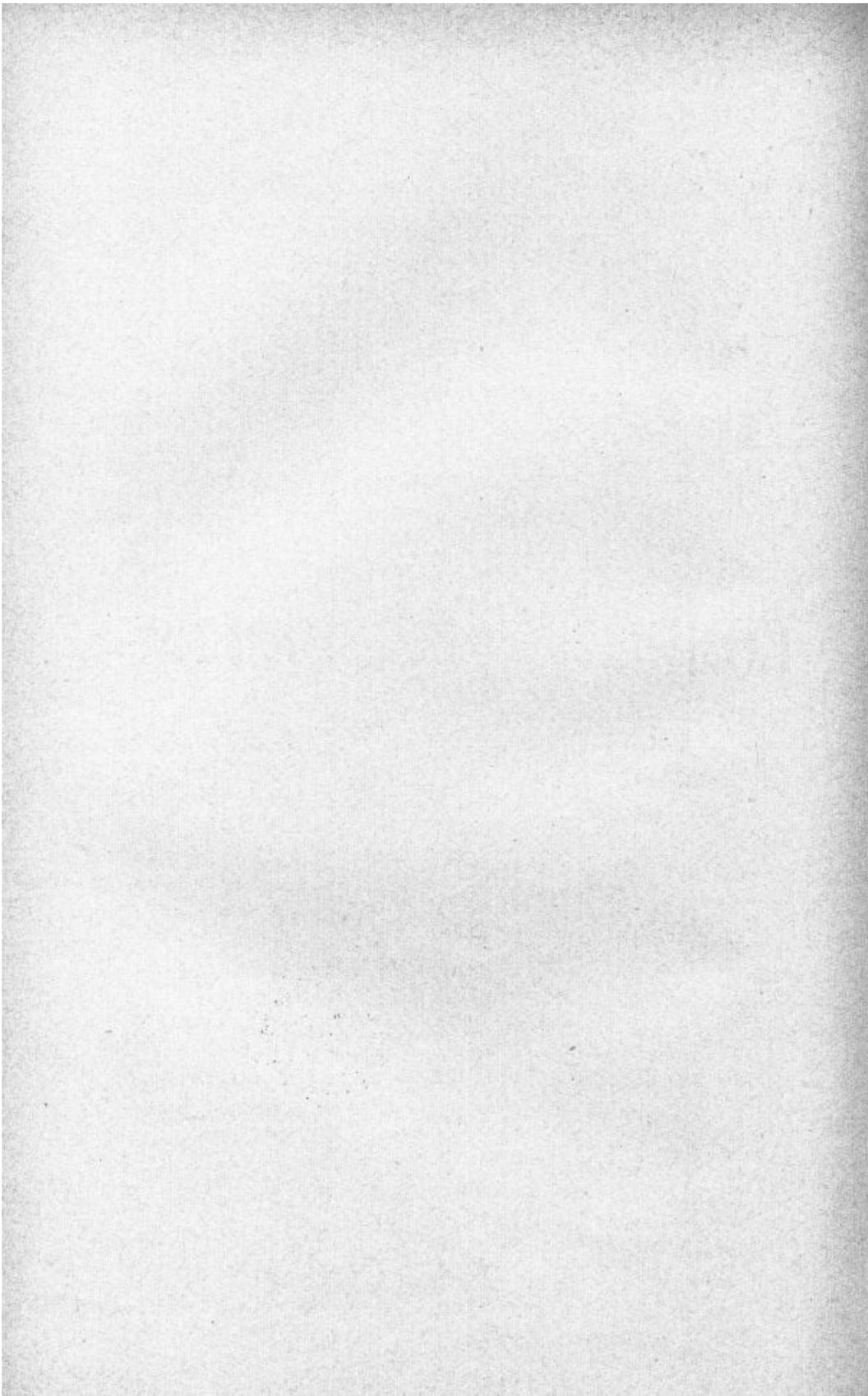
MAISON D'ÉDITIONS
A. JOANIN ET C^{ie}, ÉDITEURS
PARIS, 24, RUE DE CONDÉ

1904









ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRESENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 1^{er} Février 1904

SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE

COMPOSÉS DIAZOÏQUES

DE LA SÉRIE GRASSE

PAR

H. COUSIN

DOCTEUR ÈS SCIENCES
PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS



MAISON D'ÉDITIONS

A. JOANIN ET C^{ie}, ÉDITEURS

PARIS, 24, RUE DE CONDÉ

1904

JUGES DU CONCOURS

MM. MOISSAN, *Président* ;
JUNGFLEISCH ;
BOUCHARDAT ;
GAUTIER ;
BERTHELOT ;
MASSOL ;
FAVREL.

JUGES SUPPLÉANTS :

MM. VILLIERS-MORIAMÉ ;
OUVRARD ;
LEBEAU ;
MOUREU.

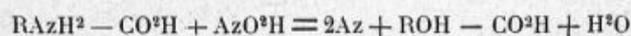
CANDIDATS :

MM. BOUGAULT ;
COUSIN ;
DEFACQZ ;
DELÉPINE ;
FRANÇOIS ;
GIRARDET ;

MM. GUERBET ;
MOURLOT ;
TARBOURIECH ;
TASSILLY ;
VALEUR.

PRÉFACE

Les premières recherches concernant l'action de l'acide azoteux sur les acides aminés sont dues à Piria (1848) qui transforma de cette façon l'asparagine en acide aspartique, puis à Strecker, qui obtint l'acide glycolique au dépens du glycocole, et l'acide benzoylglycolique en partant de l'acide hippurique ; toutes ces transformations se font d'après la formule générale :



et ne donnent pas de produits azotés.

Griess, en 1860, découvrit les dérivés diazoïques dans l'action de l'acide azoteux sur les corps aminés ; mais ces recherches furent faites exclusivement dans la série aromatique. Un certain nombre d'auteurs essayèrent d'arriver à des diazoïques en partant de la réaction de l'acide azoteux sur des corps de la série grasse possédant une fonction amine, mais toutes ces recherches furent infructueuses ; la réaction dépassait le but et menait à des produits ne contenant plus d'azote.

Par des procédés différents on avait pu cependant arriver à des produits rappelant par leur constitution soit les diazoïques, soit les azoïques. Nous pouvons citer par exemple les recherches de Zorn (1), de M. Fischer (2), mais les corps obtenus n'offraient qu'un intérêt restreint.

En réalité la découverte des diazoïques gras est due à M. Curtius,

(1) *Berichte*, **11**, p. 1630.

(2) *Annales de Liebig*, **199**, p. 302.

COUSIN.

1

qui obtint dans l'action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique du glycolle un véritable dérivé diazoïque, le diazoacétate d'éthyle (1883). L'importance de cette découverte fut considérable, car le diazoacétate d'éthyle est susceptible de réagir sur les corps organiques possédant les fonctions les plus diverses et il a permis de réaliser la synthèse de beaucoup de composés intéressants. Nous ajouterons que l'étude des produits de condensation de l'acide diazo-acétique a mené M. Curtius, à la découverte de l'hydrate d'hydrazine, base qui lui a permis de préparer plus tard l'acide azothydrique. On voit donc tout l'intérêt que mérite l'étude des diazoïques gras.

Plus tard von Pechmann (1894) découvrit et étudia longuement le corps le plus simple de la série des diazoïques gras, le diazométhane CH_2Az_2 . L'étude de ce dérivé fut également des plus fécondes, comme nous le verrons dans la suite.

Les corps ci-dessus, diazoacétate d'éthyle, diazométhane, représentent en réalité un type de diazoïques spéciaux et ne correspondent pas à la définition de la fonction diazoïque telle qu'elle est établie dans la série aromatique; on les désigne sous le nom de diazoïques internes.

On connaît cependant quelques diazoïques véritables de la série grasse, mais ces corps étant bien moins importants que les diazoïques internes, nous ferons d'abord l'étude de ces derniers. Cette étude constitue la première partie de ce travail.

Dans la deuxième partie nous étudierons les autres diazoïques gras; tout d'abord les diazoïques véritables, c'est-à-dire dont la formule correspond à celle qui est donnée pour la fonction diazoïque dans la série aromatique; puis deux autres chapitres seront consacrés à deux classes de corps à structure spéciale, les diazoanhydrides de M. Wolff et la diazoguanidine de M. Thiele, qui n'est peut-être pas un diazoïque.

Enfin, la troisième partie sera consacrée aux dérivés azoïques de la série grasse, dont on ne connaît que quelques représentants; nous y joindrons l'étude du diazoéthoxane de M. Zorn.

ERRATUM

Page 1, ligne 3, lire malique au lieu de aspartique.

Page 7, bas de la page, $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{Az} \\ || \\ \text{Az} \end{matrix}$ au lieu de $\text{CH} \begin{matrix} \text{Az} \\ || \\ \text{Az} \end{matrix}$.

Page 13, bas de la page, $-\text{AzH}^2$ au lieu de AzH .

Page 19, ligne 4, $-\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)$ au lieu de $-\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)$.

Page 39, ligne 16, $2\text{H}^2\text{O}$ au lieu de H^2O .

Page 41, ligne 7, $-\text{CO}^2\text{H}$ au lieu de $-\text{CO}^3\text{H}^2$.

Page 44, ligne 12, étendus et à froid au lieu de concentrés et chauds.

Page 56, ligne 20, $-\text{C}-\text{H}$ et non $\text{H}-\text{C}$

Page 60, lignes 5 et 6 le carane isomère du dihydrocarvone au lieu de le carane isomère du dihydrocarane.

Page 61, Schéma I, $\text{H}-\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$ au lieu de $\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$.

Schéma II, $-\overset{3}{\text{C}}\text{H}^2$ au lieu de $-\overset{3}{\text{C}}\text{H}$.

Page 69, ligne 7, $\text{CHOH}-\text{COAzH}^2$ au lieu de $\text{CH}^2-\text{COAzH}^2$.

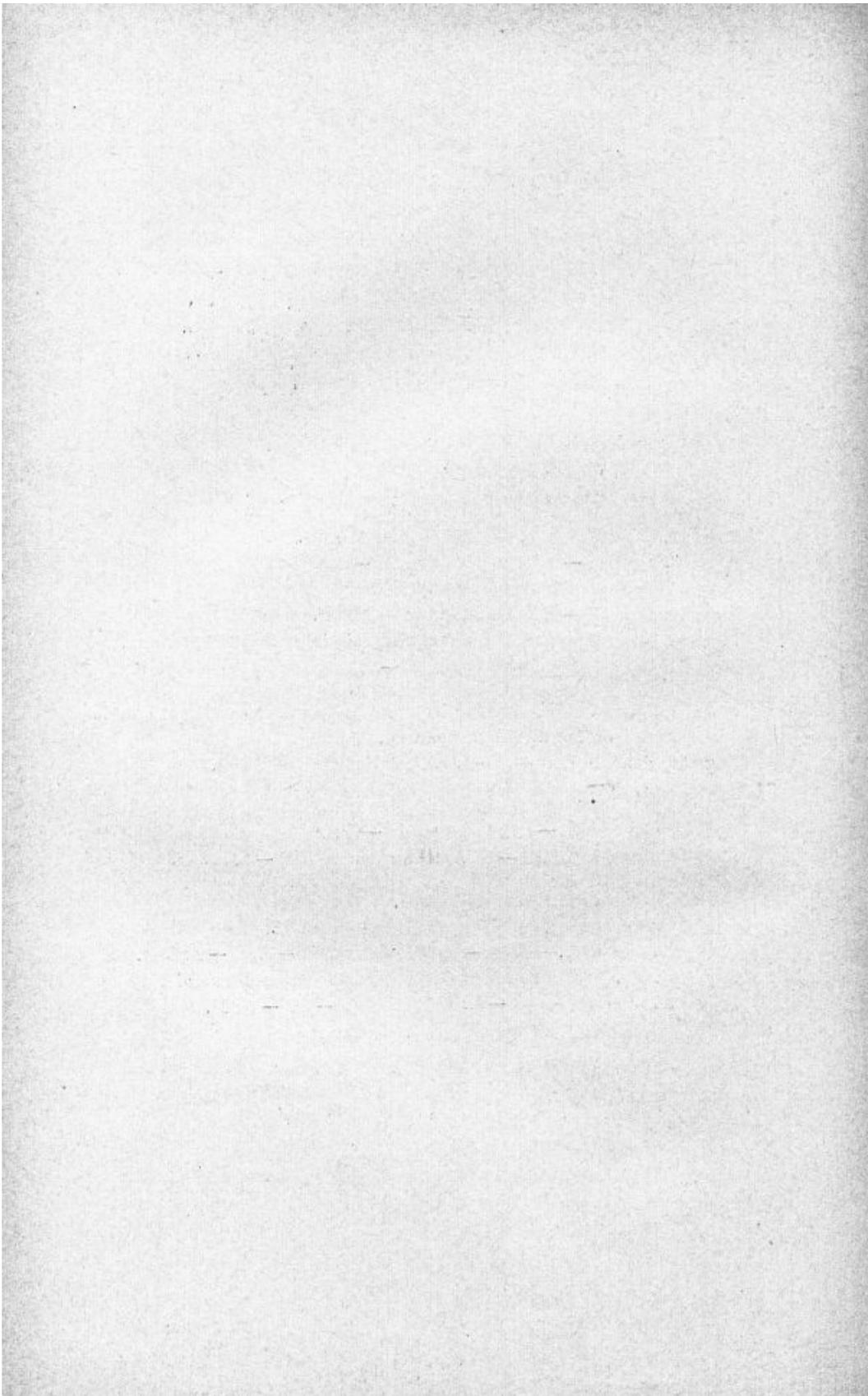
Page 87, ligne 2, 6H^2 au lieu de 4H^2 .

Page 122, ligne 9, $-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ au lieu de $-\text{CO}^2\text{CH}^2$.

Page 130, ligne 21, $-\text{AzH}^2-\text{AzO}^3\text{H}$ au lieu de $-\text{AzH}-\text{AzO}^3\text{H}$.

Page 133, ligne 8, carbamideimide au lieu de carbamideamide.

Page 140, ligne 15, $-\text{CO}-\text{AzH}^2$ au lieu de $-\text{CO}-\text{AzO}^2$.





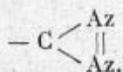
PREMIÈRE PARTIE

DIAZOÏQUES INTERNES DE LA SÉRIE GRASSE

Les représentants de cette classe appartiennent à deux groupes :

- 1° Carbures diazoïques gras ;
- 2° Dérivés d'acides diazoïques ; aucun acide libre n'a pu être isolé, mais on a obtenu des sels, des amides, des nitriles et surtout des éthers.

Les diazoïques de cette série se distinguent essentiellement des diazoïques aromatiques par leur constitution. Tandis que dans les composés aromatiques les deux atomes d'azote caractérisant la fonction diazoïque sont reliés à deux radicaux différents, il n'en est pas de même pour les diazoïques gras, dans lesquels les deux atomes d'azote sont fixés sur le même atome de carbone comme nous le verrons par la suite. Ils sont donc caractérisés par le groupement :



Le nom de diazoïques internes leur a été donné par M. Curtius. Nous remarquerons qu'il eût été plus logique de les appeler azoïques internes, par analogie avec les azoïques aromatiques dans lesquels le groupement $-\text{Az} = \text{Az}-$ est relié par ses deux atomicités libres avec deux atomes de carbone appartenant à deux radicaux identiques ou différents.

En réalité les diazoïques internes de la série grasse constituent une classe de corps toute particulière, et nous pouvons leur conserver le nom de diazoïques internes ou même plus simplement de diazoïques gras leur importance étant tout à fait prédominante vis-à-vis des quelques diazoïques véritables non cycliques.

Par un grand nombre de leurs propriétés les diazoïques gras rappellent les dérivés correspondants de la série aromatique; c'est ainsi que dans les deux séries les diazoïques peuvent réagir sur une foule de corps avec dégagement d'azote et formation de produits dépendant de la nature du corps réagissant (eau, alcool, halogènes, hydracides, etc.).

Cependant il y a quelques différences essentielles dans les deux séries, et nous signalerons les deux plus importantes :

1° Les diazoïques gras ne peuvent s'unir aux phénols pour former des dérivés azoïques; de même ils ne donnent pas de corps diazoaminés;

2° Ils s'unissent très facilement, soit totalement, soit par une portion de leur molécule avec des corps possédant des liaisons éthyléniques ou acétyléniques et les composés obtenus ont une structure toute différente de celles des dérivés primitifs. De même les diazoïques gras donnent facilement des polymères spéciaux, et qui n'ont pas encore été observés dans la série aromatique.

La plupart des diazoïques internes et spécialement les éthers diazoacétiques possèdent une stabilité tout à fait remarquable si on la compare à celle des diazoïques aromatiques; cette stabilité est due, d'après M. Curtius, à ce que les deux atomes d'azote sont fixés sur le même carbone; de même l'azobenzène qui a pour formule $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$ est beaucoup plus stable que le diazobenzène. Dans la série grasse, certains diazoïques vrais, le diazoéthane sulfonate de potassium par exemple $C^2H^5Az = Az - SO^3K$ possède une instabilité qui rappelle celle du diazobenzène.

Nous étudierons successivement :

1° Les carbures diazoïques (chapitre I);

2° Les dérivés des acides diazoïques (chapitre II);

3° Quelques dérivés isomères des diazoacétates et qui ont été désignés par M. Hantzsch sous le nom d'isodiazoacétates (chapitre III).

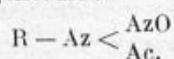
CHAPITRE I

CARBURES DIAZOÏQUES

DIAZOMÉTHANE

Le diazométhane est le type le plus simple des diazoïques gras. Il avait été entrevu par Klobbie (1) dans la réaction de la potasse sur le nitrosométhyluréthane ; l'auteur observe en effet qu'il se forme au-dessus du liquide des vapeurs jaunes qui sont le diazométhane, ainsi que nous le verrons bientôt ; mais Klobbie ne se préoccupa pas de ce composé gazeux, dont l'étude fut reprise plus tard par von Pechmann (2) ; on peut donc dire que le diazométhane a été découvert par ce savant.

Von Pechmann, après une série de travaux remarquables sur les nitrosamines acylées de la série aromatique fut conduit à faire des recherches analogues sur les dérivés de la série grasse, c'est-à-dire sur les corps de formule générale :



R représente un radical de la série grasse, tel que CH_3 , C^2H_5 , etc., Ac le résidu d'un radical acide quelconque gras ou aromatique, tel que CH_3CO , C^2H_5CO , AzH^2CO , $CO^2C^2H_5$.

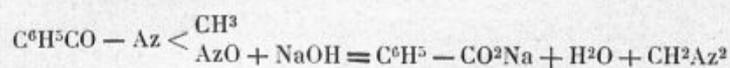
Tous ces composés traités dans certaines conditions par la

(1) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1890, **9**, p. 139.

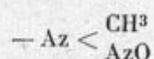
(2) *Berichte der deutsche chemische Gesellschaft*, 1894, **27**, p. 1888.

potasse alcoolique donnent des dérivés diazoïques des carbures correspondant au radical R : ceux qui contiennent un CH³ donnent du diazométhane ; avec les corps dans lesquels R est C²H⁵, on arrivera au diazoéthane, etc. En fait, les recherches ont été faites presque exclusivement dans la série des dérivés méthyliques ; le diazométhane a été longuement étudié par von Pechmann et ses élèves et le diazoéthane a été seulement entrevu.

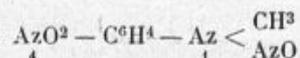
Von Pechmann a découvert le diazométhane dans l'action de la soude sur le *nitrosométhylbenzamide* ; on a :



c'est-à-dire formation de benzoate de sodium, d'eau et d'un corps CH²Az² qui est le diazométhane. Beaucoup d'autres composés contenant le groupement :



peuvent servir pour la préparation du diazométhane ; nous citerons par exemple la *nitrosométhylurée*, le *nitrosométhyluréthane*, la *p. nitrophénylméthylnitrosamine* :



qui, d'après M. Nœlting, est décomposée par la soude en diazométhane et dérivé alcalin du p. nitrophénol (1).

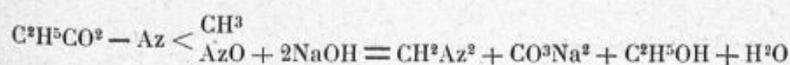
De toutes ces réactions celle qui se prête le mieux à la préparation est l'action de la potasse alcoolique sur le *nitrosométhyluréthane* ; c'est le procédé qui a été adopté par von Pechmann ; le rendement est de 50 p. 100 environ de la quantité théorique. Nous reviendrons plus loin sur la préparation du nitrosométhyluréthane qui, comme nous le verrons, peut lui-même être envisagé comme étant un diazoïque.

(1) *Berichte*, **33**, p. 101 (note).

Préparation du diazométhane (1).

I. Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant, on introduit un volume déterminé de nitrosométhyluréthane (de 1 à 5 centimètres cubes), 30 à 50 centimètres cubes d'éther pur, un volume de solution à 25 p. 100 de potasse dans l'alcool méthylique, légèrement supérieur à celui de l'uréthane (soit 1 v. 2), puis on chauffe légèrement. Le liquide se colore en jaune et tout l'appareil se remplit de vapeurs jaunes ; on distille doucement l'éther jusqu'à ce que le résidu soit incolore et que l'éther qui distille soit également incolore.

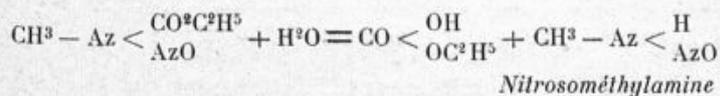
La réaction principale peut être formulée :



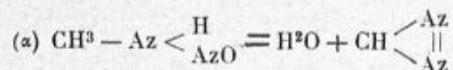
L'éther contient une proportion de diazométhane équivalente à 50 p. 100 de la proportion théorique ; le dosage du diazométhane se fait facilement au moyen de l'iode, comme nous le verrons plus loin. Le rendement n'a pu être amélioré, car la réaction principale est accompagnée de plusieurs autres menant à des produits différents de CH^2Az^2 .

L'étude de ces réactions a été faite par von Pechmann (2) ; elle mérite d'être exposée rapidement.

La réaction principale peut être formulée :



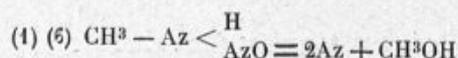
mais la nitrosométhylamine est un corps tout à fait instable, qui peut subir les deux transformations suivantes :



(1) *Berichte*, **28**, p. 857.

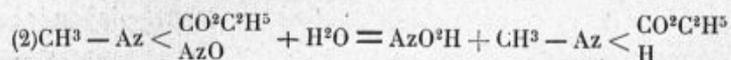
(2) *Berichte*, **31**, p. 2640.

et :

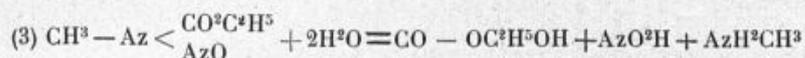


la première donne le diazométhane, c'est la réaction prédominante ; la deuxième mène à l'alcool méthylique.

On peut avoir en même temps dans la décomposition du nitrosométhyluréthane les réactions accessoires suivantes :

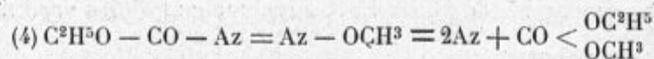


c'est-à-dire formation d'acide azoteux et de méthyluréthane, et



formation d'acide éthylcarbonique et de méthylamine ; on a pu en effet caractériser de petites quantités de méthylamine dans la préparation du diazométhane.

Le nitrosométhyluréthane peut, jusqu'à un certain point, être envisagé comme un diazoïque de formule (voir page 111) $\text{C}^2\text{H}^5\text{O} - \text{CO} - \text{Az} = \text{Az} - \text{OCH}^3$, qui dans sa décomposition donnera :



c'est-à-dire l'éther mixte méthyléthylé de l'acide carbonique, et de fait cet éther a pu être isolé à l'état de traces. Enfin le diazométhane lui-même peut subir certaines transformations.

Il peut être décomposé en azote et éthylène :

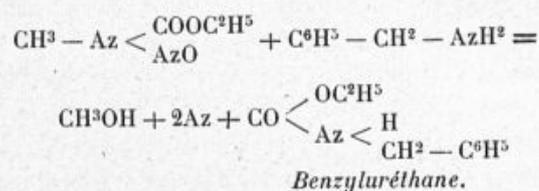


il peut réagir sur l'alcool méthylique pour former de l'oxyde de méthyle et de l'azote :



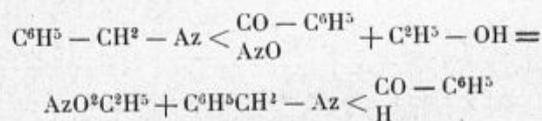
Cet ensemble de réactions explique le faible rendement en diazométhane. L'action de certaines bases sur le nitrosométhyluréthane a donné à von Pechmann l'explication de quelques réac-

tions accessoires ; c'est ainsi qu'en faisant réagir la *benzylamine* sur le nitrosométhyluréthane il y a formation d'alcool méthylique et dégagement d'azote (réaction 1 — β) :

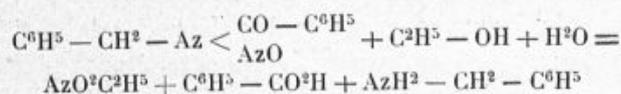


De même en remplaçant le nitrosométhyluréthane par des corps d'une constitution analogue, mais plus compliquée, von Pechmann a observé plusieurs cas où les réactions accessoires devenaient prédominantes.

C'est ainsi que la *nitrosobenzoylbenzylamine*, traitée par l'alcool, donne du nitrite d'éthyle et la benzoylbenzylamine, correspondant à la réaction 2 :



La nitrosobenzoylbenzylamine, traitée à chaud par l'alcool étendu, donne l'azotite d'éthyle, la benzylamine et l'acide benzoïque :



(réaction 3) ; de même la nitrosobenzoylbenzylamine peut être décomposée en azote et benzoate de benzyle par une réaction analogue à (4), c'est-à-dire une transformation en diazoïque :



Les corps formés dans cet ensemble de réactions sont faciles à isoler et à caractériser, ce qui a rendu possible l'étude complexe de l'action des alcalis sur les nitrosoamines de la série grasse.

Du reste si on part des nitrosouréthane alkylées plus riches en carbone, le rendement en diazoïque diminue rapidement : le *nitrosoéthyluréthane* ne donne que très peu de *diazoéthane*, et von Pechmann n'a pu isoler le *phényldiazométhane* en partant du *nitroso-phényluréthane*.

Deuxième préparation. — On doit à MM. Bamberger et Renauld (1) un procédé de préparation basé sur des réactions tout à fait différentes.

Quand on traite le nitrosobenzène par l'hydroxylamine il y a formation d'un isodiazoïque de formule $C^6H^5Az = AzOH$; la même réaction appliquée au nitrosométhane devrait mener au corps $CH^3 - Az = AzOH$, c'est-à-dire à $CH^3Az^2 + H^2O$.

On ne connaît pas le nitrosométhane CH^3AzO , mais la *dichlorométhylamine* $CH^3 - AzCl^2$, qui peut être rapprochée du nitrosométhane, traitée par l'hydroxylamine AzH^2OH donne une oxime :



qui se dédouble en $CH^2Az^2 + H^2O$.

Le rendement est moins élevé que dans le premier procédé, mais la dichlorométhylamine peut être obtenue facilement et servir à la préparation du diazométhane.

On obtient la dichlorométhylamine au moyen du procédé indiqué par Tscherniac pour la dichloroéthylamine.

On distille une solution de chlorhydrate de méthylamine avec du chlorure de chaux en grand excès ; il passe à la distillation, en même temps que l'eau, une huile jaunâtre, à odeur forte et irritante, qu'on isole par l'éther : c'est la dichlorométhylamine, qu'on emploie en solution étherée. On dissout 3 gr. 55 de chlorhydrate d'hydroxylamine pure dans un peu d'alcool méthylique et on ajoute la quantité de soude nécessaire pour mettre l'hydroxylamine en liberté (3 gr. 7 de sodium dans l'alcool méthylique). Cette dernière solution est maintenue à 0°, puis on verse goutte à goutte la solution étherée de dichlorométhylamine ; il y a de suite formation de diazométhane et le liquide se colore en jaune. Le vase où la

(1) *Berichte*, **28**, p. 1682.

réaction s'accomplit a été mis en relation avec une fiole d'Erlenmeyer refroidie dans un mélange de glace et de sel. Quand le produit de la réaction atteint la température du laboratoire, le diazométhane distille et se condense en un liquide jaune huileux ; on peut aussi, en chauffant légèrement le vase à réaction, distiller une solution étherée de diazométhane : le rendement s'élève à 0 gr. 38 de CH^2Az^2 .

Propriétés du diazométhane.

Le diazométhane est à la température ordinaire un gaz de couleur jaune ; quoique sans odeur apparente, il possède des propriétés toxiques très marquées ; c'est ainsi qu'il agit violemment sur les yeux et provoque des inflammations de l'appareil respiratoire ; il occasionne également des douleurs sourdes dans les oreilles ; on doit donc, dans les manipulations sur ce gaz, se soustraire autant que possible à son action.

Von Pechmann a pu le liquéfier ; pour cela on remplace dans la préparation l'éther par la glycérine anhydre, puis le gaz est déplacé par un courant d'hydrogène pur : les vapeurs de diazométhane traversent un petit récipient refroidi par un mélange de chlorure de calcium et de neige ; on voit bientôt se former un liquide jaune qui reprend l'état gazeux vers 0° .

C'est un corps très instable ; à 200° il est décomposé avec violente explosion.

En solution étherée il est plus stable ; cependant, même à l'obscurité, l'éther est lentement décoloré ; au soleil la décoloration est complète au bout d'une demi-heure ; il se dégage des bulles gazeuses formées d'azote et d'éthylène ; l'éther évaporé laisse des cristaux blancs de bisdiazométhane (voir page 79). Dans d'autres conditions, la décomposition donne des produits différents. D'après M. Bamberger (1) dans la solution étherée mise en contact avec des fragments de porcelaine non déglacée, il se forme bientôt des flocons blancs qui, recueillis et desséchés, forment une poudre

(1) *Berichte*, 33, p. 955.

amorphe blanche, insoluble dans presque tous les dissolvants, sauf la pyridine ; ce corps fond à 128° ; c'est un *polyméthylène* de formule $(CH^2)^x$. On a constaté sa formation dans quelques réactions, notamment dans l'action du diazométhane sur la p. dichlorohydroxylamine.

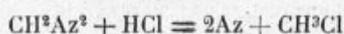
Action des corps minéraux

Elle a été étudiée dans quelques cas.

Eau : Le diazométhane traité par l'eau ou les acides étendus est décomposé avec dégagement d'azote et formation d'alcool méthylique :



Gaz chlorhydrique : il y a formation de chlorure de méthyle et dégagement d'azote :



La décomposition est intégrale et l'azote est recueilli en quantité théorique.

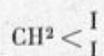
Halogènes : l'action de l'iode a été surtout étudiée ; il y a dégagement d'azote et formation d'iodure de méthylène :



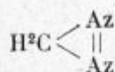
Cette réaction est des plus intéressantes à un double point de vue : elle permet d'abord de fixer la constitution du diazométhane, puis de doser facilement ce corps en solution étherée.

Constitution du diazométhane.

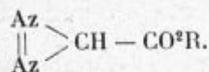
L'action de l'iode qui mène à l'iodure de méthylène :



montre que dans le diazométhane le groupement Az^2 joue le rôle d'un élément dialomique ; nous devons donc supposer que les deux atomes d'azote échangent entre eux deux atomicités, c'est-à-dire que le diazométhane contient un groupement $-Az = Az -$; d'après cela la formule ne peut être que :



c'est-à-dire que le diazométhane possède une formule de constitution analogue à celle des éthers diazoacétiques de Curtius :



Il doit donc être considéré comme le représentant le plus simple des diazoïques internes, nom proposé par M. Curtius pour les dérivés de l'acide diazoacétique.

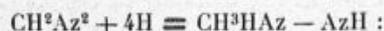
Dosage du diazométhane.

Si à une solution étherée de diazométhane on ajoute peu à peu une solution étherée d'iode, la coloration jaune verdâtre de la solution disparaît peu à peu, puis fait place à une coloration jaune brun, persistante, due à un excès d'iode.

On peut opérer dans un azotomètre et recueillir l'azote ; on peut aussi partir d'une solution d'iode de titre connu et déterminer la quantité d'iode absorbée.

Ce procédé suppose naturellement que l'éther ne contient pas d'autres corps susceptibles d'agir sur l'iode ou de dégager de l'azote : les deux chiffres doivent donc se contrôler.

Réducteurs. — Le diazométhane traité par les réducteurs (amalgame de sodium et alcool) est décoloré et après saturation par l'acide chlorhydrique on obtient du *chlorhydrate de méthyldiazine*.



La solution de diazométhane réduit le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling ; elle réduit également l'oxyde de mercure. Une solution étherée blanchit le liège, de sorte que l'altération de la solution dans les flacons bouchés au liège est plus rapide que dans des flacons à l'émeri.

ACTION DU DIAZOMÉTHANE SUR LES CORPS ORGANIQUES

Le diazométhane réagit sur beaucoup de corps organiques et l'étude de ces réactions a donné un grand nombre de produits des plus intéressants.

Nous diviserons l'étude de ces réactions en deux catégories :

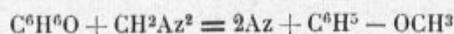
1° Cas dans lesquels le diazométhane réagit comme agent de méthylation ; l'azote est éliminé et CH^2 se fixe sur l'hydrogène provenant soit d'un groupement OH, soit d'un autre groupement, de façon à former un radical méthyle CH^3 . Cette réaction est surtout observée avec les corps saturés à fonctions acide, alcool, phénol, etc ;

2° Réactions dans lesquelles le diazométhane intervient pour former des dérivés d'additions ou de condensations, soit par fixation intégrale de CH^2Az^2 , soit par fixation de un ou plusieurs groupements CH^3 et élimination d'azote ; généralement, dans ce cas les corps réagissant possèdent une ou plusieurs liaisons éthyléniques ou acétyléniques.

Nous ajouterons que l'étude de la plupart de ces réactions est due à von Pechmann et à ses élèves.

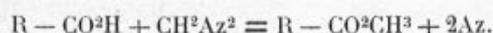
Réactions de méthylation.

Les alcools saturés réagissent lentement sur le diazométhane avec formation d'éthers oxydes ; de même le phénol ordinaire décompose peu à peu la solution de diazométhane avec formation d'anisol :



l'acide picrique donne un anisol trinitré.

Les acides organiques saturés réagissent avec formation d'éthers sels méthyliques ; la formule générale est :



En particulier avec l'acide cyanhydrique il y a formation d'acétonitrile :



ce qui est un argument en faveur de la constitution nitrile de HCAz.

Avec la p. toluidine, on obtient une méthyl p. toluidine :



Le diazométhane est donc un agent méthyliant de premier ordre ; comme il réagit à la température ordinaire, il n'y a pas à craindre de transpositions, de sorte qu'on l'a souvent utilisé pour fixer des formules de constitution.

Dans certains cas où d'autres procédés ont échoué, il a pu donner des dérivés méthyliés. Nous citerons comme exemple l'acide *phénylhydrazonemésosaxalique*, qui n'avait pu être éthérifié et que von Pechmann a méthylié facilement par le diazométhane.

L'éthérification des *dérivés diorthosubstitués de l'acide benzoïque* par l'alcool méthylique et HCl se fait quelquefois péniblement (V. Meyer). Von Pechmann (1) a pu préparer avec le diazométhane, sans difficulté, l'éther de l'acide 2-4-6 tribromobenzoïque, l'éther de l'acide trinitrobenzoïque symétrique, de même l'éther hexaméthyllique de l'acide mellithique.

Dans un travail tout récent, MM. Wegscheider et Gehringer (2) ont observé des faits très curieux dans la méthylation de l'acide benzoïque par le diazométhane.

Ils employaient dans ce but une solution éthérée de diazométhane dans laquelle ils avaient dosé CH^2Az^2 au moyen de l'iode et faisaient réagir, sur une proportion donnée d'acide benzoïque, soit

(1) *Berichte*, **31**, p. 501.

(2) *Monatshefte für Chemie*, **24**, 1903, p. 364.

2 gr. 260, le poids calculé de diazométhane, soit 0 gr. 778 ; or ils constatèrent que tout l'acide benzoïque était bien éthérifié, mais que cependant il restait une forte proportion de diazométhane qui n'avait pas réagi, de sorte que cette proportion pouvait éthérifier une nouvelle quantité d'acide sensiblement égale à la première. On peut supposer à la suite de ces résultats qui, du reste, sont isolés et méritent confirmation, soit que le dosage par la méthode de von Pechmann n'est pas exact, soit que la solution de diazométhane renferme un autre corps n'agissant pas sur l'iode et possédant des propriétés éthérifiantes.

M. Heincke (1) a étudié l'action de CH_2Az^2 sur un certain nombre de dérivés nitrés.

Le *nitrouréthane* est méthylé par CH_2Az^2 et transformé en *nitrométhyluréthane* $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}-\text{CO}-\text{Az}(\text{CH}_3)\text{AzO}^2$.

Le *nitramide* $\text{AzO}^2-\text{AzH}^2$ est transformé en *diméthylnitramide* fusible à 58° et en un corps de formule $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^4$ possédant le point d'ébullition d'un diméthylnitramide isomère décrit par Franchimont et Umbgrove, mais qui ne paraît être qu'un mélange.

Le diazométhane ne réagit ni sur le nitrométhane, ni sur le nitrobenzène, ni sur le nitrotoluène, ni sur le p. bromonitrobenzène, ni sur le dinitrobenzène.

Avec le *trinitrobenzène* symétrique il forme une poudre rouge qui, purifiée, donne des tables rhombiques incolores, fondant à $194^\circ-195^\circ$ et de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^6$; le trinitrotoluène donne le même produit de constitution inconnue.

Applications des réactions de méthylation.

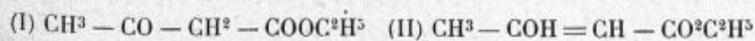
La facilité avec laquelle le diazométhane donne des dérivés méthylés a permis dans beaucoup de cas de fixer la formule de corps tautomères, c'est-à-dire de corps pour lesquels on pourrait admettre d'après l'ensemble des réactions deux formules de constitution différentes, résultant de la migration d'un atome d'hydrogène.

(1) *Berichte*, **31**, p. 1395.

Les méthylations se font d'autant plus facilement au moyen du diazométhane que les corps essayés ont un caractère acide plus marqué ; c'est ainsi que les composés renfermant un oxhydrile OH donnent immédiatement des éthers méthyliques, la réaction étant beaucoup plus lente ou nulle si l'hydrogène n'appartient pas à un OH (1).

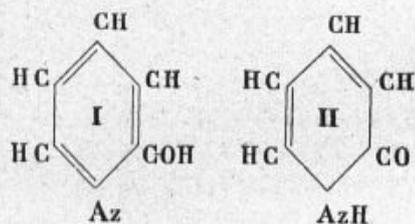
Nous citerons comme exemple de ces réactions :

L'éther acétylacétique, pour lequel on a proposé deux formules : (I) forme cétonique, (II) forme énolique :



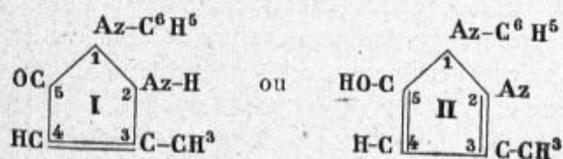
Le diazométhane réagit très lentement sur l'éther acétylacétique, de sorte qu'au bout de vingt-quatre heures il reste une forte proportion d'éther non attaqué ; on devra donc adopter la *forme cétonique*.

Pour la 1-pyridone on a de même proposé deux formules, analogues aux précédentes.



Le diazométhane réagit rapidement pour former un éther méthylique contenant un méthoxyle OCH_3 ; on doit donc admettre la formule I.

De même pour la 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone, pour lequel on peut admettre les deux formules :



(1) VON PECHMANN, 28, p. 1624.
COUSIN.

Le diazométhane réagit pour former un éther méthylique identique à l'O-méthylate de pyrazolone de M. Knorr ; on doit donc considérer la formule II comme vraisemblable.

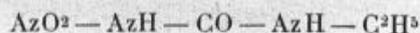
Parmi les corps dont la constitution a été le plus discutée se trouvent les *nitramines* pour lesquelles on a proposé les deux formules I, R — Az = AzOOH ou II, R — Az H — AzO² ; d'après von Pechmann et Otto Degner (1) l'action du diazométhane ne permet pas de fixer une formule de constitution uniforme, car dans certains cas on obtient des dérivés de la formule I avec un groupement OCH³, dans d'autres cas des dérivés de la formule II avec un AzCH³. C'est ainsi que la *phénylnitramine* donne un *O-éther* C⁶H⁵Az = AzOOCH³ identique au corps décrit par M. Bamberger sous le nom d'éther méthylique de l'acide β-diazobenzénique ; la *méthylnitramine*, au contraire, donne un dérivé de formule CH³Az(CH³) — AzO², soit un *N-éther*.

Nitro-urée. — MM. Thiele et Lachmann (2) n'ont pu réaliser la méthylation de la nitrourée AzH² — CO — AzH — AzO² : le diazométhane réagit facilement, mais la réaction est complexe (V. Pechmann et Degner, *loc. cit.*), on obtient en effet :

- 1° La *méthylnitrourée symétrique* CH³AzH — CO — AzH — AzO² ;
- 2° Le *méthylcarbimide* OC = AzCH³, le *méthylnitramide* et *diméthylnitramide* provenant du carbimide et du nitramide formés dans la décomposition de la nitro-urée :



Ethylnitro-urée. — Thiele et Lachmann ont obtenu cette urée pour laquelle ils adoptent la formule symétrique



Von Pechmann a vérifié l'exactitude de cette formule ; dans le cas d'une formule symétrique on devra obtenir avec le diazométhane une réaction analogue à celle obtenue dans la décomposition de la nitrourée.

- 1° L'*éthylcarbimide* ou cyanate d'éthyle OC = AzC²H⁵.

(1) *Berichte*, **30**, p. 646.

(2) *Annales de Liebig*, **288**, p. 270.

2° *Méthyl et diméthylnitramide.*

On peut, au contraire, admettre une formule dissymétrique pour l'éthylnitrouée, soit :



dans ce cas le diazométhane donnera :

1° Le *méthylcarbimide* ou cyanate de méthyle ;

2° L'*éthylnitramide* ou *méthyléthylnitramide*. En fait, on a pu isoler le cyanate d'éthyle, ce qui démontre l'exactitude de la formule symétrique de Thiele et Lachmann.

M. Bamberger (1) a également employé CH^2Az^2 pour réaliser la méthylation de certaines hydrazones ou aldoximes complexes ; nous ne pouvons insister ici sur ces travaux.

II. — RÉACTIONS D'ADDITIONS ET DE CONDENSATIONS.

Nous étudierons maintenant toute une série de réactions dans lesquelles le diazométhane n'agit plus comme agent de méthylation, mais forme des dérivés tout différents comme constitution des corps sur lesquels on le fait réagir, soit que CH^2Az^2 se fixe intégralement, soit qu'il y ait élimination d'azote avec fixation de un ou plusieurs CH^2 .

Les corps qui réagissent de cette manière sont des dérivés non saturés contenant des liaisons éthyléniques ou acétyléniques, même les dérivés du benzène, qu'on peut envisager comme contenant des doubles liaisons éthyléniques.

I. — Réactions sans élimination d'azote.

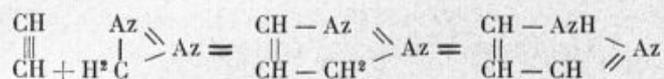
Ces recherches, dues presque toujours à von Pechmann, ont été faites sur l'acétylène, différents éthers à liaisons éthyléniques, des quinones, des dérivés nitrosés aromatiques, quelques hydroxylamines, des sénevoles.

(1) *Berichte*, **35**, p. 67 et 746.

Acétylène.

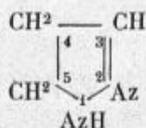
L'acétylène (1) réagit lentement sur la solution étherée de diazométhane ; pour cela on fait passer un courant d'acétylène bien purifié dans la solution maintenue à 0°, en agitant fréquemment ; l'éther n'est pas complètement décoloré même au bout de deux jours ; par évaporation il reste un corps cristallisé en longues aiguilles incolores fondant à 69-70°.

Ce corps possède tous les caractères du pyrazol découvert par M. Büchner : l'action de l'acétylène sur le diazométhane donne donc le *pyrazol* ; on peut formuler :

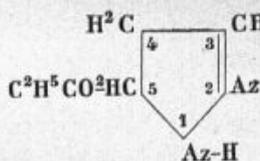


Éthers gras à liaisons éthyléniques.

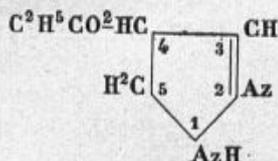
Von Pechmann a constaté que le diazométhane réagissant sur les éthers de ces acides se fixait intégralement et qu'il y avait formation d'éthers, des *acides pyrazolinecarboniques*, c'est-à-dire de dérivés de la *pyrazoline* :



Si l'acide ne contient qu'une seule liaison éthylénique on pourra obtenir deux isomères : avec l'éther acrylique, par exemple, $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$, on pourrait obtenir les deux éthers suivants :



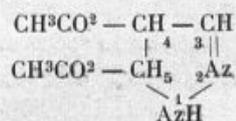
*Ether de l'acide pyrazoline
5-carbonique.*



*Ether pyrazoline
4-carbonique.*

(1) *Berichte*, **731**, p. 2950.

mais ici de même que dans toutes les réactions analogues il y a migration d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote (1) et on obtient un dérivé de la pyrazoline :



Le rendement est théorique, et l'éther obtenu est l'éther diméthylé de l'acide 4-5 pyrazoline-dicarbonique.

Action du diazométhane sur les quinones.

Cette étude a été faite par von Pechmann et Seel (2).

Quand on traite une solution étherée de diazométhane par une solution étherée de *benzoquinone*, il se forme un précipité de couleur claire qui se colore bientôt en jaune, puis en rouge et devient finalement brun ; si on cherche à isoler cette substance et à la dessécher, il se dégage des produits gazeux et il reste une masse charbonneuse ; ce corps, qui paraît être un diazoïque, n'a pu être déterminé ; mais si on maintient quelque temps dans l'éther le produit initial, il se transforme en plusieurs substances parmi lesquelles on a pu isoler un produit défini ; pour cela on agite l'éther avec une solution alcaline, on sépare l'éther et en précipitant la liqueur alcaline par un acide on isole une poudre incolore.

Ce corps qui est défini contient les éléments d'une molécule de quinone et de deux CH^2Az^2 ; il contient deux H qui peuvent être remplacés par des métaux, des radicaux alkylés, et deux groupements cétoniques.

Cette combinaison est remarquable par sa stabilité ; en effet, elle n'est attaquée ni par le permanganate à chaud, ni par l'acide sulfurique à chaud, ni par l'acide azotique fumant.

En partant de l'*α-naphtoquinone* les auteurs ont obtenu également

(1) *Berichte*, **27**, p. 1890.

(2) *Berichte*, **32**, p. 2292.

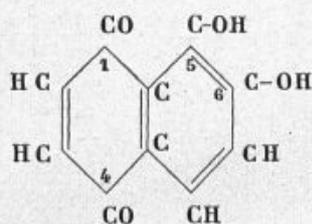
des produits instables, puis finalement une substance contenant les éléments de 1 molécule quinonique et un CH^2Az^2 .

Cette combinaison est tout aussi inattaquable que le dérivé de la benzoquinone, et leur constitution a vivement préoccupé von Pechmann.

Ce savant a été mis sur la voie en partant d'un corps donnant un dérivé d'addition formé de deux parties : une portion quinonique, sur laquelle est fixé le diazométhane, partie qui est détruite dans l'oxydation, tandis que le noyau formé par l'union du diazométhane et du reste de la molécule ne subit pas de changements trop importants. La *naphazarine* ou 5-6 β -*dioxynaphthoquinone* (1-4) lui a donné l'explication de la réaction.

Nous étudierons donc d'abord l'action du diazométhane sur la naphazarine.

La naphazarine, soit :



pour éviter la formation d'éther méthylique est d'abord acétylée en 5-6; la solution chloroformique du dérivé acétylé est traitée par le diazométhane; il se dépose un précipité jaune qu'on filtre au bout de deux jours et qui est purifié par cristallisation dans l'acétone.

On obtient des aiguilles fusibles à 175° de formule $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Az}^2$; c'est un dérivé diacétylé, qui traité par HCl donne le phénol correspondant $\text{C}^{13}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4$ — PF 300°

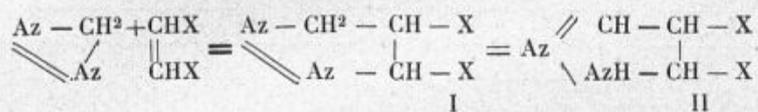
L'éther diacétique ou le phénol traités par l'anhydride acétique forment un dérivé triacétylé du phénol, et celui-ci oxydé donne un acide de formule $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^4\text{Az}^2 + \text{H}^2\text{O}$, identique à l'acide 4-5 pyrazoldicarbonique.

C'est là un fait très important au point de vue de la constitution

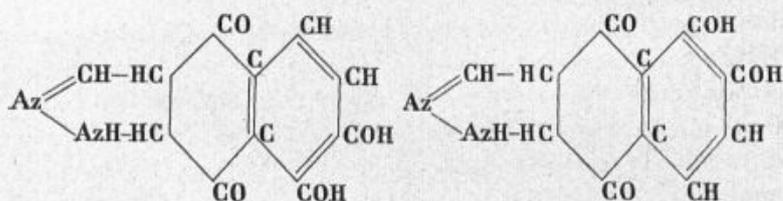
du produit de condensation, et nous pouvons rapprocher l'action du diazométhane sur la naphazarine de l'action de CH_2Az^2 sur l'éther fumarique.

Il est donc à présumer que CH_2Az^2 se fixe sur la naphazarine à l'endroit d'une double liaison, de sorte qu'il y a formation d'un dérivé de la pyrazoline.

Le dérivé diazoïque I intermédiaire ne peut être isolé et donne par transformation le dérivé de la pyrazoline :



Avec la *naphazarine*, le corps obtenu aura l'une des formules :



dont la première paraît plus vraisemblable.

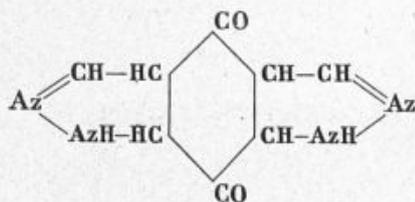
Les auteurs désignent le produit de condensation sous le nom de *dioxydicétonaphtodihydropyrazol*.

On voit que l'oxydation détruit le noyau naphtalique en formant un acide 4-5 pyrazoldicarbonique.

Par analogie, on peut supposer que CH_2Az^2 agissant sur l' α -*naph- toquinone* donnera un *dicétonaphtodihydropyrazol*.

La β -*naph- toquinone* n'a donné qu'un produit huileux.

Quant au corps préparé en partant de la *benzoquinone*, on peut supposer qu'il provient de la transformation du diazoïque formé tout d'abord; le produit final a pour formule $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^3$, et von Pechmann lui donne pour constitution :



ou une structure analogue.

Il le désigne sous le nom de *dicétobenzobisdihydropyrazol*.

Action du diazométhane sur l'acétate de picryle.

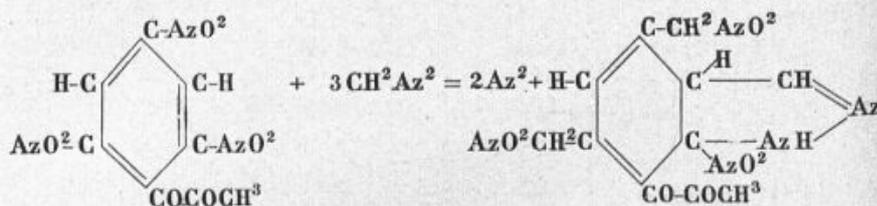
La réaction avait été déjà étudiée par M. Heinke dans le cas du chlorure de picryle ; cet auteur avait obtenu un corps de formule $C^9H^8Az^5O^6$, dont il ne put fixer la constitution. Von Pechmann (1) reprit ce travail en partant de l'éther acétique de l'acide picrique.

Dans une solution étherée de diazométhane, on introduit peu à peu l'acétate de picryle en poudre fine : il y a réaction, dégagement de gaz, puis l'éther évaporé laisse un résidu formé de deux corps qu'on sépare par cristallisation dans l'acétone.

La partie la moins soluble donne après purification des prismes hexagonaux, jaune pâle, de formule $C^{14}H^{11}Az^5O^6$. Ces cristaux, traités par l'acide nitrique, donnent l'acide 4-5-pyrazolinedicarbonique, le noyau benzénique étant complètement détruit par l'agent oxydant. Le dérivé formé dans l'action de CH^2Az^2 sur l'éther acétique doit donc être rapproché des produits de condensation décrits ci-dessus et le diazométhane se fixe sur les doubles liaisons benzéniques.

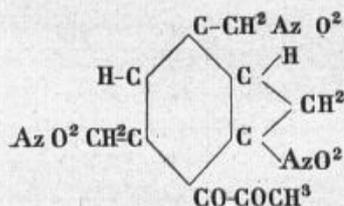
En réalité, la réaction est ici très compliquée, car 3 molécules de diazométhane entrent en jeu et il y a un dégagement partiel de l'azote de CH^2Az^2 ; von Pechmann désigne le corps obtenu sous le nom d'acétate de *pyrazolinediméthylènepicryle* et formule la réaction de la façon suivante :

(1) *Berichte*, **33**, p. 627.



Ce corps traité par l'acide chlorhydrique donne de l'acide azoteux AzO^2H et un acide pyrazolinedinitrophénique ; il est donc vraisemblable que le groupement $\text{C} - \text{AzO}^2$ sur lequel s'est fixé le diazométhane est voisin d'un CH , c'est-à-dire que CH^2Az^2 ne s'est pas fixé sur une double liaison en rapport avec COCOCH^3 ; la structure des groupements CH^2AzO^2 est du reste complètement inconnue.

La portion la plus soluble dans l'acétone donne des aiguilles blanches formées d'un corps appelé par von Pechmann *acétate de triméthylène-picryle* et formulé :



ici la fixation de CH^2Az^2 est faite avec élimination de Az^2 .

Somme toute, la réaction du diazométhane sur l'acétate de picryle donne des produits se rattachant d'une part aux réactions étudiées précédemment d'autre part des composés analogues à ceux étudiés dans le paragraphe suivant (page 28).

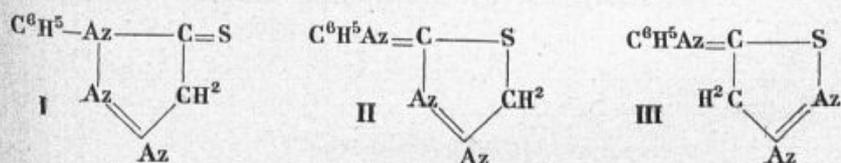
Action du diazométhane sur l'isosulfocyanate de phényle.

Le diazométhane peut se fixer non seulement sur les doubles liaisons éthyléniques, mais aussi sur les doubles liaisons du

type -- C = S, ainsi que le démontre le travail suivant dû à von Pechmann; ce savant a étudié l'action de CAz²H² sur l'isosulfo-cyanate de phényle pris comme type, car dans ce cas on obtient des corps faciles à isoler.

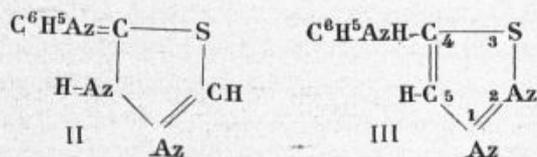
Une solution de diazométhane obtenue en partant de 5^e nitro-sométhyluréthane est mise en contact avec 3^e,2 de phénylsénevol; l'éther évaporé laisse un corps qui est purifié par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles brillantes fusibles à 172^o,5, ayant pour formule C⁸H⁷Az³S.

Quelle est la constitution du corps obtenu? il est vraisemblable que, dans ce cas, ainsi que dans les réactions étudiées ci-dessus, le diazométhane se fixe sur une double liaison, par un C et par un Az. Le phénylsénevol ayant pour formule C⁶H⁵ — Az = C = S, c'est-à-dire possédant deux doubles liaisons, on pourra avoir les trois corps suivants :



La formule I est tout à fait invraisemblable, car il existe en dehors du noyau un atome de soufre qui devrait être facilement éliminé soit par l'oxyde de mercure, soit par l'acide nitrique; or le dérivé obtenu ne donne aucune de ces réactions; le soufre fait donc partie du noyau.

Les formules II et III, conformément à ce que nous avons vu à propos des éthers à liaisons éthyléniques, doivent être mises sous la forme :



c'est-à-dire de dérivés de *thiobiazols*.

(1) *Berichte*, 29, p. 2588.

Von Pechmann adopte la formule III pour les raisons suivantes. Le dérivé de condensation traité par le chlorure de benzoyle donne un dérivé benzoylé qui, traité par les réducteurs, donne la *benzani-
lide*, ce qui implique dans le corps primitif l'existence du groupe-
ment $C^6H^5 - AzH$.

Le dérivé de von Pechmann est facilement décomposé par les réducteurs acides, propriété qui parait générale pour les thiobiazols dans lesquels S est entre C et Az.

Quant à la formule II, elle convient à un corps isomère obtenu par Pulvermacher qui constitue une *phényliminothiobiazoline* : le corps de von Pechmann est le *4-phénylamino 3-thio 1-2-biazol*.

II. — Produits d'addition du diazométhane formés avec élimination de l'azote dans CH^2Az^2 .

Dans les réactions que nous allons étudier, le diazométhane ne fixe pas sa molécule intégralement, mais l'azote de CH^2Az^2 est éliminé et il y a fixation de un ou plusieurs CH^2 .

Ces réactions se font surtout dans l'action de CH^2Az^2 sur les dérivés nitrosés et sur certaines hydroxylamines substituées.

Dérivés nitrosés.

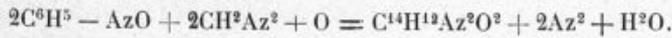
Le premier corps étudié à ce point de vue est le nitrosobenzène (von Pechmann) (1).

Nitrosobenzène. — On dissout dans l'éther 5 grammes de C^6H^5AzO , puis on ajoute peu à peu une solution étherée obtenue en partant de 5 grammes de nitrosométhyluréthane ; il y a dégagement d'azote et le liquide se colore en jaune. L'éther évaporé laisse un corps qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool.

Aiguilles jaunes, brillantes fondant avec décomposition vers 182° - 183° .

(1) *Berichte*, **30**, p. 2871.

Ce corps a pour formule $C^{14}H^{12}Az^2O^2$ et se forme d'après la relation :



L'oxygène provient d'une décomposition partielle du nitrosobenzène, car en réalité la réaction est très complexe. Von Pechmann a pu, en outre du produit signalé ci-dessus, isoler la phénylhydroxylamine, l'azoxybenzène, etc.

Quelle est la constitution du corps $C^{14}H^{12}Az^2O^2$?

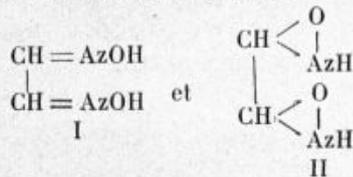
1° Traité par les acides, il est décomposé en *glyoxal* et *phénylhydroxylamine* ; le glyoxal a été caractérisé par son osazone ; le second corps par l'existence dans les produits de la réaction du *p. amido-phénol* résultant de la transformation de la phénylhydroxylamine.

2° Sous l'influence de la phénylhydrazine, il fournit la *glyoxalosazone* et la *phénylhydroxylamine*.

3° La potasse alcoolique le décompose avec formation de phénylhydroxylamine, puis celle-ci est transformée en nitrosobenzène, azoxybenzène et aniline conformément aux faits observés par M. Bamberger dans l'action de la potasse alcoolique sur la phénylhydroxylamine.

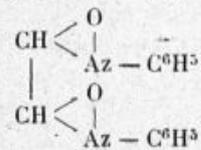
D'après cela, le produit de la réaction du diazométhane sur le nitrosobenzène doit être envisagé comme un *ether phénylique de la glyoxime*, c'est-à-dire un *ether phénylique de l'oxime du glyoxal*.

Or le glyoxal peut former deux oximes :



cette dernière non encore isolée : le premier dérivé donnera des O-éthers, le second des N-éthers.

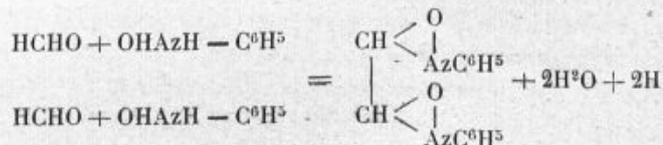
Le produit étudié doit être rattaché à la formule II, c'est donc un N-éther, le *N-ether phénylique de la glyoxime* : sa formule est :



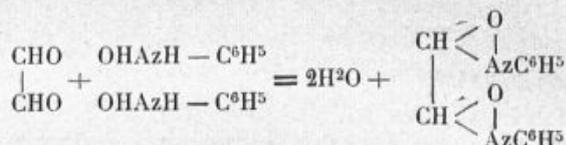
Les raisons qui ont conduit l'auteur à admettre cette formule sont les suivantes :

Le même corps a été obtenu dans des réactions toutes différentes :

1° Action de la formaldéhyde sur la phénylhydroxylamine :



2° Action du glyoxal sur la phénylhydroxylamine :



Ces deux dernières réactions établissent avec certitude la constitution du dérivé.

Von Pechmann et Schmitz (1) ont étudié l'action du diazométhane sur un certain nombre de dérivés nitrosés aromatiques ; tous les corps mis en expérience ont fourni des résultats analogues, c'est-à-dire qu'il y a formation de N-éthers de la glyoxime.

La nitrosodiméthylaniline donne le N-éther tétraméthyl-diaminophénylique de la glyoxime, la nitrosodiéthylaniline le dérivé éthylé correspondant.

La nitrosoaniline fournit le N-éther diaminophénylique de la glyoxime.

Avec la m. oxy-p-nitrosodiéthylaniline la réaction est très lente ; l'oxhydyle phénolique n'est pas méthylé, et il se forme le N-éther tétréthyl-diamino m. oxyphénylique de la glyoxime. Le rendement est très faible.

A la suite de ces recherches, von Pechmann pensait que l'un des atomes d'hydrogène placé à côté du groupement nitroso avait une influence prépondérante sur la réaction, et il se demanda si les corps

(1) *Berichte*, **31**, p. 293.

dans lesquels les deux H voisins de AzO étaient substitués pouvaient réagir sur le diazométhane.

Von Pechmann et Nold (1) ont constaté que cette opinion était presque toujours vérifiée; cependant il y a des exceptions: c'est ainsi que le 1,3,5-tribromonitrosobenzène réagit sur le diazométhane, en sorte qu'il est difficile de poser une règle générale.

Le *p. nitrosotoluène*, l'*o. nitrosotoluène*, le 1,3,4-nitrosomélatylène réagissent sur le diazométhane en donnant des N-éthers de la glyoxime.

Le nitrosomésitylène donne une réaction anormale avec formation de mésitylhydroxylamine.

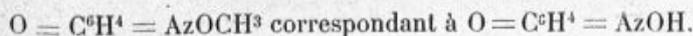
La 2-nitroso 1 3 diméthylxylylidine ne réagit pas sur le diazométhane, ce qui paraît confirmer l'opinion de von Pechmann, mais le 1,3,5-tribromonitrosobenzène donne une réaction régulière avec formation du N-éther 1.3.5-tribromophénylique de la glyoxime.

Nitrosophénol. — L'action de CH_2Az_2 sur le nitrosophénol a été étudiée par von Pechmann et Seel (2).

On sait que le nitrosophénol, suivant les cas, réagit soit comme un phénol nitrosé, soit comme une oxime; l'action du diazométhane donne deux corps correspondant à ces deux fonctions

On a obtenu en effet :

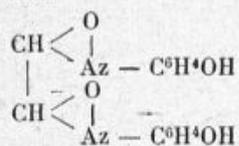
1° L'éther méthylique de la quinonemonoxime :



Cet éther a déjà été étudié et aucun doute ne subsiste sur sa constitution ;

2° Un corps se présentant sous forme d'un précipité cristallin rouge foncé et dont la formule est celle d'un N-éther *p.-dioxyphénylique de la glyoxime*.

Ce corps a pour formule :



(1) *Berichte*, **31**, p. 557.

(2) *Berichte*, **31**, p. 296.

il correspond à la forme nitroso, de sorte que la réaction est identique à celle étudiée au sujet des dérivés nitrosés. Traité par la phénylhydrazine, il donne la glyoxalosazone.

Les deux corps énumérés ci-dessus s'obtiennent très facilement quand dans une solution étherée de diazométhane on introduit peu à peu le p. nitrosophénol finement pulvérisé.

L'éther de la glyoxime précipite d'abord et donne après purification de petits cristaux rouges, fusibles à 210°.

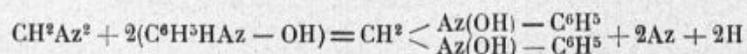
Du résidu évaporé à siccité on peut isoler l'éther de la quinone-oxime par des cristallisations dans la ligroïne.

Meer dans la réaction de l'iodure de méthyle et de la potasse sur le nitrosophénol avait obtenu, outre l'éther méthylique, un corps rouge qu'il considérait comme étant un polymère de l'éther. La véritable nature de ce corps est maintenant élucidée.

Hydroxylamines

MM. Bamberger et Tschirner (1) dans l'action du diazométhane sur certaines β -arylhydroxylamines ont également obtenu des dérivés résultant de la fixation de CH^2 au dépens de CH^2Az^2 .

Avec la *phénylhydroxylamine* on a la réaction :



Le corps obtenu est la *N-N-méthylène phénylhydroxylamine* déjà préparée par M. Bamberger avec l'aldéhyde formique et la phénylhydroxylamine.

Un grand nombre d'hydroxylamines d'une constitution analogue ont donné des résultats du même ordre.

Certaines hydroxylamines substituées, la *p.-chlorohydroxylamine* par exemple, ne réagissent pas sur CH^2Az^2 ; il se forme lentement le *p.-p.-dichloroazoxybenzène*.

A la suite du diazométhane nous étudierons rapidement quelques

(1) *Berichte*, **33**, p. 957.

dérivés d'une constitution analogue ou pouvant se rattacher au diazométhane :

1° Le diazoéthane;

2° Le phényldiazométhane ; ce corps, à la vérité, n'est pas un dérivé de la série grasse, mais par l'ensemble de ses propriétés et son mode de formation, il se rattache étroitement au diazométhane et nous en dirons quelques mots ;

3° Quelques dérivés sulfonés du diazométhane obtenus par von Pechmann.

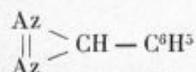
DIAZOÉTHANE

On le prépare exactement comme le diazométhane, en partant du *nitrosoéthyluréthane* (von Pechmann) (1).

On dissout 5 centimètres cubes du dérivé nitrosé dans 40 à 50 centimètres cubes d'éther et on ajoute 10 centimètres cubes de solution de potasse dans l'alcool méthylique (potasse 25 p. 100). On chauffe au bain-marie dans un petit appareil distillatoire.

La solution étherée est plus foncée que celle de CH_2Az_2 , et le rendement n'est que 20 p. 100 de la théorie ; il a été peu étudié et paraît avoir les mêmes propriétés que le diazométhane.

PHÉNYLDIAZOMÉTHANE

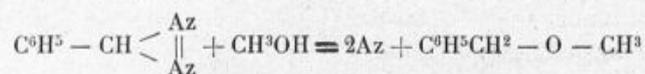


Nous avons déjà vu que von Pechmann n'avait pu obtenir ce corps en partant du *nitrosobenzyluréthane* ; il n'a pu obtenir que des produits de décomposition, soit l'éther méthylbenzylique $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ et le stilbène $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}_5$; il y a en même temps dégagement d'azote.

Cela tient, d'après M. Hantzsch, à ce que les alcalis en solution aqueuse ou alcoolique décomposent le phényldiazométhane :

(1) *Berichte*, **31**, p. 2343.

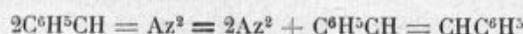
On a par exemple en présence d'une solution méthylique :



ce qui explique l'insuccès de von Pechmann, qui opérait avec une solution de potasse dans l'alcool méthylique.

MM. Hantzsch et Lehmann (1) ont pu cependant l'isoler, mais dans des conditions toutes spéciales. Le nitrosobenzyluréthane en solution étherée est traité par une lessive de potasse concentrée ; on agite fortement, puis l'éther décanté est séché par quelques morceaux de chlorure de calcium anhydre ; l'éther évaporé dans le vide laisse un liquide rouge brun de formule $\text{C}^7\text{H}^6\text{Az}^2$: c'est le phényldiazométhane.

Propriétés. — Liquide rouge brun foncé, peu volatil, faisant explosion par la chaleur ; on peut le distiller avec précaution, mais il est décomposé en grande partie avec formation de stilbène :



Il est décomposé par l'eau, l'alcool.

Étant moins volatil que CH^2Az^2 , il est moins toxique.

DÉRIVÉS SULFONÉS DU DIAZOMÉTHANE

Von Pechmann et Manck (2) ont obtenu un certain nombre de diazosulfonés qu'on peut considérer comme dérivés du diazométhane par substitution de deux groupements SO^3H aux deux atomes d'hydrogène de CH^2Az^2 . Ce sont donc des dérivés de l'acide diazométhanedisulfonique inconnu, mais dont on a décrit plusieurs sels.

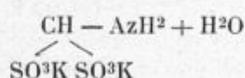
L'acide diazométhanedisulfonique $(\text{SO}^3\text{H})^2 = \text{C} = \text{Az}^2$ ou plutôt des sel ont été préparés en partant des sels de l'acide aminométhanedisulfonique $(\text{SO K})^2 = \text{CH} - \text{AzH}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

(1) *Berichte*, **35**, p. 897.

(2) *Berichte*, **28**, p. 2374.

On obtient le sel dipotassique de cet acide en mélangeant une solution concentrée de cyanure de potassium avec une solution de bisulfite de potassium saturée d'acide sulfureux. Il se forme ainsi un sel neutre à deux atomes de potassium ayant pour formule $\text{HCAz}_2\text{SO}^3\text{KH} + \text{H}^2\text{O}$. Ce sel étant très soluble, von Pechmann préfère isoler l'acide sous forme de sel monopotassique; pour cela à la solution du sel neutre il ajoute la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique et précipite le sel acide HCAzSO^3KH , SO^3H^2 qu'il est facile de purifier. Le sel acide en solution traité par la quantité calculée de carbonate de potassium donne le sel neutre qui maintenant est pur.

Von Pechmann, s'appuyant sur les propriétés du sel neutre et en particulier sur l'action de l'acide azoteux, qui donne un diazoïque, le formule ainsi :



C'est donc l'aminométhanedisulfonate de potassium.

Diazométhanedisulfonate de potassium.

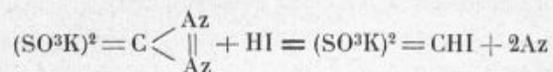
On triture 23 grammes du sel acide de potassium avec 34 grammes d'eau, on ajoute une solution de 7 gr. 50 CO^3K^2 dans 34 grammes d'eau, puis 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; au mélange refroidi à 15° on ajoute peu à peu une solution de 15 grammes azotite de potassium à 66 p. 100. La température s'élève à 40°-45° et le tout entre en solution. La liqueur, qui est colorée en jaune orangé, est alcalinisée par la potasse, puis refroidie; par refroidissement elle donne une masse cristalline, orangée, formée d'un sel qui a pour formule brute $\text{CK}^2\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^6, \text{H}^2\text{O}$. Il ne faut pas que la température s'élève au-dessus de 60°, car ce sel est instable et même à froid se transforme en des produits non étudiés.

À 120°, il détone en laissant un résidu blanc formé de sulfate, hyposulfite et formiate de potassium.

Ce sel est très soluble dans l'eau ; la solution est neutre, mais devient bientôt acide et laisse dégager des bulles gazeuses ; en présence d'alcali, la solution est plus stable.

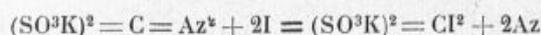
Ce corps possède les propriétés générales d'un diazoïque.

Traité par les acides, il est décomposé avec dégagement total de l'azote ; avec l'acide iodhydrique, par exemple, on a :

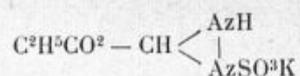


On obtient donc ainsi les sels de l'acide iodométhanedisulfonique.

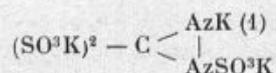
Avec l'iode on a



Nous verrons bientôt que le *diazoacétate d'éthyle* traité par le sulfite de potassium donne le sel d'un éther de l'acide *sulfohydrazinéméthylène carbonique* :



le sel de potassium de l'acide diazométhanesulfonique s'unit de même au sulfite neutre SO^3K^2 pour donner un dérivé de l'acide *sulfohydrazinéméthylènedisulfonique* ayant pour formule



L'action de l'eau sur le sel diazoïque est complexe. Conformément à ce qui se passe dans cette réaction avec le diazométhane (formation d'alcool méthylique) et l'éther diazoacétique (formation d'éther glycolique) on devrait obtenir avec le diazométhanedisulfonate un sel de l'acide méthanoldisulfonique $(\text{SO}^3\text{K})^2 = \text{CHOH}$.

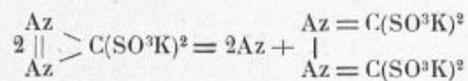
(1) Ce sel offre un certain intérêt, car, traité par l'acide sulfurique étendu, il donne le sulfate d'hydrazine parmi les produits de décomposition et peut être pratiquement utilisé pour la préparation de l'hydrazine.

Von Pechmann a obtenu du formiate de potassium, du sulfite et le sel d'un *acide méthanoltrisulfonique*, c'est-à-dire un sel de formule $(\text{SO}^3\text{K})^3 - \text{C} - \text{OH} + \text{H}^2\text{O}$.

La réaction est donc très complexe.

L'action de la chaleur sur le sel diazosulfoné a été étudiée par von Pechmann (1).

Le sel diazoïque chauffé perd une partie de l'azote d'après la réaction :



on obtient ainsi le sel d'un acide désigné sous le nom d'*acide azinéméthanedisulfonique* :

Cette réaction correspond à celle obtenue par M. Curtius dans l'action de la chaleur sur l'éther diazosuccinique, qui est transformé en acide azinesuccinique (voir page 73).

Azinéméthanedisulfonate de potassium.

Le sel du diazoïque sulfoné est d'abord desséché à 100° dans un courant d'hydrogène, puis chauffé à 120°-130° ; il vaut mieux faire bouillir avec du xylène pour éviter les explosions.

On reprend le produit de la réaction par l'eau bouillante ; par refroidissement on obtient de petits prismes blancs ayant pour formule $\text{C}^2\text{Az}^2(\text{SO}^3\text{K})^4, 2\text{H}^2\text{O}$.

Traité par les acides bouillants, ce sel est décomposé avec formation d'hydrazine.

Il donne avec le chlorure de baryum un précipité cristallin insoluble.

Nous devrions maintenant parler des produits de condensation du diazométhane (bisdiazométhane et bisisodiazométhane), mais l'étude de ces corps, qu'il est difficile de séparer des produits correspondants de l'acide diazoacétique sera faite en même temps que celle de l'acide bisdiazocétique et de l'acide bisisodiazocétique.

(1) *Berichte*, 29, p. 2161.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS DES ACIDES DIAZOÏQUES

En 1883, M. Curtius, en étudiant l'action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique du glycolle, c'est-à-dire sur l'acétate d'éthyle $\text{AzH}^2\text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, obtint le premier représentant de la série des diazoïques gras, le diazoacétate d'éthyle.

Il essaya vainement d'obtenir l'acide correspondant, l'acide diazoacétique ; ces acides se décomposent immédiatement, dès qu'on cherche à les mettre en liberté, avec perte d'azote, et aucun d'eux n'a pu être isolé ; ce fait explique les insuccès des prédécesseurs de M. Curtius, qui avaient tenté d'obtenir des acides diazoïques en portant des acides aminés eux-mêmes.

Plus tard, M. Curtius et ses élèves obtinrent un certain nombre de dérivés analogues se rattachant aux acides diazopropioniques, diazosucciniques, mais toujours sous forme d'éthers, d'amides, etc. ; dans aucun cas les acides libres ne purent être isolés.

Avec les acides bibasiques même, il ne suffit pas qu'un seul OH du groupement COOH soit étherifié pour assurer la diazotation ; on n'a pas pu, par exemple, obtenir de diazoïque en partant de l'éther monoéthylique de l'acide aspartique ; la réaction n'a été faite qu'au moyen de l'éther diéthylique.

Nous étudierons successivement :

- 1° Les dérivés de l'acide diazoacétique ;
- 2° Les dérivés des autres acides diazoïques ;

3° Les polymères des acides diazoïques, auxquels nous joindrons les polymères du diazométhane.

I^{re} DIVISION

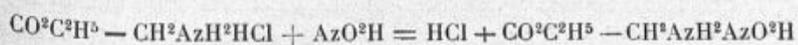
DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIAZOACÉTIQUE

ÉTHERS DIAZOACÉTIQUES

DIAZOACÉTATE D'ÉTHYLE

Le premier corps de cette série qui ait été connu est le diazoacétate d'éthyle, qui fut isolé par M. Curtius en 1883 (1) dans l'action de l'azotite de sodium en présence d'un acide, sur le chlorhydrate de l'aminocétate d'éthyle.

La réaction se passe en deux phases : il y a tout d'abord formation d'un azotite aux dépens du chlorhydrate :



Puis déshydratation de l'azotite et formation d'un éther diazoacétique.



M. Curtius en opérant dans certaines conditions a pu, du reste, isoler le nitrite intermédiaire.

Il agite un mélange de nitrite d'argent et du chlorhydrate d'aminocétate en suspension dans l'éther absolu, en maintenant le mélange vers 0°; quand la réaction est terminée l'éther évaporé sur l'acide sulfurique laisse comme résidu le nitrite organique sous forme de prismes transparents, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, se décomposant à 40° en tube scellé.

(1) *J. für prakt. Chemie*, **38**, p. 394-440.

Sous l'influence des déshydratants même les plus faibles cet azotite perd de l'eau et donne le diazoacétate d'éthyle.

Cette réaction des acides aminés pris sous forme d'éthers est tout à fait générale, M. Curtius l'a appliqué à plusieurs de ces aides et dans tous les cas il a obtenu les dérivés diazotés correspondants.

Préparation du diazoacétate d'éthyle.

On prend 50 grammes de *chlorhydrate d'aminocétate* ou *glycollate d'éthyle* qu'on introduit dans une boule à décantation d'un litre et on ajoute la quantité d'eau juste nécessaire pour dissoudre ; la solution est refroidie à 0° ; on verse alors une solution d'azotite de sodium concentrée, puis goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler et à se colorer en jaune. Le diazoacétate d'éthyle se rassemble à la partie supérieure en formant une couche huileuse. On agite avec de l'éther, on décante, puis on verse de nouveau de l'acide étendu et on extrait par l'éther. Quand les vapeurs nitreuses apparaissent, on cesse l'addition d'eau.

Il est bon d'opérer sur de petites quantités pour éviter tout échauffement.

Les solutions éthérées sont réunies, agitées avec une solution étendue de carbonate de sodium puis lavées à l'eau. L'éther est mis en contact avec du chlorure de calcium fondu, puis distillé au bain-marie jusqu'à ce que la température atteigne 65°. Cette opération doit être faite avec prudence, car le diazoacétate d'éthyle impur détone beaucoup plus facilement que le produit purifié.

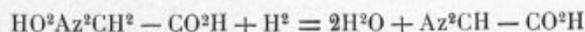
Le produit brut est agité avec de l'eau de baryte ; on obtient ainsi une émulsion jaune que l'on divise par petites quantités de 15 à 20 grammes. Dans chacune de ces portions on entraîne l'éther diazoïque au moyen d'un courant de vapeur d'eau ; le liquide distillé est agité avec l'éther ; la solution éthérée est desséchée par un contact prolongé avec CaCl_2 fondu et distillée ; on obtient finalement le diazoacétate d'éthyle pur.

Le rendement atteint jusqu'à 95 p. 100 de la théorie.

On peut préparer de même le diazoacétate de méthyle et le diazoacétate d'amyle en partant des éthers correspondants.

II. M. Traube (1) a obtenu des diazoacétates alcalins par un procédé tout différent.

On doit à cet auteur la découverte des *acides isonitraminiques* et en particulier de l'*acide isonitramine acétique* $\text{HO}^2\text{Az}^2-\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}^2$. Ces acides se prêtent à plusieurs réactions, en particulier quand on les réduit en solution alcaline par l'amalgame de sodium, on obtient des *diazoacétates* :



La réduction peut, du reste, aller plus loin, et M. Traube a pu caractériser la formation de l'acide hydrazineacétique par ses produits de dédoublement, l'acide étant tout à fait instable.

Pour préparer le diazoacétate de sodium, on opère de la façon suivante :

Une solution moyennement concentrée d'isonitramineacétate de sodium est traitée à 0° par un excès d'amalgame de sodium ; pour isoler le diazoacétate, il est nécessaire de prendre de grandes précautions.

On sépare le mercure et on évapore la dissolution dans le vide sans dépasser 30°; il se dépose des cristaux jaunes qu'on recueille ; pour les purifier, on les redissout dans l'eau, on évapore de nouveau dans le vide, puis finalement on les lave à l'alcool.

Les analyses mènent à la formule $\text{Az}^2\text{CH} - \text{CO}^2\text{Na}$, qui est celle du *diazoacétate de sodium*.

Le rendement est de 50 p. 100 environ.

Les homologues supérieurs de l'acide isonitramineacétique n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Propriétés du diazoacétate d'éthyle. — Corps liquide jaunâtre, se solidifiant à basse température, à odeur étherée particulière. Chauffé à 100°, il se colore en rouge orangé, mais reprend sa teinte jaune par le refroidissement ; il fond à — 22°.

(1) *Berichte*, **29**, p. 668.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants neutres. On peut le distiller sous pression réduite ; à la pression ordinaire, il distille, mais avec décomposition ; il est entraîné par la vapeur d'eau. A la pression de 720 millimètres, il bout vers 140°-141°. Sa densité est 1,083 à 24°. Quand on le chauffe, il brûle tranquillement et ne fait pas explosion par le choc, mais détone sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

DIAZOACÉTATE DE MÉTHYLE

$\text{CHAz}^2 - \text{CO}^2\text{CH}^3$. — Liquide jaune citron, à odeur faible, particulière, bouillant à 129° sous la pression de 721 millimètres. $D = 1,139$ à 21° ; il est plus soluble dans l'eau que l'éther éthylique.

DIAZOACÉTATE D'AMYLE

$\text{CHAz}^2 - \text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^{14}$. — Liquide jaune à odeur forte, bouillant à 160°, insoluble dans l'eau (Curtius et Lang) (1).

Propriétés des éthers.

Les oxydants décomposent les éthers diazoacétiques ; le permanganate, par exemple, est décoloré très rapidement en solution alcaline. Ce sont des réducteurs qui précipitent à froid l'argent métallique dans la solution de nitrate d'argent, la liqueur de Fehling n'est pas réduite à froid ; à chaud la réduction est violente.

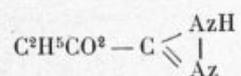
L'action des différents corps sera étudiée dans la suite.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DES ÉTHERS DIAZOACÉTIQUES

Les éthers diazoacétiques possèdent encore une faible réaction acide, et l'hydrogène du groupement CHAz^2 peut être remplacé par

(1) *J. für prakt. Chemie*, 44, p. 564 (2).

des métaux ; ils se dissolvent, 'en effet, dans les solutions alcalines faibles. Les dérivés alcalins de la forme RCO^2CAz^2 n'ont pu être isolés, car d'après MM. Hantzsch et Lehmann (1), ils se transforment en sels de l'isodiazoacétate d'éthyle.



Cependant M. Büchner (2) a obtenu une *combinaison mercurique de l'éther diazoacétique* de la façon suivante :

Une série de petits ballons contenant chacun 2 grammes de diazoacétate d'éthyle est placée dans l'eau glacée et on y projette peu à peu la quantité calculée d'oxyde jaune de mercure ; l'oxyde se dissout lentement, et il reste dans les ballons un liquide réfringent ; on ajoute d'abord un peu d'éther, finalement une certaine quantité de ce dissolvant, puis on filtre ; l'éther évaporé laisse une poudre cristalline, jaunâtre, qu'on purifie par dissolution dans l'éther et cristallisation lente.

Propriétés. — Cristaux durs, transparents, jaunes. Ce sel s'altère à la lumière ; au bout de peu de temps, il se colore en gris à la suite d'une séparation de mercure métallique.

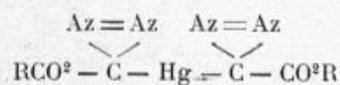
Il se conserve mieux à l'obscurité, mais cependant il s'altère au bout de quelques semaines.

Il fond à 104° en se décomposant et détone par le choc. Sa formule est $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^4\text{Hg}$.

Le *dérivé méthylique* se prépare de même avec le *diazoacétate de méthyle* ; il fond à 123° .

Dans ces éthers le mercure est lié au carbone et non à l'azote, car certaines réactions éliminent complètement Hg sans séparation d'azote.

M. Büchner les représente par la formule :

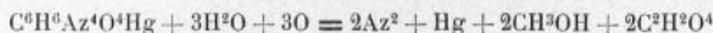


(1) *Berichte*, **34**, p. 2507.

(2) *Berichte*, **28**, p. 215.

Sous l'influence des acides étendus ils sont détruits avec dégagement d'azote et formation de dérivés mercuriques.

L'eau à froid les décompose lentement ; on a la réaction (avec le dérivé méthylique) :



C'est-à-dire qu'il y a formation d'alcool méthylique et d'acide oxalique aux dépens de l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{COOH}$, qui devrait se former normalement.

ACTION DES ALCALIS SUR LES ÉTHERS DIAZOACÉTIQUES : DIAZOACÉTATES

L'action des alcalis sur les éthers diazoacétiques est très différente suivant que ces alcalis sont concentrés ou étendus.

Avec les alcalis concentrés et chauds il y a formation de sels normaux de l'acide diazoacétique : soit $\text{CHAz}^2\text{CO}^2\text{M}$.

M. Curtius a constaté que ces sel n'étaient stables qu'en solution diluée et n'a pu les obtenir cristallisés. La solution traitée par les acides même les plus faibles est décomposée avec dégagement d'azote, de sorte que l'acide diazoacétique libre n'a pu être isolé.

Cependant le sel de sodium a été obtenu par M. Traube (voir page 41) et le sel de potassium par MM. Hantzsch et Lehmann (1).

Diazoacétate de sodium. — Nous avons vu sa préparation. La solution aqueuse précipitée par l'alcool étheré donne de petites aiguilles jaunes. En solution il est très altérable ; il est plus stable en présence d'un excès d'alcali. A l'état sec il se décompose lentement ; il détone par la chaleur, mais non par le choc ; sa formule est $\text{Az}^2\text{CHCO}^2\text{Na}$.

Diazoacétate de potassium. — MM. Hantzsch et Lehmann le préparent de la façon suivante :

On agite fortement une molécule de diazoacétate d'éthyle et de KOH, en solution à 15 p. 100 à froid jusqu'à ce que la solution soit devenue claire ; puis on précipite par l'alcool étheré une huile lourde jaune qui cristallise au bout de quelque temps. Ce sel a pour formule $\text{Az}^2\text{CH} - \text{CO}^2\text{K}$; il possède toutes les propriétés du

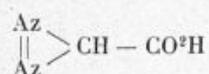
(1) *Berichte*, 34, p. 2507.

sel de sodium : chauffé avec la lessive de potasse concentrée, il est transformé en bisdiazocétate de potassium (voir page 84).

L'ammoniaque réagissant sur les éthers diazoacétiques donne le *diazocétamide* et des polymères étudiés plus loin.

Constitution des éthers diazoacétiques.

Des considérations analogues à celles que nous avons développées à propos du diazométhane, et notamment l'action de l'iode, montrent que l'acide diazoacétique contient le groupement — Az = Az — divalent et fixé sur un seul atome de carbone; sa formule de constitution est donc :



RÉACTIONS DES ÉTHERS DIAZOACÉTIQUES

Ces éthers sont susceptibles d'entrer en réaction avec une foule de composés et on obtient, suivant les corps réagissant, les dérivés les plus variés. On a étudié les réactions sur un grand nombre de produits tant minéraux qu'organiques. Pour mettre un peu d'ordre dans l'exposé de ces travaux, nous diviserons ces réactions en trois catégories :

1° Réactions menant à des dérivés acétiques : il y a presque toujours élimination complète de l'azote, quelquefois seulement (réductions, action de sulfites) l'azote n'est pas éliminé;

2° Réactions donnant des produits tout à fait différents des dérivés acétiques; dans ce cas, il y a parfois élimination d'azote (carbures aromatiques), mais le plus souvent la molécule diazoacétique se fixe intégralement sur le corps réagissant et il se forme des dérivés du pyrazol ou de la pyrazoline;

3° Sous l'influence de la chaleur ou de certains réactifs (alcalis concentrés et chauds) plusieurs molécules d'éthers diazoacétiques

peuvent s'unir entre elles soit avec élimination d'azote partielle (chaleur), soit par condensation de tous les éléments (alcalis) ; ces produits seront étudiés dans un troisième paragraphe.

I. Formation de dérivés acétiques.

Les éthers diazoacétiques réagissent sur beaucoup de corps pour donner des dérivés acétiques.

Nous étudierons successivement l'action de l'eau, des halogènes, des hydracides, des alcools, des aldéhydes, de certains pyrrolo, puis des réducteurs et du sulfite de potassium.

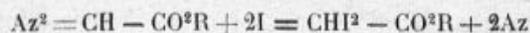
Toutes ces réactions, sauf les deux dernières, se font d'après le même mécanisme : le groupement Az^2 est éliminé ; les deux valences devenues libres sont saturées soit par le corps réagissant (halogènes, hydracides), soit par un radical provenant de ce corps ; si ces corps contiennent de l'hydrogène appartenant à un groupement OH ou CO^2H , l'hydrogène sature une des atomicités, et le résidu sature l'autre atomacité disponible, de sorte qu'il se forme des éthers acétiques substitués.

Eau. — L'eau n'agit pas à froid sur les éthers diazoacétiques ; à ébullition il y a dégagement d'azote, de sorte que si on fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant pour éviter l'entraînement de l'éther, celui-ci est complètement décomposé au bout de quelque temps. La réaction théorique peut être formulée :



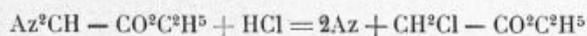
Il se forme des *éthers, de l'acide glycolique* ou oxyacétique. En même temps, une partie de l'éther glycolique est saponifiée, puis oxydée, de sorte qu'il se forme de l'acide oxalique et de l'alcool. L'acide sulfurique étendu agit de même et on peut l'utiliser pour doser l'azote dans les éthers diazoacétiques.

Halogènes. — Donnent des *éthers acétiques disubstitués* ; avec l'iode par exemple on a :



La réaction de l'iode est particulièrement nette et peut être utilisée pour le dosage ou l'analyse des éthers diazoacétiques; on opère comme dans le cas du diazométhane. Le volume d'azote recueilli devra contrôler le chiffre obtenu. Il faut opérer naturellement sur des dérivés purs (Curtius).

Hydracides. — Les hydracides donnent deux réactions différentes suivant qu'ils sont pris à l'état de gaz ou en solution diluée. Avec HCl gazeux réagissant sur une solution étherée de diazoacétate d'éthyle, il y a formation de *chloroacétate d'éthyle* :



L'acide chlorhydrique étendu agit comme l'eau bouillante et il se forme de *l'éther glycolique* :

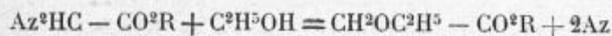


Avec les solutions concentrées on a simultanément les deux réactions; il se forme d'autant plus d'éther acétique halogéné que l'acide est plus concentré. Mêmes résultats avec HBr et HI.

L'*acide fluorhydrique* donne des résultats un peu différents. Quelle que soit la concentration de l'acide dissous, il y a toujours formation d'*éther glycolique* ou d'*éther diglycolique* suivant la concentration de l'acide. Avec l'acide gazeux, il se forme un produit fluoré, vraisemblablement *l'éther fluoracétique*, mais qui n'a pu être caractérisé nettement (Curtius).

Les acides organiques donnent des éthers d'acides glycoliques acylés; l'acide acétique donnera l'éther acétylglycolique $\text{CH}^2(\text{OCH}^3\text{CO}) - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, l'acide benzoïque un éther de l'acide benzoylglycolique, etc.

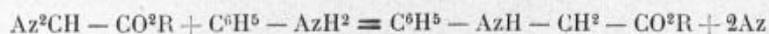
Alcool. — La réaction principale peut être formulée :



c'est-à-dire qu'il y a formation d'un *éther de l'acide éthyglycolique*. Si l'éther diazoacétique n'est pas absolument pur, il se forme une petite quantité d'*aldéhyde*, ce qui indique que la réaction peut être partiellement formulée :



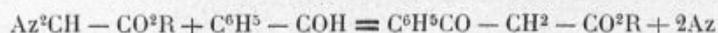
Certains corps réagissent plus difficilement sur les éthers diazoacétiques : l'aniline, par exemple, ne se fixe que par une ébullition prolongée ; il se forme des éthers d'acides anilidoacétiques :



Les acétones, les chlorures acides, les amides réagissent très difficilement ou sans action.

Aldéhydes. — L'action des éthers diazoacétiques sur les aldéhydes a été étudiée par MM. Curtius et Büchner (1).

La réaction théorique est conforme à ce que nous avons vu précédemment : il y a formation d'éthers d'acides acétones acétiques. Avec l'aldéhyde benzoïque par exemple on aura :



Tous les aldéhydes paraissent se comporter ainsi, mais la réaction n'est simple que dans le cas des aldéhydes possédant à peu près le même point d'ébullition que l'éther diazoacétique.

Si on chauffe à une température plus élevée, il se forme des produits plus complexes et les séparations sont alors très difficiles.

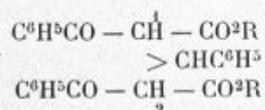
On a surtout étudié les produits obtenus avec l'aldéhyde benzoïque.

Quand on chauffe 1 molécule d'aldéhyde avec 1 molécule de diazoacétate d'éthyle et un volume égal de toluène, il se forme l'éther benzoylacétique d'après la réaction indiquée ci-dessus ; ce corps est accompagné de plusieurs autres produits, l'éther azinsuccinique, formé dans l'action de la chaleur sur l'éther diazoacétique, et un autre produit, formé dans l'action du toluène sur le diazoacétate ; pour le purifier, on utilise la propriété que possède seul l'éther benzoylacétique de se combiner avec le sodium pour former un dérivé sodé $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCHNa} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ soluble dans l'eau ; on filtre et on précipite par un acide le corps pur.

Si on fait réagir à 160°-170° 3 molécules d'aldéhyde et 2 molécules d'éther diazoacétique, on obtient un composé de formule

(1) *Berichte*, **18**, p. 2371.

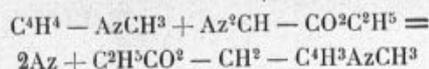
$C^{25}H^{18}O^6R^2$ qui, d'après MM. Curtius et Büchner, possède la formule :



et représente un *ether de l'acide benzalbenzoylacétique*. Ces corps possèdent deux H qui peuvent être remplacés par du sodium (H marqués 1 et 2) ; traités par l'eau bouillante, ils donnent l'aldéhyde benzoïque. L'ether diéthylique fond à 103°, l'ether diméthylique vers 113°. Ces deux éthers sont saponifiés par les alcalis, et les acides précipitent l'acide benzaldibenzoylacétique, qui fond à 130°.

Pyrrols et indols. — L'action du diazoacétate d'éthyle sur quelques dérivés du pyrrol et de l'indol a été faite par M. Piccini (1) ; cet auteur espérait arriver à des corps analogues à ceux obtenus par M. Büchner dans l'action des éthers diazoacétiques sur les carbures benzéniques (voir page 58) ; mais les résultats furent tout différents. Il se forme simplement des *éthers d'acides pyrrolacétiques*.

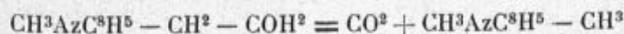
Quand on chauffe au réfrigérant ascendant 10 gr. d'*N-méthylpyrrol* et 5 gr. de diazoacétate d'éthyle, on a :



c'est-à-dire formation d'*ether N-méthylpyrrolacétique*. L'ether saponifié par la baryte donne un sel qui traité par HCl donne l'acide *N-méthylpyrrolacétique* de formule $C^7H^9AzO^2$ fusible à 113°-114°.

En partant du *pyrrol* la réaction est la même, car l'ether diazoacétique agit d'abord pour former l'*N-méthylpyrrol*.

Avec l'*N-méthylindol* et le diazoacétate d'éthyle, il y a formation d'un ether qui saponifié et traité par HCl donne un acide de formule $C^{11}H^{11}AzO^2$. Cet acide chauffé au bain d'huile à 170° perd CO^2 et laisse comme résidu l'*N-méthyl β-méthylindol* ; c'est donc un *acide diméthylindolacétique* :



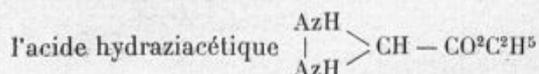
(1) *Gazzetta chimica italiana*, 29, I, p. 363.

Les réactions qu'il nous reste à étudier se passent sans élimination d'azote.

Action des réducteurs sur le diazoacétate d'éthyle.

Elle a été étudiée par MM. Curtius et Jay (1).

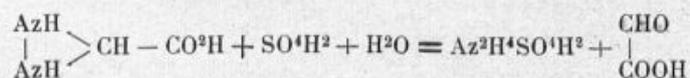
La réduction normale de l'acide diazoacétique devrait donner soit



soit l'acide hydrazineacétique $\text{AzH}^2 \cdot \text{AzH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$; on n'a pu en fait isoler aucun de ces acides; cependant la formation d'acide *hydraziacétique* comme produit intermédiaire parait vraisemblable; dans la réduction de l'acide diazoacétique il se forme surtout l'hydrazine $\text{H}^2\text{Az} = \text{AzH}^2$ et des produits de décomposition. On dissout 350 grammes de sulfate ferreux dans 300 volumes d'eau et 600 volumes de lessive de potasse à 14 p. 100, et dans le mélange maintenu à 40°, on ajoute peu à peu 50 grammes de diazoacétate d'éthyle; le liquide est filtré au bout de quelque temps, puis additionné de nitrate d'argent; il se forme un précipité de formule $\text{Az}^2\text{H}^2\text{CH} - \text{CO}^2\text{Ag}$ qui est vraisemblablement l'*hydraziacétate d'argent*; on ne peut de ce sel régénérer l'acide, car par l'action des acides il est décomposé en *acide glyoxylique* et hydrazine.

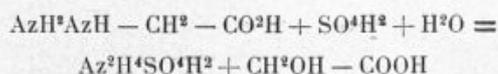
Pour étudier les produits de réduction on sature par un acide les produits de la réduction alcaline, après filtration et dans la liqueur acide on précipite l'hydrazine par l'aldéhyde benzoïque sous forme de benzalazine; il y a en même temps formation d'acide glyoxylique $\text{CHO} - \text{CO}^2\text{H}$.

Cette formation d'acide glyoxylique montre qu'il doit se former l'acide hydraziacétique comme produit intermédiaire; on a en effet:



(1) *Berichte*, 27, p. 775.

Si au contraire il y avait formation d'acide hydrazineacétique, on aurait :



c'est-à-dire formation d'acide glycolique.

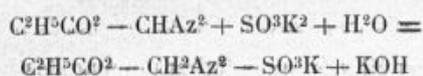
Les réducteurs acides transforment le diazoacétate d'éthyle en ammoniacque et éther aminoacétique ou glycolique :



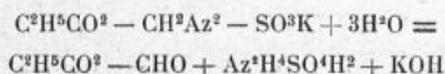
Sulfites neutres.

Les bisulfites alcalins décomposent les éthers diazoacétiques ; le sulfite neutre de potassium donne une combinaison qui a été étudiée par von Pechmann (1).

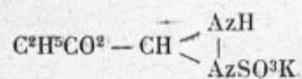
Dans une solution contenant un poids déterminé de $\text{SO}^{\text{A}}\text{K}^{\text{B}}$ on ajoute peu à peu la proportion calculée de diazoacétate d'éthyle ; la liqueur s'échauffe et par le refroidissement il se dépose des cristaux incolores qu'on recueille à la trompe et dessèche sur des plaques poreuses. Ce sel a pour formule $\text{C}^{\text{C}}\text{H}^{\text{D}}\text{K}^{\text{E}}\text{Az}^{\text{F}}\text{SO}^{\text{G}}$:



Traité par l'eau à chaud ou par les acides étendus, il est décomposé en éther glyoxylique, sulfate d'hydrazine et potasse :

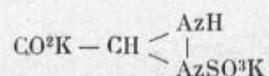


En s'appuyant sur cette réaction, von Pechmann lui donne la constitution suivante :



(1) *Berichte*, **28**, p. 1847.

Cet éther est saponifié par la potasse avec formation d'un sel de formule :



appelé *sulfohydraziméthylènegarbonate de potassium*.

II. PRODUITS DE CONDENSATION DES ÉTHERS DIAZOACÉTIQUES AVEC D'AUTRES CORPS

Les éthers diazoacétiques peuvent réagir sur plusieurs classes de corps pour former des dérivés tout à fait différents des composés entrant en jeu ; ces réactions peuvent s'effectuer de deux façons différentes :

- 1° Sans séparation d'azote par fixation intégrale de toute la molécule diazoïque sur le corps réagissant (I) ;
- 2° Avec séparation de l'azote du diazoéther et fixation du reste de la molécule (II).

I. Réactions effectuées sans séparation d'azote.

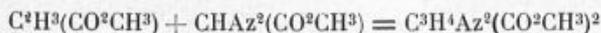
Quand on fait réagir les éthers diazoacétiques sur des corps contenant des liaisons éthyléniques (éthers des acides incomplets gras ou aromatiques, 1-3 dicétones réagissant sous la forme cénolique), l'éther diazoacétique se fixe intégralement et il se forme des dérivés de la pyrazoline ; avec des éthers à liaisons acétyléniques, il se forme des dérivés du pyrazol (1).

Les travaux sur ce sujet sont dus pour la plupart à M. Büchner et à ses élèves, MM. Fritsch, Papendiek, Witter ; ces savants, dans le cours de ces recherches, ont pu non seulement préparer et étudier un grand nombre de corps intéressants, mais encore isoler le pyrazol, noyau de toute la série.

Les recherches ont été faites d'abord avec les éthers des acides non saturés de la série grasse.

(1) *Annales de Liebig*, **273**, p. 215.

Quand on chauffe par exemple un mélange d'acrylate et de diazoacétate de méthyle on a :



Les deux corps s'unissent intégralement et nous verrons bientôt quelle est la constitution du corps formé.

La réaction est générale aussi bien avec les éthers éthyléniques qu'avec les éthers acétyléniques. Les éthers, seuls, se prêtent à ces condensations ; avec les acides libres ou les anhydrides, il y a dégagement d'azote.

L'union des deux éthers se fait avec une énergie très différente suivant les corps entrant en jeu : les éthers acétylènedicarbonique et diazoacétique réagissent avec une violence extraordinaire ; même avec de petites quantités de substance, il peut y avoir explosion ; les éthers acrylique et itaconique réagissent à la température ordinaire ; dans la plupart des cas, il est nécessaire de chauffer à 60° ou 90°. Les éthers substitués halogénés des acides non saturés et, fait remarquable, ceux des acides saturés réagissent également sur les éthers diazoacétiques. Les éthers des acides non saturés (bromomaléique, α -bromocinnamique) perdent d'abord HBr et fonctionnent comme des dérivés acétyléniques ; les éthers monosubstitués des acides saturés (β -iodopropionique par exemple) perdent 1 molécule d'hydracide et agissent comme des dérivés éthyléniques. Les dérivés disubstitués des mêmes acides perdent 2 molécules d'hydracide et se comportent comme des corps acétyléniques.

Il est à noter que certains de ces éthers halogénés sont très stables, de sorte que les diazoïques possèdent dans ce cas une influence spéciale.

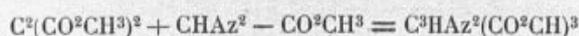
Les carbures éthyléniques ou acétyléniques (1) ne donnent pas de dérivés d'addition.

Les carbures benzéniques forment des dérivés spéciaux étudiés plus loin.

(1) Cependant le phénylacétylène donne un dérivé étudié page 56.

Constitution de ces dérivés.

Ethers acétyléniques. — Soit l'acétylènedicarbonat de méthyle et le diazoacétate de méthyle; on a :

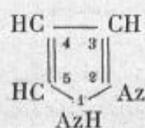


Le corps formé est saponifié par les alcalis avec formation de 3 molécules d'alcool et d'un acide de formule $C^3HAz^2(COOH)^3$.

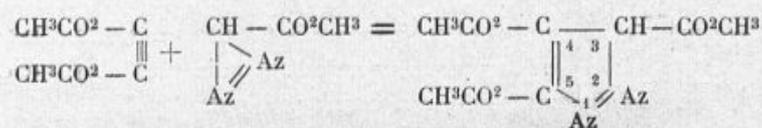
Cet acide, chauffé à une température convenable, donne :



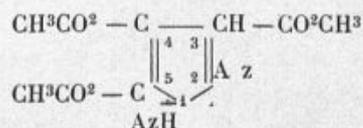
Le corps $C^3H^4Az^2$ n'est autre chose que le pyrazol :



Le produit de condensation de l'éther acétylène carbonique est donc un dérivé de l'acide *pyrazoltricarbonique*, et la réaction de condensation peut être formulée :

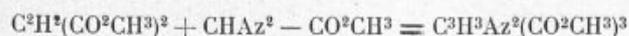


mais le produit formé subit une transformation moléculaire que nous avons déjà signalée dans le cas du diazométhane : l'hydrogène du groupement 3 — CH passe de 3 en 1 et donne ainsi un dérivé du pyrazol :



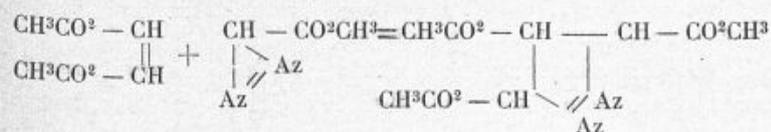
soit l'éther méthylique de l'acide 3-4-5-pyrazoltricarbonique.

Ethers éthyléniques. — Soit le cas du fumarate de méthyle $\text{CH}^3\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3\text{CO}^2$; on aura :

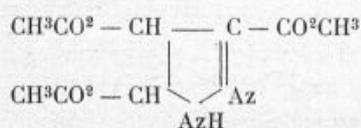


Le corps obtenu ne diffère que par 2H en plus de l'éther méthyllique pyrazoltricarborique; traité par les oxydants (brome et alcali), il perd 2H et donne le corps $\text{C}^3\text{HAz}^2(\text{CO}^2\text{CH}^3)^3$.

Le composé dans le cas de l'éther fumarique est un éther d'un acide pyrazolinetricarbonique :



qui par suite de la migration d'un atome d'hydrogène donnera :

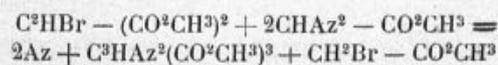


En résumé, les éthers acétyléniques donnent des dérivés du pyrazol ; les éthers éthyléniques, des dérivés de la pyrazoline.

Nous ne pouvons ici faire l'étude détaillée des différents corps obtenus, nous ne ferons que signaler les principales de ces réactions.

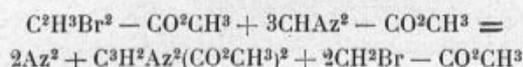
L'éther diméthyllique de l'acide acétylénecarbonique et le diazoacétate de méthyle se condensent avec un grand dégagement de chaleur et même avec explosion; aussi il y faut ajouter une certaine quantité d'éther, de façon à modérer la réaction ; il y a formation d'éther méthyllique pyrazoltricarborique.

L'éther bromomaléique se condense de même avec le diazoacétate de méthyle pour former le même éther pyrazoltricarborique; il y a, comme nous l'avons déjà dit, séparation de HBr aux dépens de l'éther bromomaléique, et HBr agissant sur le diazoacétate de méthyle donne un dérivé de l'acide bromoacétique; la réaction doit être formulée :



L'éther méthylfumarique donne l'éther triméthylque d'un acide 3-4-5-pyrazolinetricarbonique, qui est obtenu également avec l'éther maléique.

La réaction dans le cas de l' α - β -dibromopropionate de méthyle peut être formulée :

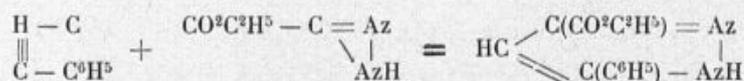


c'est-à-dire qu'il y a formation d'un éther pyrazol 3-5-dicarbonique et de bromoacétate de méthyle.

L'éther dibromosuccinique symétrique et le diazotate de méthyle se condensent pour former un éther de l'acide pyrazoltricarbonique et du bromoacétate de méthyle.

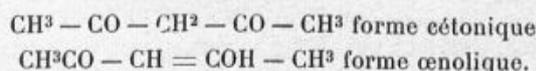
MM. Büchner et Witter ont également étudié les produits de condensation des éthers aconitiques, citraconiques, itaconiques; dans tous les cas les réactions s'effectuent conformément à ce qui a été indiqué ci-dessus; il en est de même pour les cinnamates de méthyle et le cinnamate d'éthyle (Büchner et von der Heide) (1).

Le phénylacétylène s'unit également au diazoacétate d'éthyle pour former le β -phénylpyrazol 3-carbonate d'éthyle (Büchner et Lehmann) (2):



Pour terminer, nous citerons les recherches de MM. Klages et Roenneburg sur la condensation du diazoacétate d'éthyle et de l'acétylacétone (3).

L'acétylacétone peut exister sous deux formes tautomères :

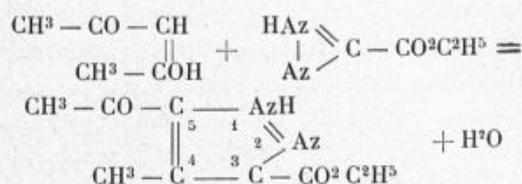


(1) *Berichte*, **35**, p. 31.

(2) *Berichte*, **35**, p. 37.

(3) *Berichte*, **36**, p. 1128.

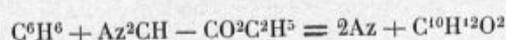
Sous cette dernière forme l'acétylacétone, qui possède une liaison éthylénique, peut se condenser avec le diazoacétate d'éthyle :



Soit l'Éther 4-méthyl 5-acétylpyrazol 3-carbonique. — Le même corps a été obtenu par M. Wolff dans l'action de l'éther acétylacétique sur l'anhydride de la diazoacétylacétone (voir page 129).

II. Réactions effectuées avec séparation d'azote.

Quand on chauffe le diazoacétate d'éthyle avec le benzène ou un carbure benzénique en grand excès, il y a dégagement d'azote et formation de dérivés obtenus par la soudure du résidu diazoïque sur le carbure ; on a par exemple avec le benzène :



Cette réaction avait été effectuée dès 1885 par MM. Curtius et Büchner (1), mais la constitution du produit obtenu n'avait pas été fixée. Cette étude fut reprise depuis par M. Büchner et ses élèves, notamment par MM. Büchner et Braren, et la conclusion de cette longue série de travaux constitue un résultat extrêmement important.

Le dérivé du benzène qui a été surtout étudié se transforme facilement en des isomères, qui se rattachent au cycloheptane, plus exactement au *cycloheptanetriène*, c'est-à-dire à des dérivés d'un noyau heptagonal ; or, on sait l'intérêt considérable que présente le noyau cycloheptane, puisque les travaux de M. Willstätter ont prouvé que plusieurs alcaloïdes des plus importants (cocaïne, atro-

(1) *Berichte*, **18**, p. 2377.

pine) devaient être considérés comme se rattachant à ce noyau heptagonal. Les travaux de M. Büchner et de ses élèves ont été un appui des plus sérieux dans cet ordre d'idées.

L'étude des produits de la réaction des carbures benzéniques sur l'éther diazoacétique a présenté de nombreuses difficultés dues surtout à ce que les corps formés subissent avec la plus grande facilité des transformations isomériques. M. Büchner a pu triompher de toutes ces difficultés dans une longue série de travaux remarquables à tous les points de vue.

La réaction est tout à fait différente suivant les proportions des corps employés. D'après MM. Curtius et Büchner, quand on chauffe un léger excès de carbures aromatiques et de diazoacétate d'éthyle, il y a dégagement d'azote et surtout formation d'éther azinesuccinique, résultant de l'action de la chaleur sur le diazoïque (voir page 72). Le carbure ne joue pour ainsi dire aucun rôle dans la réaction.

Avec une proportion plus forte de carbure apparaît le produit de la fixation de $= HC - CO^2C^2H^5$ sur le carbure; enfin, avec un très grand excès de carbure il se forme presque exclusivement le produit d'addition (*éther pseudophénylacétique* avec C^6H^6). Le benzène, le toluène, le xylène réagissent de cette façon; le produit du benzène est le seul qui ait été étudié complètement.

Le corps obtenu de cette façon est l'*éther pseudophénylacétique* appelé plus tard *norcarandiènegarbonique* (M. Büchner) (1).

Préparation. — On chauffe en tube scellé pendant huit heures à 130° - 135° , 4 centimètres cubes d'éther diazoacétique et 20 centimètres cubes de benzène; le contenu de 12 tubes est réuni, puis l'excès de benzène chassé au bain-marie sans dépasser 90° ; pour séparer l'éther norcarandiènegarbonique des autres produits, on distille dans un courant de vapeur d'eau, le liquide distillé est agité avec l'éther, qui enlève le produit de la réaction; la majeure partie des impuretés n'est pas entraînée par la vapeur d'eau; l'éther évaporé laisse un résidu qui est fractionné dans le vide; presque tout passe vers 110° sous la pression de 18 millimètres. Le produit obtenu n'est pas complètement pur; pour le séparer de petites quantités d'éther fumarique et d'éther

(1) *Berichte*, **34**, p. 982.

β -cycloheptatriènegarbonique on transforme le tout en amide par un contact prolongé avec l'ammoniaque ; l'amide de l'acide norcarandiènegarbonique est purifié par cristallisation ; hydraté par l'acide sulfurique, mais non par la soude, il donne l'acide norcarandiènegarbonique pur.

Propriétés. — Corps liquide, huileux, se solidifiant à 18°, formant avec les alcalis des sels cristallisés quand il est à l'état pur.

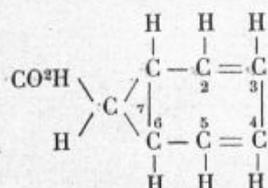
C'est un acide non saturé donnant avec le brome un dérivé dibromé fusible à 159°-160° et un dérivé tétrabromé fusible à 233°-235°.

Voyons quelle est la constitution de cet acide et des produits qui s'y rattachent. Il a pour formule $C^7H^7CO^2H$; c'est donc un isomère de l'acide phénylacétique $C^6H^5CH^2CO^2H$; mais il est complètement distinct de ce corps ; dans ses premiers travaux M. Büchner l'avait désigné sous le nom d'acide pseudophénylacétique.

C'est un acide incomplet pouvant fixer quatre atomes de brome ; il contient donc deux doubles liaisons. L'oxydation donne des indications précieuses sur sa constitution. L'acide pseudophénylacétique oxydé par le permanganate en solution acide a fourni :

1° L'acide benzoïque et l'acide phtalique ; il contient donc un noyau benzénique ;

2° L'acide trans 1-2-3-triméthylènegarbonique, ce qui exige la présence d'un groupement triméthylénique. D'après MM. Büchner et Braren la formule de constitution suivante rend compte de tous les faits observés :



Cette formule en effet contient deux doubles liaisons et explique la formation des produits d'oxydation.

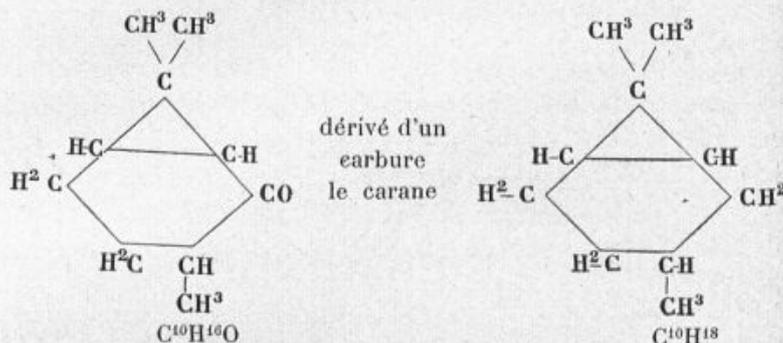
Quel nom doit-on attribuer à cet acide ?

D'après la nomenclature proposée par M. Beyer pour les dérivés polycycliques, on devrait l'appeler *acide bicyclo 2-4-heptanediène-7-carbonique* ou mieux *acide transbicyclo-2-4-heptanediène-7-carbo-*

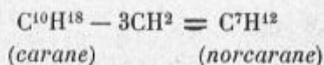
nique, puisqu'il donne l'acide transtriméthylèncarbonique dans l'oxydation par le permanganate.

M. Büchner a préféré le nom d'acide Δ^{2-4} norcaranediène-7-carbonique pour les raisons suivantes :

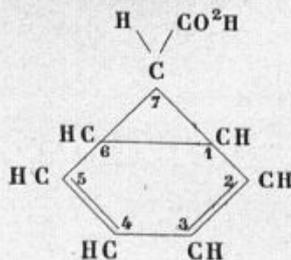
Il résulte des travaux remarquables de M. Beyer que le carane (isomère du dihydrocarane) peut être représenté par le schéma suivant :



Le carane dans lequel on substitue 3H aux 3(CH)³ donnera le norcarane (par analogie avec nornarcotine ou narcotine déméthylée), carbure de formule C⁷H¹².



En enlevant 4H on crée deux doubles liaisons et on obtient le norcaranediène C⁷H⁸ auquel correspond l'acide pseudophénylacétique ou acide Δ^{2-4} norcaranediène-7-carbonique.

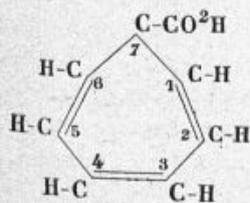


Nous avons dit plus haut que le produit d'addition du benzène et de l'éther diazoacétique donnait des dérivés d'un noyau heptagonal ; l'acide de Büchner en effet dérive d'un noyau heptagonal formé par la juxtaposition d'un noyau hexagonal et d'un noyau triangulaire ; mais on peut, en partant de l'acide de Büchner, obtenir des dérivés du cycloheptane ou subérane et cela de deux façons différentes :

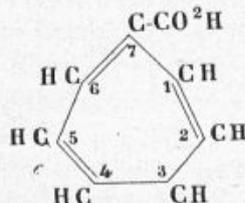
1° L'amide pseudophénylacétique hydraté par la soude donne non plus l'acide pseudophénylacétique mais un isomère qui avait d'abord été désigné par M. Büchner (1) sous le nom d'*acide α -isophénylacétique* : cet acide peut fixer 6 atomes d'hydrogène et l'hexahydrodérivé obtenu n'est autre qu'un *acide subéranecarbonique* ou *cycloheptanecarbonique* ; d'après M. Büchner l'acide α -isophénylacétique est l'acide Δ^{1-3-5} *cycloheptanetriènegarbonique* ;

2° L'éther pseudophénylacétique chauffé à 150° avec de l'eau donne un isomère, éther d'un acide appelé d'abord β -isophénylacétique (2), cet acide fixe également 6 atomes d'hydrogène pour donner un acide cycloheptanecarbonique. D'après M. Büchner, l'acide β -isophénylacétique est l'acide Δ^{1-4-6} *cycloheptanetriènegarbonique*.

Les deux acides isomères de l'acide norcaranediène carbonique (pseudophénylacétique) sont représentés par les schémas suivants (3) :



Acide Δ 1,3,5



Acide Δ 1,4,6

Les dérivés du norcarane se distinguent facilement des dérivés du subérane au moyen d'une réaction colorée : traités par l'acide

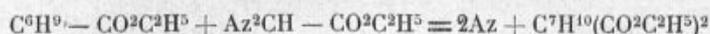
(1) *Berichte*, **30**, p. 632.

(2) *Berichte*, **31**, p. 402.

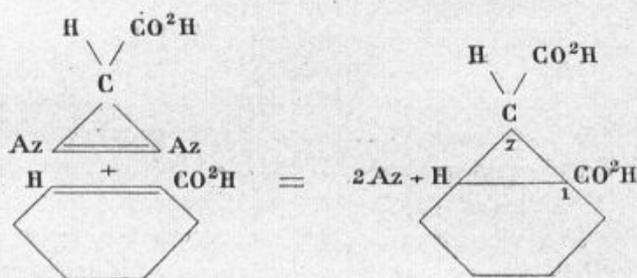
(3) *Berichte*, **33**, p. 684.

sulfurique pur, ils donnent une coloration rouge passant au violet, puis au bleu et devenant finalement jaune ; on n'a aucune coloration avec les isomères.

Enfin MM. Büchner et Braren (1) ont pu obtenir un *acide norcaranedicarbonique* dans l'action de l'éther diazoacétique sur l'éther de l'acide Δ_1 , *tétrahydrobenzoïque* de M. Aschan; on a :



L'éther saponifié donne un acide de formule $C^7H^{10}(CO^2H)^2$ fusible à 152° et qui n'est pas oxydé par le permanganate en solution alcaline ; on peut représenter la formation de cet acide de la façon suivante :



C'est donc un acide *norcaranedicarbonique*, dont il peut du reste exister deux isomères *cis* et *trans*.

Cet acide étant facilement transformé en anhydride, M. Büchner le considère comme l'isomère *cis-norcaranedicarbonique*.

A la suite des éthers de l'acide diazoacétique nous avons à nous occuper maintenant de deux composés se rattachant à l'acide diazoacétique, la diazoacétamide et le diazoacétonitrile :

DIAZOACÉTAMIDE

L'ammoniaque en solution alcoolique ne réagit pas sur les éthers diazoacétiques : même à 60° et en tube scellé il n'y a pas de réaction. Si au contraire on fait réagir une solution aqueuse d'ammo-

(1) *Berichte*, **33**, p. 3453.

niaque concentrée, il se forme suivant les conditions l'amide normal ou diazoacétamide, un polymère, le bisdiazoacétamide, un autre polymère différent du précédent, le pseudodiazoacétamide ou azimidoacétamide.

L'étude de ces corps est due à M. Curtius (1); nous ne décrirons ici que le diazoacétamide, l'étude des polymères sera faite dans la partie consacrée à l'étude des polymères diazoacétiques.

Préparation. — On part du diazoacétate de méthyle (1 partie) qu'on mélange avec 8 ou 10 volumes d'ammoniaque à 25 p. 100; on laisse en contact à la température ordinaire dans un flacon fermé, jusqu'à ce que le mélange agité avec l'éther ne colore plus ce dissolvant en jaune, ce qui est réalisé au bout de quelques mois.

On filtre le liquide pour le débarrasser des polymères peu solubles et on abandonne à l'évaporation spontanée sur des assiettes ou dans une cloche en présence d'acide sulfurique.

Propriétés. — Le diazoacétamide se présente en prismes volumineux, transparents, jaune d'or, ayant pour formule $Az^2CH - COAzH^2$.

Il est soluble dans presque tous les dissolvants et fond vers 114° avec décomposition.

Par ébullition avec l'eau, le diazoacétamide est décomposé en azote et amide glycolique :



L'eau froide ne le décompose pas; il en est de même de la solution d'ammoniaque. Les acides dilués bouillants donnent la même réaction que l'eau.

Les solutions alcalines dégagent AzH^3 même à froid.

Avec l'iode on obtient le *diiodoacétamide* $CHI^2 - COAzH^2$. Le diazoacétamide ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais donne à froid une coloration pourpre. Le nitrate d'argent n'est réduit que lentement.

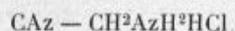
DIAZOACÉTONITRILE

Ce corps a été obtenu par M. Curtius dans l'action de l'acide azoteux sur le chlorhydrate d'aminooacétonitrile.

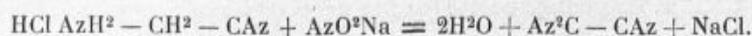
(1) *J. für prakt. Chemie* (2), **38**, p. 411.

On part du *méthylèneaminoacétonitrile* $\text{CH}^2 = \text{Az} - \text{CH}^2 - \text{CAz}$ obtenu par MM. Curtius et Jay (1) dans l'action de l'aldéhyde formique sur le cyanure de potassium en présence de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le méthylèneaminoacétonitrile traité par HCl alcoolique dans certaines conditions donne le *chlorhydrate d'aminoacétonitrile* :



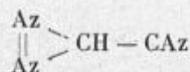
La préparation du diazoacétonitrile en partant de ce corps se fait exactement comme celle de l'éther diazoacétique en partant du chlorhydrate de l'éther glycoolique ; il faut opérer vers 0°. On a :



On obtient en appliquant la première partie de la préparation une solution étherée qui est desséchée par CaCl_2 fondu et évaporée sous pression réduite. Le résidu de la distillation est liquide et formé de diazoacétonitrile impur ; on peut le purifier par distillation sous pression très réduite.

Le rendement est très faible.

Ce corps a pour formule C^2HAz^3 , soit :



l'azote n'a pu être dosé que par voie humide, car le nitrile détone au contact de CuO .

Propriétés. — Liquide jaune orangé, mobile, soluble dans l'eau ; fraîchement préparé, son odeur rappelle celle du nitrile acétique, mais bientôt l'odeur devient analogue à celle de l'acide cyanhydrique.

On peut le distiller sous pression réduite, mais avec de grandes précautions ; il passe à 46°,5 sous la pression de 10 à 15 millimètres.

Il est très instable, se décompose au contact de l'air, donne un

(1) *Berichte*, **31**, p. 2489.

liquide brun, puis se résinifie. Les solutions étherées étendues sont plus stables. Il brûle avec une flamme éclairante et donne un sel de mercure très explosif.

Les acides étendus, l'iode le décomposent ; il en est de même des lessives alcalines, qui donnent des solutions brun foncé.

Avant de passer à l'étude des produits de polymérisation des dérivés diazoacétiques, nous passerons en revue les quelques autres éthers diazoïques obtenus par M. Curtius.

ÉTHERS DIAZOÏQUES NE SE RATTACHANT PAS A L'ACIDE DIAZOACÉTIQUE

Deuxième paragraphe, p. 38.

Nous avons dans ce groupe :

- 1° L'éther éthylique de l'acide α -diazopropionique ;
- 2° Quelques dérivés de l'acide diazosuccinique ;
- 3° L'éther d'un acide diazooxyacrylique dont l'existence a été mise en doute.

I. α -DIAZOPROPIONATE D'ÉTHYLE

Après la découverte du diazoacétate d'éthyle, M. Curtius (1) étudia l'action de l'acide azoteux sur quelques homologues de l'éther aminoacétique et spécialement sur l'éther de l'alanine ou *acide α -aminopropionique* $\text{CH}_2 - \text{CHAzH}_2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$.

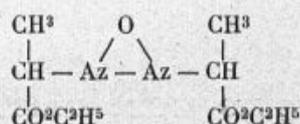
En appliquant le mode de préparation exposé pour le diazoacétate d'éthyle, il obtint une solution étherée contenant avec certitude un diazoïque ; cette solution desséchée sur CaCl_2 , puis distillée pour chasser l'éther, laisse un résidu qu'on essaya de fractionner pour obtenir le diazopropionate d'éthyle, mais on obtint dans cette rec-

(1) *J. für prakt. Chemie*, **38**, p. 387 (2).

tification faite dans le vide, non pas le diazoïque cherché, mais deux produits de décomposition :

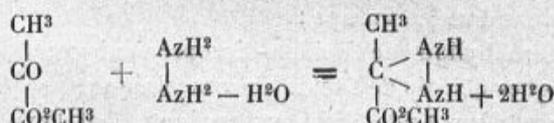
1° Un liquide passant de 80° à 86° sous la pression de 12 centimètres liquide neutre de formule $C^{10}H^{18}O^7$, qui est peut-être un éther dioxypropionique ;

2° De 120° à 150°, un liquide huileux, d'odeur faible et cristallisant en une masse formée de prismes incolores, brillants ; la formule de ces cristaux est $C^{10}H^{18}Az^2O^5$; d'après M. Curtius, c'est probablement un éther de l'acide azoxypropionique :



Plus tard, MM. Curtius et Lang (1) purent obtenir l'éther méthylique par une méthode toute différente.

On fait réagir l'hydrate d'hydrazine sur le pyruvate de méthyle, ce qui donne un éther d'un *acide hydrazipropionique* :



Cet éther traité par un oxydant perd 2 H et donne le *diazopropionate de méthyle*.

La réaction se fait en présence de benzène ; le dissolvant est évaporé sous pression très réduite (13 millimètres), puis l'éther diazoïque distille entre 53°-55° presque sans décomposition.

L'éther méthylique de l'acide diazopropionique paraît plus stable que l'éther éthylique, car M. Curtius a pu l'obtenir en partant de l'aminopropionate de méthyle.

Le diazopropionate de méthyle ainsi obtenu est presque pur. Il a été caractérisé surtout par la formation d' α -diiodopropionamide.

Pour cela à la solution étherée de l'éther diazoïque on ajoute de l'iode qui donne l'éther diodé $\text{CH}^3\text{I}^2\text{CO}^2\text{CH}^3$, puis l'addition

(1) *J. für prakt. Chemie* (2), 44, p. 554.

d'ammoniaque donne un amide possédant tous les caractères du diiodopropionamide $\text{CH}^3 - \text{CI}^2 - \text{COAzH}^2$.

Dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther diazoïque, il n'a pas été possible d'isoler le diazopropionamide.

L'éther diazosuccinique ne pouvant non plus être distillé sans décomposition et contenant comme les éthers diazopropioniques un groupement $\text{R} - \text{CAz}^2 - \text{R}'$, M. Curtius pense que ces diazoïques sont moins stables que ceux de la forme $\text{R} - \text{CHAz}^2$ (éthers diazoacétiques).

II. DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIAZOSUCCINIQUE

A l'acide diazosuccinique inconnu se rattachent les éthers méthylique et éthylique et les amides correspondants.

ÉTHERS DE L'ACIDE DIAZOSUCCINIQUE

L'éther éthylique a été obtenu pour la première fois par MM. Curtius et Koch (1) dans l'action de l'acide azoteux sur l'aspartate diéthylique $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2 - \text{CHAzH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, mais le produit était impur. Plus tard, MM. Curtius et Lang (2) préparèrent à l'état de pureté les éthers méthylique et éthylique.

La préparation se fait comme dans le cas des éthers diazoacétiques, mais la solution étherée est avant la dessiccation agitée avec une solution de carbonate de sodium, puis après contact avec CaCl^2 l'éther est évaporé ; le résidu est chauffé au bain-marie jusqu'à 95° pour chasser les dernières traces du dissolvant.

On ne peut les distiller dans le vide car ils se décomposent avec explosion vers 150° avant de distiller.

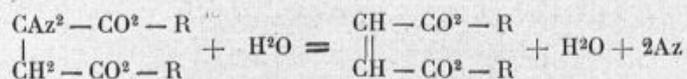
Ce sont des huiles neutres, de couleur jaune, à odeur étherée, agréable ; ils possèdent les propriétés générales des diazoïques.

Traités par l'eau bouillante ils ne donnent pas d'éthers oxysucci-

(1) *J. für prakt. Chemie* (2), **38**, p. 472.

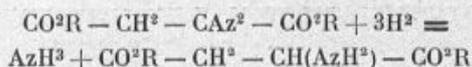
(2) *J. für prakt. Chemie* (2), **44**, p. 562.

niques, mais des éthers fumariques formés aux dépens des éthers oxysucciniques par perte de H²O :



il y a en même temps formation d'éthers azinesucciniques par l'action de la chaleur sur les diazosuccinates (voir page 73). Traités successivement par l'iode et l'ammoniaque, ils forment le diiodosuccinamide dissymétrique AzH²CO — CH² — CI² — COAzH².

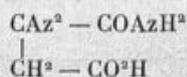
Les réducteurs (zinc et acide acétique) les transforment en éthers aspartiques et ammoniaque :



L'action de la chaleur sera étudiée plus loin (voir page 73); elle donne des éthers azinesucciniques.

ÉTHERS DE L'ACIDE DIAZOSUCCINAMIQUE

Quand on met en contact les éthers diazosucciniques avec l'ammoniaque aqueuse, au bout de quelques semaines le tout se prend en une masse cristallisée, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther (Curtius et Koch) (1). On obtient ainsi des éthers de l'acide succinamique :

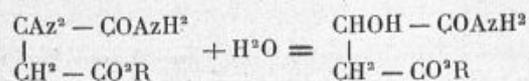


Seule la fonction éther reliée à CAz² est transformée en amide, l'autre n'est pas modifiée par AzH³.

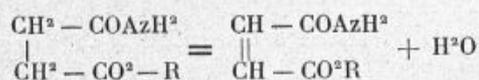
Les deux éthers méthylique et éthylique forment des cristaux volumineux jauné d'or. Le dérivé méthylique fond à 84°; le dérivé éthylique à 110°-112°. Ils possèdent les propriétés générales des diazoïques.

(1) *Berichte*, **18**, p. 1298.

L'eau agissant sur les éthers diazosuccinamiques donne les éthers de l'acide malamique avec dégagement d'azote :



mais en même temps il y a formation d'éther fumaramique aux dépens d'une partie de l'éther malamique :



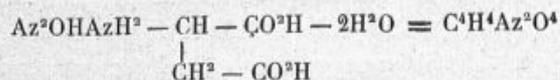
Cette réaction est effectuée par l'eau bouillante en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Les acides organiques donnent des éthers d'acides malamiques acylés (acétylmalamique, benzoylmalamique, etc.).

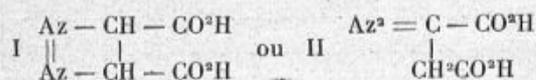
L'iode se substitue à Az² pour former des éthers de l'acide diiodosuccinamique dissymétrique AzH²CO — CI² — CH² — CO²R.

Constitution des dérivés diazosucciniques.

On peut envisager l'acide diazosuccinique comme résultant de la déshydratation de l'azotite de l'acide aspartique :



Cette séparation d'eau peut être faite soit aux dépens du premier terme seulement de l'azotite, soit aux dépens du premier et du deuxième terme, de sorte qu'on pourra formuler l'acide diazosuccinique :



Or les réactions de l'acide diazosuccinique, notamment l'action de l'iode qui donne des dérivés de l'acide succinique diiodé contenant

le groupement — Cl^2 — montrent que les deux atomes d'azote sont fixés sur un seul C et que par conséquent la formule II est seule exacte.

De même la réduction de l'acide I devrait donner un acide diamino-succinique et non l'acide aspartique ; or nous avons vu que le diazosuccinate d'éthyle traité par les réducteurs était transformé en aspartate d'éthyle.

III. ÉTHER DIAZOXYACRYLIQUE

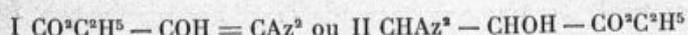
On sait que l'hydratation des substances albuminoïdes donne toute une série d'acides aminés. MM. Curtius et Büchner (1), espérant arriver à un procédé de séparation de ces acides, eurent l'idée de transformer le mélange des éthers de ces aminoacides en diazoïques, puis de séparer ces diazoïques par distillation fractionnée. Leurs recherches portèrent sur la gélatine. Dans ce but, ils mirent la gélatine en contact avec l'eau ; la masse épaisse résultant de ce traitement est délayée dans l'alcool absolu, puis traitée par un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à dissolution complète ; dans ces conditions, la gélatine donne un mélange de chlorhydrate d'éthers des aminoacides. L'alcool est distillé, puis le résidu dissous dans l'eau est diazoté par l'azotite de sodium, le produit de la réaction est agité avec de l'éther, et ce dissolvant évaporé laisse un liquide huileux brun foncé (150 grammes pour 400 de gélatine). Ce liquide est d'abord purifié par distillation dans la vapeur d'eau, puis fractionné dans le vide. Il passe presque complètement vers 110° - 112° sous la pression de 15 centimètres de mercure ; le produit, même après plusieurs rectifications, contient toujours des traces de chlore. Les analyses mènent à la formule empirique $\text{C}^5\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^3$.

C'est une huile jaune, à odeur faible, bouillant à 141° sous la pression ordinaire et possédant les propriétés générales des diazoïques. Par addition d'iode, puis d'ammoniaque, il se forme un corps iodé azoté de formule $\text{C}^3\text{H}^3\text{AzI}^2$; ce dérivé est très nettement cristallisé ; il n'est pas oxygéné, mais contient néanmoins un groupement AzH , car traité par les alcalis il donne AzH^3 .

(1) *Berichte*, **19**, p. 850.

MM. Curtius et Büchner le formulent $CI^2 = CH - AzH^2$, ce qui constitue un *diiodovinylamine*.

Le diazoïque peut être formulé soit $C^5H^6Az^2O^3$, soit $C^5H^8Az^2O^3$:



I représente l'éther d'un acide *diazooxyacrylique*, II un éther *diazolactique*; la formation de diiodovinylamine fait supposer que la formule I est plus vraisemblable.

Il résulte de recherches plus récentes de M. Büchner (1) que ce corps n'est probablement qu'un mélange de diazoacétate d'éthyle et de chloropropionate d'éthyle; en effet, traité par l'oxyde jaune de mercure, il donne le dérivé mercurique obtenu en partant du diazoacétate d'éthyle (voir page 43).

Troisième paragraphe.

PRODUITS DE CONDENSATION DES DÉRIVÉS DIAZOÏQUES AVEC EUX-MÊMES

Quand on place dans certaines conditions les éthers diazoïques (action de la chaleur, action des alcalis concentrés), ils donnent naissance à des produits de condensation, les uns formés avec élimination partielle de l'azote, les autres sans élimination de cet élément et qui sont par conséquent de véritables polymères.

Nous aurons donc deux classes de corps à étudier :

- 1° Produits de condensation avec élimination partielle d'azote;
- 2° Polymères des éthers des acides diazoïques, auxquels nous joindrons les polymères du diazométhane, car tous ces polymères se rattachent les uns aux autres d'une façon étroite, et leur étude ne peut être séparée.

Nous ferons remarquer que ces produits de condensation ne sont

(1) *Berichte*, **28**, p. 815.

plus des diazoïques véritables ; cependant il est bien difficile de les séparer des diazoïques gras auxquels on les réunit dans tous les ouvrages. Nous y ajouterons l'étude de quelques produits d'oxydation de ces polymères, l'acide bisazoxyacétique et le bisazoxy méthane.

Première subdivision.

DÉRIVÉS DE CONDENSATION AVEC ÉLIMINATION D'AZOTE

Nous traiterons dans cette première partie les produits obtenus dans l'action de la chaleur sur les éthers diazoacétiques et diazosucciniques.

L'action de la chaleur sur les éthers diazoacétiques donne, suivant les conditions, deux produits différents :

- 1° Éther de l'acide azinesuccinique symétrique ;
- 2° Éther d'un acide pyrazolinetricarbonique.

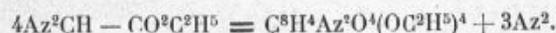
Dans le cas de l'éther diazosuccinique, on obtient un éther de l'acide azinesuccinique asymétrique ayant une grande analogie avec le dérivé I de l'éther diazoacétique, de sorte que nous traiterons d'abord ces deux acides azinesucciniques, découverts et étudiés par MM. Curtius et Jay (1).

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE DIAZOACÉTATE D'ÉTHYLE ET SUR LE DIAZOACÉTATE DE MÉTHYLE. ACIDE AZINESUCCINIQUE SYMÉTRIQUE

Quand on maintient les éthers diazoacétiques pendant un certain temps à une température de 10° inférieure aux températures d'ébullition, il se dégage de l'azote et, quand tout dégagement gazeux est

(1) *J. für prakt. Chemie* (2), **39**, p. 56.

fini, il reste des éthers d'un acide appelé par M. Curtius *acide azinesuccinique* :

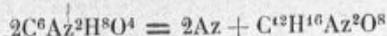


Les deux éthers constituent des liquides sirupeux inéristallissables.

Traités par l'eau de baryte ils sont saponifiés avec formation d'un sel ayant pour formule $\text{C}^8\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^8\text{Ba}^2$: l'acide est donc tétrabasique. Le sel de baryum en suspension dans l'acétone traité par la quantité théorique d'acide sulfurique donne l'acide libre, qui est précipité de ses solutions aqueuses par un mélange d'alcool et d'éther. Il est cristallisé en petites aiguilles blanches, fusibles avec décomposition à 245° . Nous verrons un peu plus loin quelle est la constitution de cet acide.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE DIAZOSUCCINATE DE MÉTHYLE
ACIDE AZINESUCCINIQUE ASYMÉTRIQUE

Quand on maintient le diazosuccinate de méthyle à 80° il perd une partie de l'azote et laisse un dérivé différent de l'éther diazosuccinique par un atome d'azote :



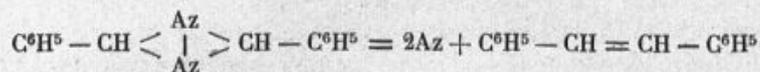
Quand il n'y a plus de dégagement gazeux on laisse refroidir, puis on traite par l'éther : il se précipite des aiguilles blanches, qui après purification fondent à 149° - 150° . Ce corps est un éther méthylique qui, saponifié par la baryte, donne un sel de baryum de formule $\text{C}^8\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^8\text{Ba}^2$, correspondant à un acide tétrabasique de formule $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^8$. Cet acide se prépare en traitant le sel de baryum en suspension dans l'acétone par la quantité calculée d'acide sulfurique ; il cristallise en aiguilles microscopiques extrêmement hygroscopiques.

C'est un isomère de l'acide obtenu en partant du diazoacétate d'éthyle. M. Curtius l'a désigné sous le nom d'*acide azinesuccinique asymétrique*.

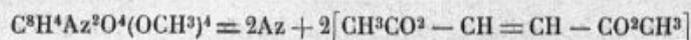
Voyons quelle est la constitution des ces acides.

Ils paraissent se rapprocher du groupe des *azines* de M. Curtius, c'est-à-dire des corps obtenus dans l'action des aldéhydes ou des acétones sur l'hydrazine $H^2Az - AzH^2$.

C'est ainsi que la benzalazine distillée est décomposée en azote et stilbène :

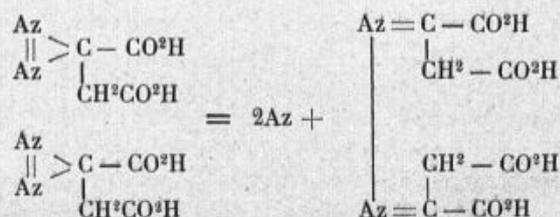


de même le dérivé provenant du diazoacétate de méthyle est décomposé avec formation d'azote et de *fumarate de méthyle* :

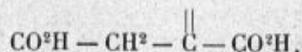


L'acide provenant du diazosuccinate de méthyle dans les mêmes conditions donne un éther qui n'a pu être identifié, mais qui est vraisemblablement le maléate de méthyle ; les deux acides paraissent donc renfermer le groupement $-Az - Az -$; cependant, traités par les acides dilués à ébullition, ils ne donnent pas d'hydrazine.

M. Curtius représente l'action de la chaleur sur l'acide diazosuccinique par le schéma suivant :



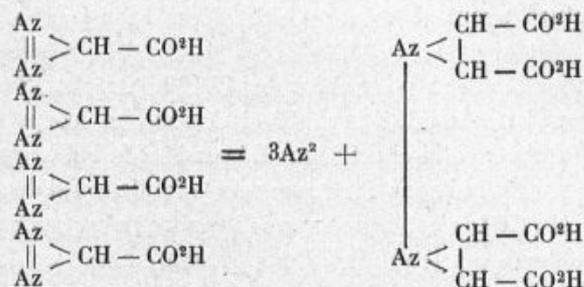
Le produit obtenu est considéré comme étant un dérivé de l'hydrazine $H^2Az - AzH^2$, dans laquelle les deux groupements H^2 sont remplacés par les deux résidus bivalents succiniques :



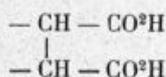
Il a été désigné sous le nom d'acide azinesuccinique asymétrique par opposition à son isomère, de structure plus symétrique.

Pour l'isomère qui est formé aux dépens de 4 molécules d'acide

diazoacétique, M. Curtius admet le mode de formation et la structure suivante :



dans lequel les 2 H² de l'hydrazine sont remplacés par deux groupements :



distribués d'une façon symétrique sur l'azote de l'hydrazine; d'où le nom d'acide azinesuccinique symétrique qui lui a été donné.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE DIAZOACÉTATE D'ÉTHYLE
FORMATION D'UN DÉRIVÉ DE LA PYRAZOLINE

MM. Büchner et von der Heide (1), en se plaçant dans des conditions spéciales, ont obtenu dans l'action de la chaleur sur le diazoacétate d'éthyle un produit tout différent des précédents.

100 gr. d'éther diazoacétique sont chauffés au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec 30 gr. d'éther diméthylacrylique, ce dernier n'intervenant pas dans la réaction; au bout de ce temps, on distille le tout dans un courant de vapeur d'eau de façon à enlever l'éther diméthylacrylique et l'éther diazoacétique qui n'ont pas réagi et on chauffe de nouveau le mélange de ces deux éthers; après plusieurs traitements analogues, le résidu se prend en une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

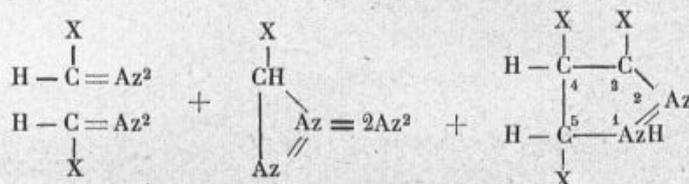
La présence de l'éther diméthylacrylique n'est nullement néces-

(1) *Berichte*, 34, p. 345.

saire, car on a pu obtenir le dérivé de condensation en maintenant longtemps l'éther diazoacétique au bain-marie en présence d'un carbure saturé ayant le même point d'ébullition (149°-150°) que l'éther.

Le dérivé obtenu a pour formule $C^{12}H^{18}O^6Az^2$; oxydé par le brome en milieu alcalin, il perd H^2 et donne un corps de formule $C^{12}H^{16}O^6Az^2$: celui-ci est saponifié par l'acide sulfurique dilué et donne un acide qui sous l'influence de la chaleur est décomposé en pyrazol et $3CO^2$; c'est donc un *acide pyrazoltricarbonique*.

Il résulte de là que le produit de condensation est un éther triéthylrique d'un *acide 3-4-5-pyrazolinetricarbonique*, on peut représenter sa formation par le schéma :



Deuxième subdivision.

POLYMÈRES DES DÉRIVÉS DIAZOÏQUES

Quand on maintient au bain-marie le diazoacétate d'éthyle en présence d'une solution concentrée de soude, il y a formation d'un polymère de l'acide diazoacétique découvert par MM. Curtius et Lang (1), polymère qu'ils désignèrent sous le nom d'acide triazoacétique. M. Curtius, en effet, avait cru devoir considérer ce corps comme résultant de la soudure de 3 molécules d'acide diazoacétique et il partait de cette hypothèse pour établir la formule de constitution.

Plus récemment, MM. Hantzsch et Silberrad (2) ont repris l'étude

(1) *J. für prakt. Chemie* (2), **38**, p. 531.

(2) *Berichte*, **33**, p. 58-89.

des corps de cette série dans un travail très important. Ils ont démontré que les idées de M. Curtius sur l'acide triazoacétique et sur plusieurs dérivés de ce corps devaient être abandonnées ; le produit obtenu dans l'action de la soude concentrée sur l'éther diazoacétique est en réalité formé par la condensation de 2 molécules d'acide diazoacétique ; suivant les conditions, il se forme soit un acide bisdiazacétique, soit un isomère ; de même, les produits que M. Curtius formulait $(\text{CH}^2\text{Az}^2)^3$ sont représentés par $(\text{CH}^2\text{Az}^2)^2$ et doivent être appelés bisdiazométhane et bisisodiazométhane.

L'étude des corps de cette série étant particulièrement délicate, nous exposerons d'abord la partie théorique telle qu'elle résulte des recherches de M. Hantzsch, puis nous examinerons chaque corps en particulier.

Nous laisserons de côté les hypothèses émises par M. Curtius au point de vue de la constitution de ces corps. Nous ferons toutefois remarquer que cela n'enlève rien à la haute valeur des travaux de M. Curtius, et nous ne devons pas oublier que la découverte de l'acide triazoacétique a eu comme conséquence celle de l'hydrazine et de l'acide azothydrique.

Partie théorique.

Quand on traite à la température du bain-marie le diazoacétate d'éthyle par les alcalis concentrés, l'éther est d'abord saponifié, puis, d'après M. Curtius, 3 molécules d'acide diazoacétique s'unissent pour former un acide triazoacétique qui est naturellement transformé en sel de sodium

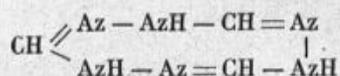


L'acide diazoacétique dans certaines conditions (chaleur, action des alcalis à chaud) perd 3CO^2 et donne trois corps isomères de formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^6$:



Tels sont sommairement exposés les résultats de M. Curtius. M. Hantzsch, dans le but d'expliquer ces cas d'isomérisie par des considérations stéréochimiques, reprit l'étude des corps de cette série et arriva à des conclusions inattendues.

En effet, deux des composés de formule $C^3H^6Az^6$ ont en réalité comme formule $C^2H^4Az^4$; cette composition a été déterminée, d'une part en partant de la composition des sels d'un de ces polymères (M. Curtius admettait pour la formule d'un chlorhydrate $2C^3H^6Az^6, 3HCl$, qu'on doit formuler $C^2H^4Az^4HCl$, d'après M. Hantzsch), d'autre part au moyen de déterminations cryoscopiques. Cet isomère, qui avait été désigné primitivement sous le nom de *triméthinetriazimide* et auquel on avait attribué la formule :



est en réalité $C^2H^4Az^4$. Il en est de même pour un second isomère de M. Curtius.

Ces corps résultant de la décomposition de l'acide triazoacétique, il est à présumer que celui-ci est en réalité un acide bisdiazocétique $C^2H^2Az^4 - (COOH)^2$.

M. Curtius avait été amené à la formule de l'acide triazoacétique d'abord par des déterminations cryoscopiques de poids moléculaires, ensuite par ce fait que l'acide triazoacétique chauffé avec la potasse donne un acide *dicarbonique* de formule $C^3H^4Az^6 (COOH)^2$, dont l'existence est facilement expliquée par la relation :



En réalité, cet acide dicarbonique a pour formule $C^6H^8Az^{12} - (COOH)^4$ et sa structure, d'après M. Hantzsch, est très complexe. D'après ce qui précède, nous avons à examiner la constitution de trois groupes de corps différents :

- 1° Polymères du diazométhane CH^2Az^2 ;
- 2° Polymères de l'acide diazoacétique $Az^2HC - CO^2H$
- 3° Acide dicarbonique de M. Curtius.

POLYMÈRES DU DIAZOMÉTHANE

M. Curtius décrit trois de ces polymères.

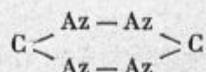
A. 1° *Triméthinetriazimide* $C^3H^6Az^3$ — PF: 78°, obtenu dans l'action de la chaleur sur l'acide triazoacétique;

B. 2° Un corps neutre de même formule préparé dans l'action des alcalis sur l'acide triazoacétique ou de la chaleur sur l'acide dicarbonique;

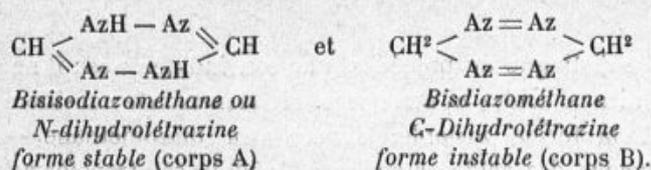
C. 3° Un corps basique de formule probable $C^3H^6Az^6$, volatil dans la vapeur d'eau, obtenu dans l'action des alcalis sur l'acide triazoacétique. Nous verrons plus loin que ce troisième isomère n'est qu'un mélange et qu'il doit être rayé de la littérature chimique.

Les deux premiers isomères ont en réalité pour formule $C^2H^4Az^4$ (M. Hantzsch); cette formule est démontrée par des déterminations cryoscopiques, l'étude des dérivés et la synthèse.

Leurs propriétés sont très semblables et on doit en conclure qu'ils possèdent le même noyau :



M. Hantzsch leur donne les deux formules suivantes :

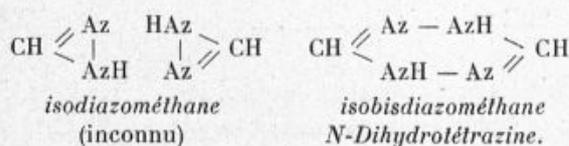


Voyons sur quelles considérations sont fondées ces formules.

BISISODIAZOMÉTHANE. N-DIHYDROTÉTRAZINE (TRIMÉTHINTRIAZIMIDE DE CURTIUS)

Ce corps est une base faible donnant avec les acides des sels bien caractérisés de formule $C^2H^4Az^4 - A$ ou $C^2H^4Az^4 - 2A$.

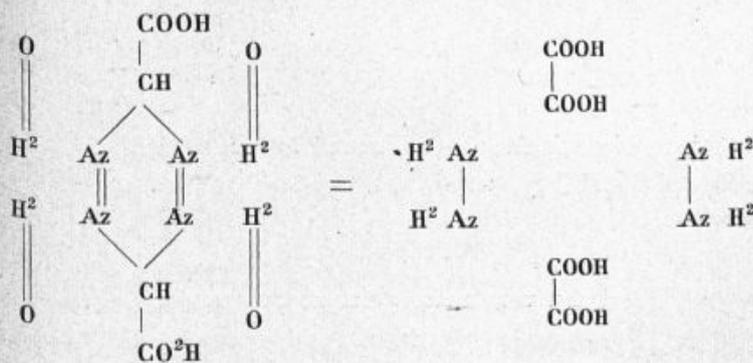
Il donne avec le chlorure acétique un dérivé acétylé; avec l'acide nitreux, un dérivé nitrosé, ce qui montre l'existence de groupements



A chaque dihydratétrazine correspond un acide dicarbonique par substitution de deux groupements COOH à deux des atomes d'hydrogène reliés au carbone.

ACIDE DIHYDROTÉTRAZINEDICARBONIQUE

L'acide initial (triazooacétique de Curtius) obtenu dans l'action des alcalis sur l'éther diazoacétique possède vraisemblablement le même groupement $\begin{array}{c} \text{Az} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$ — que cet acide; il correspond donc au bisdiazométhane et doit être désigné sous le nom d'acide bisdiazométhanedicarbonique ou acide bisdiazooacétique. Cet acide, ainsi que l'ont montré MM. Curtius et Jay, chauffé avec les acides minéraux étendus, est décomposé en *hydrazine* et *acide oxalique*, réaction qui peut s'écrire :



Traité par les alcalis concentrés à ébullition; il est finalement
 COUSIN. 6

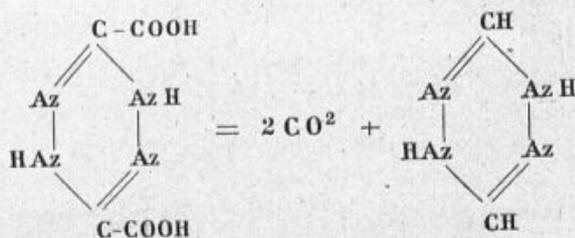
décomposé en 2CO^2 et bisdiazométhane, ce qui établit sa constitution.

Il semblerait d'après cela que l'action de la chaleur dût le décomposer en CO^2 et bisdiazométhane; cependant M. Curtius, dans cette réaction, a isolé la triméthinetriazimide, c'est-à-dire l'isobisdiazométhane. Cela tient, d'après M. Hantzsch, à ce que le bisdiazométhane, forme instable, est transformé par la chaleur en son isomère l'isobisdiazométhane qui est la forme stable de $(\text{CH}^2\text{Az}^2)^2$.

L'acide bisdiazooacétique lui-même est une forme instable de $(\text{Az}^2\text{CH} - \text{COOH})^2$, car M. Hantzsch a pu le transformer par l'action des alcalis en *acide isobisdiazooacétique*.

2° ACIDE N-DIHYDROTÉTRAZINECARBONIQUE

Cet acide isomère diffère complètement par ses propriétés de l'acide bisdiazooacétique; c'est ainsi que l'action de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ne le décompose plus en hydrazine et acide oxalique, mais bien en CO^2 et *N-dihydotétrazine* d'après l'équation :



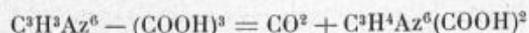
C'est donc bien l'*acide isobisdiazométhanedicarbonique*. Il est beaucoup plus stable que son isomère et fond vers 287° en se décomposant.

3° ACIDE TRIBISDIAZOMÉTHANEDICARBONIQUE

ACIDE DICARBONIQUE DE CURTIUS $\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^6\text{O}^4$.

Il a été obtenu une seule fois par MM. Curtius et Lang dans

l'action ménagée des alcalis sur l'acide triazoacétique ; la réaction peut être formulée :

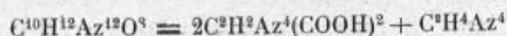


Depuis, MM. Hantzsch et Silberrad ont régularisé les conditions de sa formation et ils l'ont retiré en même temps que l'acide N-dihydro-tétrazinedicarbonique des produits de l'action des alcalis sur l'acide bisdiazocétique.

Il est difficile de déterminer son poids moléculaire par la cryoscopie, car il est très peu soluble ; de l'étude des sels et de plusieurs dérivés, M. Hantzsch conclut que cet acide possède une formule double de celle admise par M. Curtius, de sorte qu'on doit l'écrire $C^{10}H^{12}Az^{12}O^8$. C'est un acide tétracarbonique, et sous l'influence de la chaleur il est décomposé en CO^2 et bisdiazométhane :

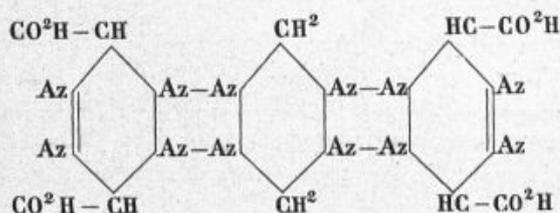


On peut le considérer comme dérivant très simplement de l'acide bisdiazocétique par la condensation de 2 molécules de cet acide avec 1 molécule de bisdiazométhane :

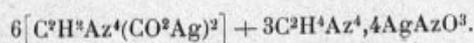


On doit donc le désigner sous le nom *d'acide trisbisdiazométhane-tétracarbonique*.

M. Hantzsch le représente par la formule développée :



Cette formule s'accorde avec la formule d'un dérivé argentique très compliqué $C^{30}H^{24}Az^{40}O^{36}Ag^{16}$, qui, d'après M. Hantzsch, peut être mise sous la forme :



Le corps $3C^2H^4Az^4,4AgAzO^3$ est identique avec une combinaison argentique du bisdiazométhane, de sorte que ce dérivé argentique serait le *trisbisdiazométhanetétracarbonate d'argent* combiné avec $4AgAzO^3$.

Passons maintenant à la description particulière de chacun de ces dérivés.

Partie expérimentale.

ACIDE BISDIAZOACÉTIQUE (TRIAZOACÉTIQUE DE CURTIUS)

Cet acide a été découvert par M. Curtius (1) dans l'action des alcalis concentrés sur les éthers diazoacétiques.

Préparation. — Dans un ballon d'un litre chauffé au bain-marie, on introduit 120 gr. d'eau dans laquelle on fait dissoudre 80 gr. de soude caustique, puis on ajoute par petites portions 50 grammes de diazoacétate d'éthyle; bientôt il se fait une réaction vive et il se dépose un sel jaune, la réaction se poursuit alors d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer plus longtemps; il ne se dégage que très peu d'azote pendant le cours de l'opération.

Après refroidissement on ajoute de l'alcool à 95° et on agite, ce qui transforme le contenu du ballon en une masse cristalline qui est essorée, lavée à l'alcool, puis à l'éther.

On obtient ainsi le sel de sodium de l'acide bisdiazocétique. Pour obtenir l'acide libre, on prend 100 grammes de sel de sodium, qui sont traités par un mélange froid de 450 grammes d'eau et 200 grammes d'acide sulfurique; on agite et on laisse en contact pendant 12 heures: l'acide séparé est lavé plusieurs fois à l'eau froide et séché sur les assiettes.

On obtient dans ces conditions un hydrate ayant pour formule $C^2H^2Az^4(COOH)^2 + 2H^2O$ (Hantzsch), auquel M. Curtius avait naturellement donné la formule $(Az^2CH.COOH)^3 + 3HO^2$; cet hydrate constitue une masse brillante jaune orangé, formée de lamelles ou

(1) *J. für prakt. Chemie*, **38**, p. 531 (2^e série).

tables cristallines. Un autre hydrate a été obtenu par M. Curtius dans des conditions différentes : on dissout le sel de sodium pur dans l'eau bouillante et on ajoute à chaud un léger excès d'acide sulfurique étendu ; il se dépose par le refroidissement des lamelles cristallines jaunes, brillantes, ayant pour formule $(\text{Az}^2\text{CH} - \text{COOH})^2 + \text{H}^2\text{O}$ (Hantzsch), $(\text{Az}^2\text{CH} - \text{COOH})^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ (Curtius).

En partant des sels on obtient donc toujours l'acide hydraté : un refroidissement lent à la température ordinaire donne l'hydrate à 1 molécule d'eau ; si, au contraire, on refroidit à la température de la glace fondante, il se forme l'hydrate à 2 molécules d'eau.

M. Hantzsch a pu préparer l'acide anhydre de la façon suivante : il fait bouillir les hydrates avec l'alcool absolu jusqu'à ce que le dégagement de CO^2 provenant d'une décomposition partielle ait pris fin ; une partie de l'acide bisdiazocétique est décomposée en CO^2 et dihydrotétrazine, mais une autre portion de l'hydrate a perdu son eau de cristallisation, et l'acide anhydre se dépose par le refroidissement, sous forme d'une poudre jaune pâle insoluble et de formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^4(\text{COOH})^2$.

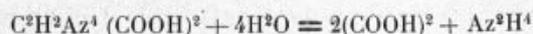
Tandis que les hydrates fondent à peu près à la même température (149° - 152°), l'acide anhydre fond à 180° et se décompose en même temps ; il se dissout dans les alcalis, et les acides précipitent suivant la température l'hydrate à 1 ou à 2 éq.

Voyons tout d'abord quelle est la composition de cet acide. M. Curtius l'envisageait comme résultant de la soudure de 3 molécules d'acide diazoacétique ; il s'appuyait pour cela sur des déterminations de poids moléculaires cryoscopiques, déterminations qui ont été reprises par M. Hantzsch (1). L'acide libre étant trop peu soluble, M. Hantzsch a étudié au point de vue cryoscopique l'éther éthylique obtenu par M. Curtius dans l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent.

Le poids moléculaire pris au moyen du benzène donne des chiffres voisins de 228, correspondant au poids moléculaire d'un bisdiazocétate d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^4(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$, tandis que la formule du triazoacétate d'éthyle donne un poids moléculaire égal à 342. La décomposition par la chaleur en CO^2 et dihydrotétrazine $\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^4$

(1) *Berichte*, **33**, p. 70.

qui rend compte de la formation d'hydrazine et d'acide oxalique par la fixation de 4 H² sur l'azote et 3 O² sur les groupements CH. D'après M. Hantzsch, cette réaction doit être ainsi formulée :



Sels de l'acide bisdiazocétique. — M. Curtius décrit plusieurs sels ; le sel de potassium est obtenu dans l'action de la potasse en solution aqueuse concentrée sur l'éther diazoacétique et purifié par cristallisation dans l'eau chaude.

Il se présente sous forme de prismes orangés ou de petites aiguilles fines jaune citron solubles dans l'eau, insolubles dans les autres dissolvants ; il est anhydre. Le sel de sodium cristallise plus difficilement ; le sel d'ammonium ressemble au sel de potassium.

Le sel d'argent est obtenu par précipitation ; c'est une poudre aune faisant explosion par la chaleur. Le sel de cuivre constitue un précipité vert foncé peu soluble.

Ethers. — Ils ont été obtenus dans l'action des iodures alkylés sur le sel d'argent en présence de benzène ou d'un excès d'iode. L'éther éthylique est formé de beaux cristaux roses ; il fond à 110° (Curtius), 113°,5 (Hantzsch) et distille à 270°, mais en se décomposant.

L'éther méthylique constitue de petites tables rouge vif, fusibles à 167°-168° ; il est plus soluble dans l'eau que le dérivé éthylé. Ces éthers sont plus stables que l'acide ; ils ne sont pas attaqués par la vapeur d'eau et distillent sans décomposition sous pression réduite ; les acides minéraux les décomposent difficilement et les alcalis les saponifient.

Action des alcalis sur l'acide bisdiazocétique.

L'étude de l'action des alcalis a été faite d'abord par M. Curtius, puis par M. Hantzsch.

M. Curtius obtint dans cette réaction un isomère du corps obtenu dans l'action de la chaleur sur l'acide triazoacétique, de sorte qu'il représentait cette réaction par la formule :



Une seule fois en faisant bouillir le triazoacétate de potassium avec la lessive de potasse concentrée, ils purent réaliser une séparation partielle de CO_2 et obtenir un acide bibasique intermédiaire.

Cet *acide dicarbonique* est incolore, difficilement soluble dans l'eau ; il fond vers 170° , et une température un peu supérieure le décompose en CO_2 et $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^6$.

Cette étude a été reprise par M. Hantzsch, qui a complètement élucidé cette réaction et montré qu'il se formait :

1° Un acide isomère de l'acide bisdiazocétique qui a reçu le nom d'*acide N-hydrázotétrazinecarbonique* ;

2° Cet acide se forme en même temps que l'acide dicarbonique de Curtius ; d'après M. Hantzsch, ce dernier doit être désigné sous le nom d'*acide trisbisdiazométhane dicarbonique*, nous avons vu (page 83) quelle était sa constitution ;

3° Le corps formulé par M. Curtius $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^6$ qui, d'après M. Hantzsch, est l'*isobisdiazométhane* $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^4$.

Les deux acides étant obtenus dans la même réaction, nous décrirons simultanément leur préparation.

100 gr. d'éther diazoacétique sont traités par une solution de 160 gr. de potasse caustique dans 100 gr. d'eau.

La masse épaisse ainsi obtenue est étendue d'un peu d'eau, puis chauffée dans un ballon ouvert jusqu'à ce que l'alcool provenant de la saponification de l'éther soit évaporé. Le tout, par le refroidissement, donne un liquide épais auquel on ajoute de l'alcool ; on agite, on laisse déposer le liquide, puis on recommence les traitements à l'alcool jusqu'à ce que le volume du liquide paraisse constant.

On ajoute alors à ce liquide un quart de son volume d'alcool et une quantité d'eau suffisante pour dissoudre ; le sel de potassium de l'acide hydrázotétrazinecarbonique cristallise par le refroidissement ; on le purifie par plusieurs cristallisations ; ce sel de potassium est en prismes courts, épais, ou en aiguilles incolores.

Les eaux mères contiennent le sel de l'acide trisbisdiazométhane-tétracarbonique.

ACIDE N-DIHYDROTÉTRAZINEDICARBONIQUE

On sature par l'acide sulfurique étendu le sel de potassium en solution dans l'eau : il se dépose de longues aiguilles incolores, très peu solubles, fondant à 287°.

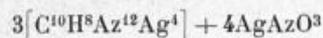
La composition a été déterminée surtout par l'analyse du sel de potassium, qui a pour formule $C^2H^2Az^4(COOK)^2$.

Le *sel d'argent* est insoluble; il ne se colore pas en rose par l'acide nitrique, contrairement au sel d'argent de l'acide bisdiazocétique. Traité à ébullition par l'acide chlorhydrique étendu, il est décomposé en CO^2 et chlorhydrate de N-dihydrotétrazine.

ACIDE TRISBISDIAZOMÉTHANETÉTRACARBONIQUE

Les eaux mères de la préparation du sel de potassium de l'acide précédent sont transformées de suite en acide par un traitement à l'acide sulfurique étendu à 90°; on obtient un précipité blanc qui est purifié par cristallisations dans l'eau chaude.

Propriétés. — Longues aiguilles incolores fondant à 183° avec formation de bisdiazométhane. Très peu soluble dans les dissolvants à froid, plus soluble à chaud. La solution de l'acide traitée par le nitrate d'argent donne un précipité blanc ayant pour formule :



et dont la constitution a été indiquée (voir page 83).

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ÉTHÉR BISDIAZOACÉTIQUE ET DIAZOACÉTIQUE. — POLYMÈRES DU DIAZOACÉTAMIDE

L'action de l'ammoniaque sur les éthers de l'acide bisdiazocétique donne un corps *polymère du diazoacétamide* : le même polymère peut être préparé en partant des éthers de l'acide diazoacétique. Enfin, dans d'autres conditions, on a pu isoler dans l'action

de l'ammoniaque sur l'éther diazoacétique un second polymère, le *pseudodiazoacétamide* ou *triazimidoacétamide*. L'étude de ces corps est due à MM. Curtius et Lang (1).

BISDIAZOACÉTAMIDE. — TRIAZOACÉTAMIDE DE M. CURTIUS

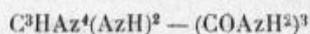
Préparation. — Dans une solution alcoolique d'éther bisdiazocétique on verse une solution alcoolique d'ammoniaque, l'amide se sépare bientôt sous forme d'une poudre jaune pâle.

Le même corps se forme également dans l'action d'une solution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther diazoacétique, très lentement à froid, plus rapidement à chaud.

Propriétés. — Lamelles insolubles dans l'eau et les divers dissolvants, infusibles à 300°. Cet amide possède une couleur jaune d'or; chauffé avec les alcalis, il est transformé en sel de l'acide bisdiazocétique.

M. Curtius lui donnait la formule $C^3H^3Az^6(COAzH^2)^3$, qui doit être transformée en $C^3H^2Az^4(COAzH^2)^2$.

PSEUDODIAZOACÉTAMIDE. — TRIAZIMIDOACÉTAMIDE



Ce corps, de propriétés tout à fait particulières, a été obtenu par M. Curtius dans l'action d'une solution concentrée d'ammoniaque agissant sur l'éther diazoacétique à très basse température. Il se dépose un sel ammoniacal qui, traité par l'acide acétique, donne une poudre cristalline jaune qui est le pseudodiazoacétamide. Ce corps, qui a la même composition centésimale que le précédent, possède des propriétés toutes différentes. Il se décompose avec explosion à 132-133°; il est peu soluble dans l'eau froide et les acides étendus, qui le décomposent à ébullition avec dégagement d'azote et formation d'hydrazine.

Il est pour ainsi dire insoluble dans les dissolvants neutres. Le triazimidoacétamide rougit le papier de tournesol et se dissout dans les alcalis en formant des sels: c'est un acide bibasique. Ces pro-

(1) *J. für prakt. Chemie* (2), **38**, p. 542.

propriétés acides sont dues à la présence de deux groupements iminés AzH.

Le sel d'ammonium $C^3HAz^4(Az - AzH^4)^2(COAzH^2)^3$ est en petites tables rectangulaires.

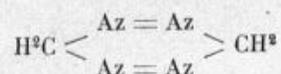
Le sel d'argent $C^3HAz^4(Az - Ag)^2(COAzH^2)^3 + 1,5H^2O$ est un précipité jaune volumineux.

POLYMÈRES DU DIAZOMÉTHANE

On connaît actuellement deux polymères du diazométhane, le bisdiazométhane et l'isobisdiazométhane : ces deux corps ont tous deux pour formule $C^2H^4Az^4$. M. Curtius, qui a découvert ces deux polymères, en a décrit un troisième, auquel il avait donné pour formule $C^3H^6Az^6$, ainsi du reste qu'aux deux dérivés signalés ci-dessus.

D'après M. Curtius, il existerait donc trois isomères de formule $C^3H^6Az^6$; il résulte des travaux de M. Hantzsch que ce troisième isomère n'est qu'un mélange.

BISDIAZOMÉTHANE. C-DIHYDROTÉTRAZINE



Il a été découvert par MM. Curtius et Lang (1) dans l'action des alcalis concentrés sur l'acide triazoacétique.

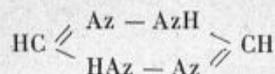
Quand on maintient quelque temps l'acide trisdiazométhane-tétracarbone de M. Hantzsch (acide dicarbonique de M. Curtius) à la température de fusion, il est décomposé en CO^2 et en un corps neutre auquel M. Curtius attribuait la formule $C^3H^6Az^6$, mais qui, d'après les recherches de M. Hantzsch, n'est autre que le bisdiazométhane $C^2H^4Az^4$. On le purifie par dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther et on fait cristalliser (1).

Propriétés. — Cristaux brillants fusibles à 145° (Curtius), 149° et

(1) *J. für prakt. Chemie* (2), **38**, p. 554.

même 154° (cristaux sublimés, Hantzsch). Réaction neutre ; l'acide chlorhydrique alcoolique le transforme en son isomère, l'isobisdiazométhane ; il représente donc une forme peu stable. La cryoscopie a donné à M. Hantzsch des nombres voisins de 84, soit C³H⁴Az⁴ et non 126, C³H⁶Az⁶.

ISOBISDIAZOMÉTHANE. N-DIHYDROTÉTRAZINE



Ce corps, découvert par MM. Curtius et Lang, a été préparé dans l'action de la chaleur sur l'acide triazoacétique et désigné sous le nom de triméthinetriazimide.

La réaction, d'après ces auteurs, devait être formulée :



MM. Hantzsch et Silberrad (1) ont repris l'étude de ce corps ; après avoir fixé les conditions dans lesquelles il se formait, ils ont prouvé que ce corps n'était autre que la N-dihydrotétrazine, qui du reste a été obtenue par MM. Ruhemann et Stapleton (2) par un procédé tout différent.

Préparation. — 1° Quand on maintient en contact pendant quelques semaines une solution alcoolique d'acide chlorhydrique en présence de bisdiazométhane, celui-ci est transformé en son isomère l'isobisdiazométhane ou N-dihydrotétrazine ; le bisdiazométhane peut donc être envisagé comme étant une forme instable de l'isobisdiazométhane.

2° L'acide N-hydrotétrazinecarbonique (voir page 89) traité par l'acide chlorhydrique et décomposé en CO² et N-dihydrotétrazine ;

3° L'action de la chaleur sur l'acide bisdiazométhanedicarbonique devrait normalement mener au bisdiazométhane, mais celui-ci est isomérisé pendant la réaction et transformé en sa forme stable, l'isobisdiazométhane (triméthinetriazimide de Curtius).

(1) *Berichte*, **33**, p. 60.

(2) *Journal of the chem. Soc. of London*, **75**, p. 1132.

MM. Hantzsch et Silberrad l'obtiennent de la façon suivante :

On chauffe à la température du bain-marie 1 partie d'acide et 15 parties d'alcool absolu ; on a :



CO^2 se dégage et la dihydrotétrazine reste en solution ; on la purifie par cristallisation dans la ligroïne.

L'addition de petites quantités de cinnamate d'éthyle élève le rendement et empêche la formation d'impuretés : l'éther ne prend aucune part à la réaction et peut être facilement éliminé.

4° MM. Ruhemann et Stapleton ont obtenu la *N*-dihydrotétrazine en chauffant 3 heures au bain d'huile à 150°-210° la *monoformylhydrazine* :

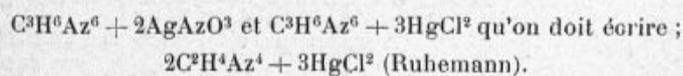


Propriétés.— Il résulte tout d'abord des déterminations cryoscopiques et de l'étude des propriétés que le corps préparé par les divers procédés indiqués a pour formule $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^4$ et non $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^6$.

Il se présente sous forme d'une masse cristalline, incolore, formée de longues aiguilles, très hygroscopique, soluble dans l'eau, l'alcool absolu chaud, peu soluble dans l'éther. Le point de fusion est 78° (Curtius), 82°-83° (Ruhemann et Stapleton).

Il possède des propriétés basiques très marquées ; le chlorhydrate $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^4\text{HCl}$ est en feuillets cristallins, incolores ; M. Hantzsch a obtenu également un chloroplatinate, un bromhydrate, un iodhydrate, etc.

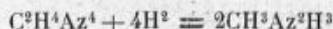
Il forme également avec le nitrate d'argent et le bichlorure de mercure des combinaisons que M. Curtius, conformément à la formule admise par lui, formulait :



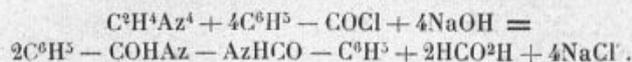
La *N*-dihydrotétrazine traitée par le chlorure acétique donne un dérivé monoacétylé.

Dans l'action des réducteurs (étain et acide chlorhydrique), il se

forme des sels ammoniacaux; avec le zinc et l'acide acétique, on obtient la méthylhydrazine :



le chlorure de benzoyle et la soude donnent l'acide formique et la dibenzoylhydrazine symétrique :



La N-dihydrotétrazine résiste à l'action des oxydants ou dans certains cas est détruite complètement : sa solution aqueuse traitée à 0° par un courant d'acide azoteux est transformée en un corps de formule $C^2H^4Az^4O^3$ que MM. Hantzsch et Silberrad avaient appelé d'abord acide tétrazinique; mais ils purent identifier cet acide avec le *nitrate de 1-2-4-triazol*; en effet, ce nitrate, traité par HCl concentré, donne un chlorhydrate $C^2H^3Az^3HCl$ qui, traité par l'oxyde d'argent humide donne le *1-2-4-triazol*, identique à celui obtenu par MM. Freund et Meinecke en partant de la formylthiosemicarbazide. L'oxydation de la dihydrotétrazine réalise donc le passage d'un noyau hexagonal à un noyau pentagonal.

TROISIÈME ISOMÈRE DE M. CURTIUS

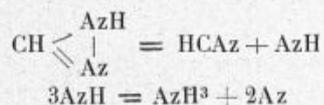


D'après M. Curtius, quand on traite à chaud l'acide triazoacétique par la soude, il y a séparation lente de CO^2 ; si alors on fait passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau, il distille avec l'eau un corps volatil de réaction alcaline dont l'odeur rappelle celle d'un mélange d'acide cyanhydrique et de cyanogène. Ce corps forme avec le nitrate d'argent et le sublimé des combinaisons métalliques. Le dérivé argentique a pour formule CAz^2Ag^2 mais n'est pas identique à un cyanamide argentique, dont il diffère par la couleur; la combinaison mercurique paraît avoir pour formule $C^3H^6Az^6 + HgCl^2$.

D'après MM. Hantzsch et Silberrad, en opérant comme l'indique M. Curtius, on obtient bien un corps possédant les propriétés indi-

quées ; mais la combinaison argentique est formée presque exclusivement de cyanure d'argent CAzAg ; en réalité, il passe à la distillation un mélange d'acide cyanhydrique, d'ammoniaque et d'acide formique (traces).

D'après M. Hantzsch, il se formerait dans cette réaction l'*isobisdiazométhane*, qui serait décomposé en 2 molécules d'*isodiazométhane*, et celui-ci, tout à fait instable, donnerait les produits de décomposition isolés :



ACIDE BISAZOXYACÉTIQUE BISAZOXYMÉTHANE

M. Curtius (1) le premier observa que l'acide triazoacétique se colorait peu à peu en rouge au contact de l'air ; il se forme dans ces conditions un dérivé de couleur rouge vif qu'on obtient plus facilement en employant comme oxydant les vapeurs nitreuses. L'acide triazoacétique donne une poudre cristalline rouge carmin à laquelle M. Curtius attribua la formule $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^6\text{O}^3(\text{COOH})^3$. L'étude de ce corps et de plusieurs dérivés a été faite plus récemment par MM. Hantzsch et Lehmann (2).

Quand on traite l'acide bisdiazocétique (triazocétique de Curtius) par les vapeurs nitreuses on a la réaction suivante :

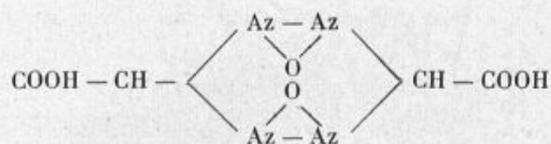


L'acide ainsi formé, qui diffère de l'acide bisdiazocétique par 2 O en plus, est en réalité bimoléculaire et non trimoléculaire. Il ne contient pas de fonction alcool et les réducteurs même les plus faibles lui enlèvent l'oxygène pour redonner l'acide bisdiazocétique.

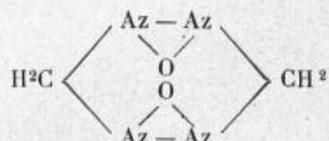
(1) *J. f. prakt. Chemie* (2), **38**, p. 557.

(2) *Berichte*, **33**, p. 3668.

M. Hantzsch admet que l'oxygène est fixé sur l'azote et lui donne la formule de constitution suivante :

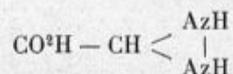


Cet acide, chauffé avec précaution, perd 2 CO² et donne le *bis-azoxy méthane*.

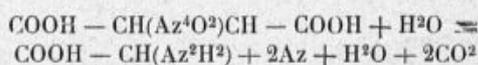


Celui-ci est peu stable, de réaction neutre et transformé par les réducteurs en *bisdiazométhane*.

L'eau agissant sur l'acide bisazoxyacétique donne l'*acide hydraziacétique*.



La réaction peut être formulée :



On peut admettre que dans cette réaction l'eau agit à la fois comme réducteur et comme oxydant, oxyde la moitié de l'acide en le détruisant et réduit par son hydrogène une autre partie de l'acide avec formation intermédiaire d'acide hydraziacétique.

Cet acide hydraziacétique se forme également dans la réduction de l'acide bisdiazocétique par l'amalgame de sodium en solution alcaline. L'éther éthylique de cet acide traité par l'oxyde jaune de mercure est transformé en éther diazoacétique, par perte de 2H.

ACIDE BISAZOXYACÉTIQUE

M. Hantzsch le prépare de la façon suivante : 20 grammes d'acide bisdiazooacétique sont traités par un courant d'hypoazotide (AzO^2) sec jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans l'eau complètement et en donnant une liqueur rouge. On doit éviter toute élévation de température pendant la réaction ; le produit obtenu est desséché dans le vide sur la chaux sodée.

Propriétés. — Poudre cristalline rouge vif se conservant quelque temps sans décomposition, détruite à 148° en donnant des vapeurs rouges de bisazoxy méthane. Elle a pour formule $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^6$. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, qu'elle colore en rouge, peu soluble dans les autres dissolvants.

D'autres oxydants, tels que le brome, le chlore, transforment également l'acide bisdiazooacétique, mais la préparation est moins simple.

La solution aqueuse est décolorée par l'hydrogène sulfuré ; il se dépose un mélange d'acide bisdiazooacétique et de soufre.

C'est un acide bibasique ; les solutions des sels acides sont peu stables et se décolorent au bout de peu de temps. Les solutions des sels neutres sont plus stables.

Le *sel de sodium* est obtenu en saturant à 0° l'acide par la soude ; il est cristallisé en petits feuillets rouges. Le *sel de baryum* est un précipité rouge peu soluble. Le *sel d'argent* est un précipité rouge violet qui se transforme au bout de peu de temps en une poudre verte ; il détone à 210° .

BISAZOXYMÉTHANE

Préparation. — La préparation de ce corps est très délicate et les rendements sont faibles. M. Hantzsch introduit dans une série de tubes à essais 1 partie d'acide bisazoxyacétique mélangé à 3 parties de sable sec et bien lavé, par portions de 1 gr. 5 à 2 grammes, puis il chauffe les tubes maintenus droits au bain de sable ; il se dégage bientôt des vapeurs rouges ; on bouche le tube avec du coton et on laisse la réaction marcher seule ; on recueille alors le bis-

COUSIN.

7

azoxyméthane, qui constitue de longues aiguilles rouges, sublimées à la partie supérieure du tube. La formule de ce corps $C^2H^1Az^2O^2$ a été déterminée par des analyses et la cryoscopie.

Propriétés. — Aiguilles rouges, fusibles à 75° , mais se sublimant à une température de 30° à 40° , solubles dans tous les dissolvants, qu'elles colorent en rouge. Ce corps s'altère facilement même à l'état sec et les cristaux deviennent bruns rapidement. Il ne se combine ni aux acides ni aux bases ; l'hydrogène sulfuré le transforme en bisdiazométhane (C.-dihydratétrazine).

CHAPITRE III

ISODIAZOÏQUES OU PSEUDODIAZOÏQUES DE LA SÉRIE GRASSE

On désigne sous le nom d'isodiazoïques ou mieux de pseudo-diazoïques des isomères des véritables diazoïques étudiés précédemment ; on suppose que ces corps contiennent le groupement $-AzH - Az =$

Ils ont été étudiés par MM. Hantzsch et Lehmann (1).

Le plus simple serait l'*isodiazométhane* :



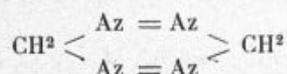
mais ce corps n'a pu être isolé.

Malgré ce nom d'isodiazoïques, on ne doit pas les rapprocher des isodiazoïques de la série aromatique qui ont une constitution toute différente.

Nous avons vu qu'il existait deux polymères du diazométhane :

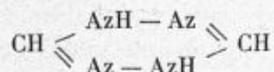
(1) *Berichte*, **34**, p. 2507.

1° Le bisdiazométhane ou dihydrotétrazine :



qui est un véritable polymère du diazométhane;

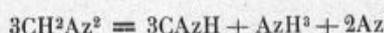
2° L'isobisdiazométhane ou N-dihydrotétrazine ayant pour formule :



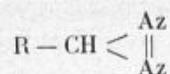
qui est un polymère de l'isodiazométhane.

L'existence de ces deux isomères, dont le plus stable est l'iso, a conduit MM. Hantzsch et Lehmann à la recherche des dérivés de ce groupe. En fait, ils n'ont pu obtenir que quelques corps se rattachant à l'éther isodiazoacétique.

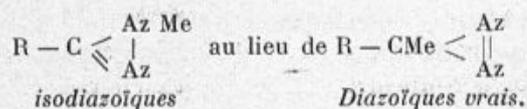
L'isodiazométhane, dans les conditions où il devrait exister, se dédouble immédiatement en acide cyanhydrique, ammoniac et azote :



Les auteurs ont donc essayé d'obtenir en partant de diazoïques de la forme



des dérivés métalliques qui, comme nous le verrons dans la suite, ont des propriétés particulières ; pour cette raison, M. Hantzsch les représente par une formule différente de celle admise pour les diazoïques et les rattache aux isodiazoïques ; il les représente par le schéma :



Les sels de potassium et de sodium de l'éther isodiazoacétique se forment dans des conditions toutes particulières.

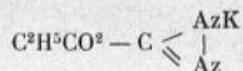


SEL DE POTASSIUM DE L'ISODIAZOACÉTATE D'ÉTHYLE

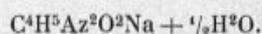
On dissout dans 2 molécules d'alcool, 1 molécule de potassium, puis on étend avec de l'éther qui dissout l'alcoolate. Dans la solution maintenue à 0° on fait couler peu à peu la quantité calculée d'éther diazoacétique en solution étherée.

Il se dépose bientôt de petits cristaux jaunes qu'on recueille à la trompe, lave à l'éther pur et dessèche sur des plaques poreuses. Il faut éviter autant que possible l'accès de l'air humide et on obtient ainsi une poudre fine cristalline, de couleur jaune, très hygroscopique.

La substance est extrêmement instable à l'état sec : la décomposition est souvent lente, quelquefois très rapide et même le sel peut s'enflammer spontanément avec dégagement de fumée et laisser comme résidu une matière légère, analogue aux serpents de Pharaon. Une goutte d'acide sulfurique concentré provoque de suite cette décomposition. Les analyses mènent à la formule $C^4H^5Az^2O^2K$, soit d'après M. Hantzsch :



Le sel de sodium s'obtient plus difficilement à cause de l'insolubilité de l'alcoolate dans l'éther. Il faut maintenir l'alcoolate de sodium en suspension dans l'éther froid et ajouter peu à peu la solution d'éther diazoacétique. C'est une poudre cristalline jaune, un peu plus stable que le sel de potassium. Il a pour formule :



ÉTHER ISODIAZOACÉTIQUE

Quand on précipite par un acide la solution aqueuse des sels alcalins, il se précipite une huile incolore très altérable, qui se transforme en une masse résineuse. Cette résine renferme très probablement, soit la N-dihydratétrazine, soit un dérivé de ce corps, car traitée par l'acide chlorhydrique chaud, elle donne une liqueur qui, filtrée et évaporée, laisse des cristaux de chlorhydrate de N-dihydratétrazine.

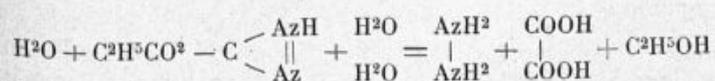
Propriétés des isodiazoïques. — Les sels d'isodiazo se distinguent des véritables diazo surtout par leur résistance plus marquée vis-à-vis des acides.

On a vu que le diazoacétate d'éthyle traité par les acides dilués et bouillants était décomposé avec dégagement d'azote et formation d'éther glycolique.

Les isodiazoïques, au contraire, possèdent une stabilité relativement grande vis-à-vis des acides ; pour les décomposer il faut évaporer le sel en présence d'acide chlorhydrique au bain-marie ; dans ce cas, la décomposition est complète ; il n'y a plus dégagement d'azote, mais formation d'hydrazine et d'acide oxalique.

Avec l'acide acétique la décomposition est très lente.

On a dans ces réactions :



Or, nous avons vu que M. Curtius avait isolé l'hydrazine dans l'action de l'acide sulfurique étendu et chaud sur l'acide bisdiazoacétique (triazooacétique) ; on peut donc supposer que cet acide subit d'abord une isomérisation en acide bisisodiazoacétique et que la formation d'hydrazine se fait seulement au dépens de ce dernier acide.

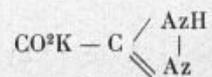
Il est à noter qu'il n'y a pas dégagement d'azote dans l'action des acides sur les isodiazoïques, différence essentielle avec les diazoïques.

Dans certaines conditions (ébullition avec une solution de carbonate de potassium), le diazoacétate d'éthyle peut donner de l'hydrazine ; il est donc vraisemblable qu'il y a d'abord formation d'isodiazoacétate.

Les sels alcalins de l'éther isodiazoacétique se dissolvent dans l'eau avec une coloration foncée en donnant des solutions alcalines. Ces solutions sont instables ; si on les précipite par l'alcool, il se forme un précipité rouge constitué par un mélange de carbonate, de bisdiazoacétate, d'isodiazoacétate et de bisazoxyacétate de potassium.

On peut supposer avec M. Hantzsch que le sel alcalin subit en

solution aqueuse une saponification autolytique avec formation d'un sel de formule :



mais le métal étant passé de Az sur CO², la cause de l'isomérisation disparaît, et la transformation en diazoacétate ordinaire est immédiate ; puis le diazoacétate instable est en partie décomposé, en partie polymérisé, avec formation de bisdiazocétate.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

DIAZOÏQUES VRAIS DE LA SÉRIE GRASSE

On ne connaît dans la série grasse qu'un petit nombre de composés bâtis sur le type des diazoïques aromatiques, c'est-à-dire de corps dans lesquels le groupement $\text{— Az} = \text{Az —}$ est relié d'une part à un résidu gras, d'autre part à un radical gras quelconque, carboné ou non, mais dans lequel la liaison avec Az n'est pas faite sur un atome de carbone.

Nous pouvons cependant signaler dans cette série :

- 1° Quelques sels de diazohydrates ou diazotates obtenus par MM. Hantzsch et Lehmann ;
- 2° Quelques nitrosoamines grasses qui peuvent être envisagées comme de véritables diazoïques ;
- 3° Un certain nombre de dérivés diazoaminés caractérisés par la présence d'un groupement $\text{— AzH — Az} = \text{Az —}$; ces corps ont été obtenus par M. Thiele et ses élèves ;
- 4° Le diazoéthanesulfonate de potassium obtenu par M. E. Fischer.

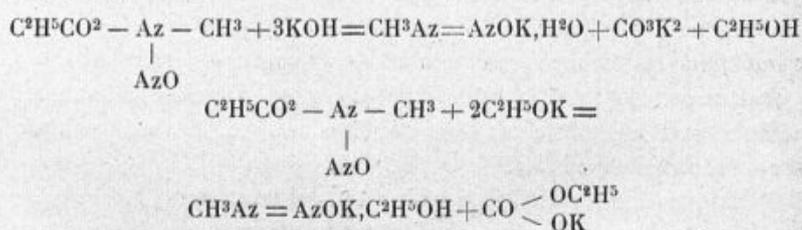
I. — DIAZOTATES.

On connaît dans la série aromatique un certain nombre de sels métalliques ayant pour formule générale $Ar - Az = AzOMe$, Ar étant radical aromatique, Me un métal monoatomique ; ces sels ont été désignés sous le nom de *diazotates*. Les hydrates correspondants $Ar - Az = Az - OH$ ne sont guère connus qu'en solution. MM. Hantzsch et Lehmann, en 1902 (1), préparèrent quelques dérivés analogues dans la série grasse. Ce sont des sels de l'hydrate de diazométhane $CH^3 - Az = AzOH$, hydrate qui n'a pu être isolé même en solution.

On a pu isoler le méthyldiazotate de potassium qui contient toujours de l'eau ou de l'alcool de cristallisation, puis un diazotate mixte, le benzyldiazotate de potassium $C^6H^5CH^2 - Az = AzOK$.

MÉTHYLDIAZOTATE DE POTASSIUM

Préparation. — On l'obtient dans l'action de la potasse ou de l'alcoolate de potassium concentré sur le nitrosométhyluréthane ; dans le premier cas, il se forme un hydrate ; dans le second, un alcoolate :



Dans une dissolution de potasse concentrée et maintenue à 0° on introduit peu à peu le nitrosométhyluréthane ; au bout de peu de temps, le méthyldiazotate se sépare en houppes cristallines, qu'on dessèche sur des plaques poreuses, puis sur la chaux sodée. Il ne peut être purifié par cristallisation, de sorte que les analyses donnent toujours un excès de potassium.

(1) *Berichte*, **35**, p. 897.

Sa formule brute est $\text{CH}^5\text{Az}^2\text{O}^2\text{K}$, soit $\text{CH}^3 - \text{Az} = \text{AzOK} + \text{H}^2\text{O}$. Au contact de l'air humide, le sel jaune devient blanc, il se dégage en même temps du diazométhane. Au contact de l'eau, il se décompose violemment en donnant du diazométhane; l'eau ajoutée goutte à goutte sur le sel en présence d'éther donne un dégagement régulier de diazométhane; il y a probablement formation d'hydrate de diazométhane qui se déshydrate de suite en donnant CH^2Az^2 .

M. Hantzsch a obtenu d'une façon analogue les *sels de sodium* et de *rubidium*; ils cristallisent également avec de l'eau.

Alcoolate. — Si au lieu d'eau on emploie une solution étherée d'alcoolate de potassium, il se forme un précipité blanc plus stable et de formule $\text{CH}^3 - \text{Az} = \text{AzOK} + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

Traités par l'eau, alcoolate est détruit avec formation de diazométhane, mais en même temps une partie de CH^2Az^2 est décomposée avec dégagement d'azote et formation d'oxyde mixte de méthyl-éthyle.

BENZYL DIAZOTATE DE POTASSIUM



On l'obtient comme les sels précédents en traitant le nitrosobenzyluréthane par la potasse concentrée ou l'alcoolate en solution étherée; c'est un sel blanc mais qui se colore rapidement en rouge orangé avec formation de phényldiazométhane.

Traités par l'eau, l'hydrate et l'alcoolate donnent le *phényldiazométhane*, mais surtout les produits de décomposition (alcool benzylique et azote avec l'hydrate; stilbène et éther benzyléthylique $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$, avec l'alcoolate). En présence d'éther, l'action de l'eau sur le benzyldiazotate donne le phényldiazométhane.

2° NITROSAMINES DE LA SÉRIE GRASSE POUVANT ÊTRE CONSIDÉRÉES COMME DES DIAZOÏQUES

On sait depuis longtemps que les nitrosamines primaires de la série aromatiques, la *phénylnitrosamine* par exemple, ont les plus grands rapports avec les diazoïques, on a même désigné ces corps

sous le nom *d'isodiazoïques* (M. Bamberger) ou de *pseudodiazoïques* (M. Hantzsch).

Il résulte en effet des travaux de plusieurs savants et en particulier de M. Hantzsch que les combinaisons de la forme $R - Az^2 - OH$ peuvent être considérées comme tautomères.

Les sels de ces substances, soit $R - Az^2 - OMe$ (Hantzsch), sont de véritables diazoïques; quant aux corps libres, les uns doivent être rangés parmi les nitrosoamines, c'est-à-dire être formulés $R - AzH - AzO$, d'autres sont de véritables diazoïques de formule $R - Az = AzOH$.

L'étude de ces corps a été faite surtout dans la série aromatique. Dans la série grasse on ne connaît que très peu de ces nitrosoamines; le *nitrosouréthane*, le *nitrosouréthylane* et quelques dérivés alkylés, la *nitrosoguanidine* et la *nitrosourée*, à peine connues.

Le nitrosouréthane et les dérivés du même type possèdent des propriétés acides marquées, ce qui, entre autres propriétés, a mené M. Hantzsch à les classer parmi les hydrates de diazoïque.

Dans la série aromatique, les nitrosamines primaires sont des corps indifférents et ils doivent plutôt être classés dans le groupe des nitrosamines; ils sont du reste à peine connus à l'état libre.

Nous étudierons successivement le nitrosouréthane et les corps du même groupe et nous ne dirons que quelques mots de la nitrosoguanidine et de la nitrosourée.

NITROSOURÉTHANE

Il a été découvert par MM. Thiele et Lachmann (1).

Préparation. — C'est un corps très altérable et sa préparation est très délicate. On part du nitrourethane, obtenu par M. Thiele, en traitant l'uréthane par l'acide nitrique : 10 volumes de la combinaison ammoniacale de nitrourethane sont dissous dans 50 centimètres cubes d'eau à 0°, on ajoute 4 volumes d'acide acétique, puis peu à peu 6 volumes de poudre de zinc; il faut éviter tout dégagement de gaz et pour cela ajouter de la glace de temps en temps.

Le liquide se colore en jaune et bientôt se déposent des flocons

(1) *Annales de Liebig*, **288**, p. 267-311; **302**, p. 247.

jaunes d'une combinaison zincique. Au bout d'une heure et en maintenant toujours à 0°, on ajoute de l'ammoniaque et on filtre rapidement.

On ajoute alors du nitrate d'argent et on rend acide sans excès par l'acide acétique, il se forme un précipité blanc qui devient rapidement jaune; on étend d'eau puis on laisse déposer.

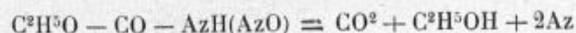
On décante, puis la combinaison argentique lavée à l'eau est traitée de suite par un léger excès de dissolution de chlorure de sodium toujours à 0°. On agite, la liqueur filtrée est additionnée d'éther et d'un léger excès d'acide sulfurique; la liqueur étherée est, après agitation, décantée, desséchée, puis évaporée dans un courant d'air, et le résidu placé dans un exsiccateur donne des cristaux de nitrosouréthane.

Propriétés. — Croûtes cristallines jaunes, dures; on peut l'obtenir dans la ligroïne en belles aiguilles, fusibles à 51°-52°, mais avec décomposition.

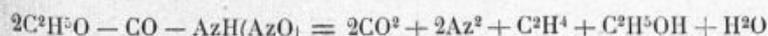
Le nitrosouréthane est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther.

Le produit sec est stable, mais la solution aqueuse s'altère rapidement; la décomposition est immédiate en liqueur acide ou alcaline.

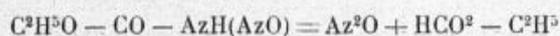
On a en présence des alcalis :



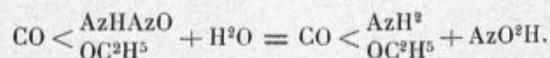
Avec les acides :



Dans la décomposition par l'eau seule, il se forme une trace de protoxyde d'azote d'après la réaction :



Il se forme également des traces d'acide azoteux et d'uréthane.



L'action des réducteurs transforme le nitrosouréthane en éther hydrazinecarbonique $C^2H^5CO^2 - HAz - AzH^3$.

Le permanganate de potassium le transforme en nitrouréthane.

Le nitrosouréthane possède des propriétés acides très marquées. Les solutions des sels alcalins maintenues à 0° sont neutres et le sel n'est pas hydrolysé par l'eau, du moins à 0°, car la conductibilité est constante malgré la dilution (M. Hantzsch). On peut à 0° titrer alcalimétriquement une solution de nitrosouréthane.

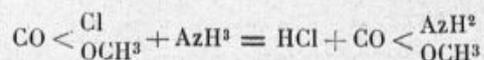
M. Thiele a décrit plusieurs sels : le *sel de potassium* est en longues aiguilles jaunes, se décomposant par la chaleur avec explosion. Le *sel d'ammonium* obtenu en traitant la solution éthérée de nitrosouréthane par AzH^3 est en lamelles cristallines, jaunes, fusibles entre 105°-120° avec décomposition violente. Le *sel d'argent* est une poudre jaune faisant explosion par la chaleur.

Éther méthylique. — Il a été obtenu par MM. Hantzsch, Schumann et Engler (1), dans l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent en présence d'éther absolu à froid. On sépare au bout d'une heure et l'éther évaporé dans le vide laisse une huile jaune à odeur piquante qui a pour formule $C^2H^5CO^2 - Az = Az - OCH^3$, dérivé de la forme diazoïque $C^2H^5CO^2 - Az = AzOH$. L'eau décompose cet éther avec dégagement d'azote. Il est réduit par le zinc et l'acide acétique et dans les produits de réduction on a pu isoler l'hydrazine. Cet éther diffère absolument du nitrosométhyluréthane $C^2H^5CO^2 - Az - CH^3 (AzO)$.

NITROURÉTHYLENE

Ce corps ne diffère du précédent que par la substitution du groupement OCH^3 à OC^2H^5 , c'est donc un dérivé méthylique et non éthylique. Il a été obtenu par MM. Thiele et Dent (2).

Le *chlorocarbonate de méthyle* ou *chloroformiate de méthyle* se combine à l'ammoniaque pour former le *carbamate de méthyle* ou *uréthylane* :



(1) *Berichte*, **32**, p. 1708.

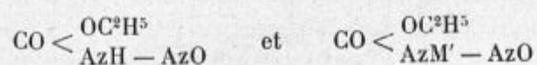
(2) *Annales de Liebig*, **302**, p. 251.

l'uréthylane nitré par l'azotate d'éthyle donne un *nitrouréthylane* qui réduit par le zinc et l'acide acétique donne le *nitrosouréthylane*.

Il est cristallisé en aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition à 61°. Les réactions sont les mêmes que celles du dérivé éthylique ; nous noterons cependant que dans l'ébullition de ce corps avec l'acide sulfurique étendu il se forme de l'anhydride carbonique, de l'azote et de l'acide méthylsulfurique ; le méthylène CH² n'a pu être isolé ; nous avons vu plus haut que le nitrosouréthane donnait l'éthylène dans ces conditions. Le nitrosouréthylane forme des sels peu stables.

Constitution du nitrosouréthane.

Cette question a naturellement été fort discutée. D'après M. Thiele, ce corps ne possède pas les propriétés d'un diazoïque, car il n'est pas susceptible de former des azoïques avec les phénols. L'acide chlorhydrique le décompose et il est possible d'isoler l'acide azoteux dans les produits de décomposition. Il admet pour le nitrosouréthane et pour les sels les formules :



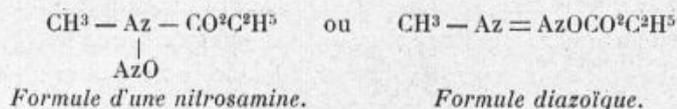
soit les formules des *isodiazoïques* de M. Bamberger.

D'après M. Hantzsch (1) c'est un *diazoïque* ; il s'appuie pour cela sur les décompositions par l'eau, les acides, les alcalis, qui se font avec dégagement d'azote et surtout sur le caractère acide très marqué du nitrosouréthane. La présence des groupements tels que CO²C²H⁵, AzO est insuffisante pour expliquer le caractère acide, car la nitrophénylnitrosamine AzO² — C⁶H⁴ — AzH(AzO) de structure analogue est un pseudoacide dont les sels sont dissociés par l'eau.

A la suite des corps décrits ci-dessus nous mentionnerons différentes nitrosoamines secondaires dérivées soit de l'uréthane, soit de l'uréthylane.

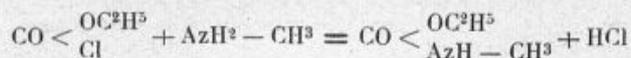
Le plus important de ces corps est le nitrosométhyluréthane.

(1) *Berichte*, **32**, p. 706.



Il a été découvert par Klobbie (1).

Préparations. — Le chloroformiate d'éthyle se combine à la méthylamine pour former le méthyluréthane :

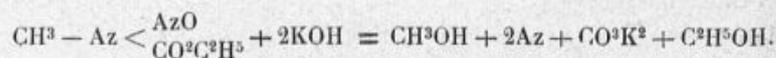


Celui-ci traité par l'acide azoteux (azotite de sodium et acide sulfurique) donne le nitrosométhyluréthane $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2 - \text{Az}(\text{AzO}) - \text{CH}^3$.

C'est un liquide jaune rougeâtre ; son odeur, d'après Klobbie, rappelle celle de l'éther diazoacétique et il irrite violemment les voies respiratoires. Il bout à 70° sous la pression de 27 millimètres ; sa densité est 1,133.

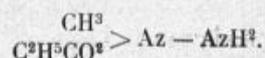
Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool, l'éther, ne se solidifie pas à 20°.

L'auteur, pensant que ce corps possédait des propriétés acides, fit agir les alcalis sur le nitrosométhyluréthane ; il admit que cette réaction se faisait d'après la formule :



Il observa, de plus, la formation de vapeurs jaunes. Nous rappellerons ici que cette expérience, reprise plus tard par von Pechmann avec la potasse alcoolique, mena ce savant à la découverte du diazométhane.

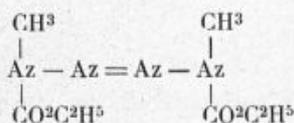
Les réducteurs (zinc et acide acétique) transforment le nitrosométhyluréthane en produits réduisant la liqueur de Fehling ; d'après Klobbie, il y aurait formation d'une hydrazine de formule :



En effet, si on oxyde les produits de réduction par le permanga-

(1) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 9, p. 139.

nate, il se dépose une poudre blanche, fusible à 127°-128°, qui est l'éther d'un acide diméthyltétrazonedicarbonique.



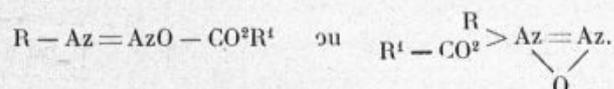
Nitrosoéthyluréthane. — Obtenu par von Pechmann en partant de l'éthyluréthane. C'est une huile de couleur rose qui traitée par la potasse donne le diazoéthane.

Nitrosométhyluréthylane $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{OCH}^3 \\ \text{Az}(\text{CH}^3)\text{AzO} \end{array}$ — On part du méthyluréthylane obtenu par le chloroformiate de méthyle et la méthylamine ; l'éther méthylique de l'acide méthylcarbamique (uréthylane) traité par les vapeurs rutilantes donne le dérivé nitrosé. C'est une huile jaune, toxique, donnant le diazométhane sous l'influence des alcalis.

Nitrosoéthyluréthylane. — Liquide rouge jaunâtre, obtenu par Klobbie.

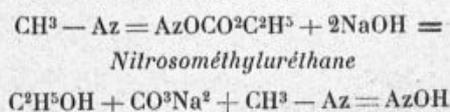
Constitution des nitrosouréthanés alkylés.

De même que pour le nitrosouréthane les discussions sur la véritable constitution des corps en question ont été très nombreuses. On est généralement d'avis actuellement de les considérer comme des diazoïques, c'est-à-dire de leur attribuer une formule de la forme :

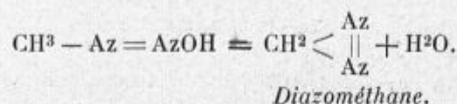


Les propriétés physiques et surtout l'odeur les rapprochent des diazoïques ; de même l'action des réducteurs donne des dérivés hydraziniques.

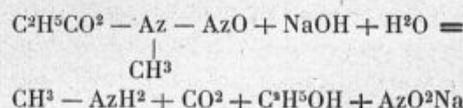
L'action des alcalis s'explique facilement si on admet la forme diazoïque ; on a en effet dans cette hypothèse :



puis :



Au contraire, en admettant la forme nitrosamine l'action des alcalis serait toute différente et donnerait un azotite et de la méthylamine ; on aurait en effet :



de plus, M. Bamberger (1) a constaté que le nitrosométhyluréthane pouvait donner lieu, tout comme le diazométhane, à des réactions de méthylation. C'est ainsi qu'en traitant une molécule de *naphtol* α ou β par le nitrosométhyluréthane en présence d'éther, il reste après évaporation du dissolvant un résidu qui, distillé en présence de soude, donne un *ether méthylique du naphtol*.

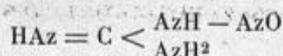
Ces réactions montrent qu'on doit considérer les nitrosoamines étudiées soit comme des diazoïques, soit comme des formes tautomères se transformant en diazoïques avec la plus grande facilité.

NITROSOGUANIDINE

Nous ne dirons que quelques mots de cette nitrosoamine découverte par M. Thiele (2) ; on l'obtient en réduisant la nitroguanidine par le zinc et l'acide sulfurique étendu.

C'est une poudre jaune se décomposant sans fondre à 160°-165°.

Ce corps est une nitrosamine et doit être représenté par le schéma (Thiele, Hantzsch) :



En effet, c'est un corps neutre, et sous l'influence des acides étendus il donne l'acide azoteux.

(1) *Berichte*, **30**, p. 366.

(2) *Annales de Liebig*, **273**, p. 133.

NITROSOURÉE

La réduction de la nitrouée par le zinc en solution alcaline donne une solution qui possède les réactions d'un dérivé nitrosé : coloration pourpre par le sulfate ferreux et la soude analogue à celle obtenue avec la nitrosoguanidine.

Il est donc vraisemblable qu'il se forme la *nitrosourée*, mais ce corps n'est stable qu'au-dessous de 0° et n'a pu être isolé.

Nous ajouterons à propos des nitrosamines étudiées ici et spécialement à propos de la nitrosourée que les discussions sur la véritable nature de ces corps sont loin d'être closes ; nous avons adopté pour ces corps les idées qui sont généralement reçues, mais il est possible que de nouvelles recherches, actuellement poursuivies, conduisent à des interprétations différentes.

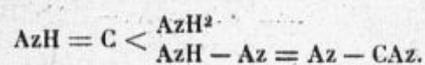
DIAZOAMINÉS DE LA SÉRIE GRASSE

Les corps de cette série sont très peu nombreux ; nous n'aurons à mentionner qu'une série de produits obtenus par M. Thiele dans l'action du cyanure de potassium sur la diazoguanidine ou carbamideimideazide et un dérivé analogue obtenu par M. Hantzsch, le cyanure d'azourée, préparé dans l'action du cyanure de potassium sur l'azide carbamique ou diazourée.

Dérivés de la diazoguanidine cyanée.

AMIDINE NITRILE DE L'ACIDE TRIAZÈNEDICARBONIQUE
AMINOIMINOMÉTHYLCYANOTRIAZÈNE

Dans l'action du cyanure de potassium sur la diazoguanidine, M. Thiele (1) obtint une combinaison ayant pour formule



(1) *Annales de Liebig*, **305**, p. 64.

COUSIN.

Ce n'est pas un sel de la diazoguanidine, car il ne donne d'acide cyanhydrique ni par l'action des acides ni par l'action des bases. Il renferme le groupement — Az — Az = Az — qui caractérise les dérivés diazoaminés aromatiques et peut être envisagé comme étant le premier représentant des corps de ce groupe dans la série grasse.

Si à l'exemple de M. Beilstein on désigne sous le nom de *triazane* le groupement H²Az — AzH — AzH², le *triazène* aura pour formule HAz = Az — AzH², de sorte que le corps de M. Thiele, ainsi que toute une série de dérivés, pourront être rattachés soit à un *acide triazènedicarbonique*, soit au *triazène*, d'où les noms adoptés pour la diazoguanidine cyanée.

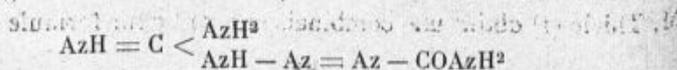
Préparation. — Une solution de diazoguanidine obtenue ainsi que l'indique M. Thiele est traitée vers 0° par la quantité théorique de cyanure de potassium en solution aqueuse ; il se dépose bientôt un précipité jaunâtre qui constitue le corps cherché. Le rendement est de 45 à 50 p. 100, car une partie de la diazoguanidine est transformée en aminotétrazol. On purifie par cristallisations dans l'eau chaude et on obtient de petites aiguilles jaune pâle, brunissant à 200°, fusibles avec décomposition à une température un peu supérieure. La formule est C²H³Az⁵.

Propriétés. — Ce corps est peu soluble dans l'eau froide et les autres dissolvants, plus soluble dans l'eau chaude, soluble dans les acides et les alcalis. L'eau bouillante le décompose en acide cyanhydrique et aminotétrazol.

En solution alcaline il donne avec le sulfate de fer une coloration intense rouge violette, coloration caractéristique des dérivés triazéniques. Il forme avec AzO³H un azolate de formule C²H⁴Az⁶AzO³H.

Par transformation du groupement CAz, il fournit toute une série de composés.

AMIDINE AMIDE DE L'ACIDE TRIAZÈNEDICARBONIQUE



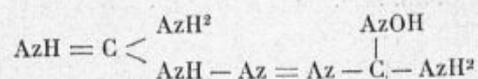
Le nitrile, traité par l'acide chlorhydrique est hydraté et donne l'amide correspondant ; on isole un chlorhydrate d'où la base libre

est séparée par l'ammoniaque: elle a pour formule $C^3H^6Az^6O + H^2O$.

Propriétés. — Belles aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et les alcalis; elle forme avec les sels de cuivre et d'argent des combinaisons métalliques. Le chlorhydrate est une poudre cristalline blanche qui, traitée par l'eau bouillante, est décomposée avec dégagement d'azote et formation de chlorhydrate de guanidine, de CO^2 , AzH^3 , etc.

La poussière de zinc et le chlorhydrate d'ammoniaque agissant comme réducteurs donnent un dérivé du triazane par fixation de 2 H; la poudre de fer à la température ordinaire sur la solution aqueuse du chlorhydrate le transforme en guanidine et semicarbazide.

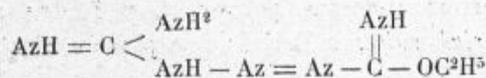
AMIDINE AMIDOXIME DE L'ACIDE TRIAZÈNEDICARBONIQUE



Se forme dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'ammoniaque sur le nitrile.

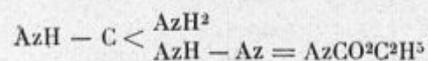
Propriétés. — Aiguilles jaunes fondant avec décomposition à 144° ; c'est une base biacide se combinant à 2 AzO^3H , 2 HCl, SO^3H^2 , etc.

AMIDINE IMINOÉTHÉR TRIAZÈNEDICARBONIQUE



Obtenu dans l'action du gaz chlorhydrique sec sur le nitrile en solution dans un mélange d'alcool absolu et d'éther; il se forme dans ces conditions un dichlorhydrate de l'éther $C^3H^{10}Az^6, 2HCl$; ce sel constitue une masse blanche, volumineuse, soluble dans l'eau.

AMIDINEÉTHÉR ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE TRIAZÈNEDICARBONIQUE

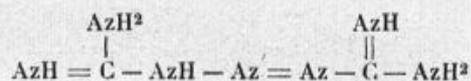


Le chlorhydrate de l'éther iminé traité par une solution de carbonate de potassium donne par fixation d'eau et séparation d'AzH² le dérivé indiqué ci-dessus.

Propriétés. — Poudre cristalline jaune fondant à 162°. Traitée par l'ammoniaque, elle donne l'amide correspondant, obtenu déjà dans l'hydratation du nitrile.

L'amidineéther forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate qui, traité par le fer réduit, est transformé en guanidine et éther de l'acide hydrazinocarbone.

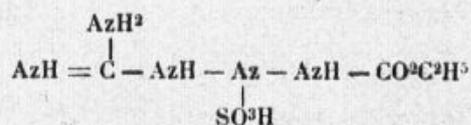
DIAMIDINE DE L'ACIDE TRIAZÈNEDICARBONIQUE



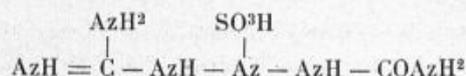
Quand on traite par l'ammoniaque le chlorhydrate de l'éther iminotriazènedicarbonique, l'éther, conformément à une réaction générale, est transformé en diamidine. Cette diamidine n'a pas été obtenue complètement pure, mais si à la solution aqueuse de la base on ajoute du carbonate de sodium, il se dépose un carbonate peu soluble, sous forme d'une poudre jaune pâle, se colorant à 150° et fusible à 165°.

Certains dérivés ci-dessus peuvent fixer l'acide sulfureux et donner des *dérivés sulfonés*, dérivés non plus du triazène, mais du *triazane*.

Si sur l'amidineéther de l'acide triazènedicarbonique on fait réagir le bisulfite de sodium, on obtient par fixation de SO³H² un acide sulfoné ayant pour formule



Cet acide est cristallisé en aiguilles fines, blanches, insolubles dans l'eau, fondant à 180°. De même en partant de l'amidineamide de l'acide triazènedicarbonique, on obtient au moyen du bisulfite de sodium un acide sulfoné ayant pour formule



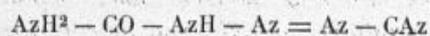
Aiguilles blanches, fondant à 141°.

Ces combinaisons possèdent tous les caractères des dérivés du triazane et non du triazène.

Réduction. — M. Thiele a essayé l'action des réducteurs sur les dérivés du triazène, dans le but d'obtenir des corps triazaniques ; mais généralement la réduction est plus complète, de sorte qu'on obtient des produits de décomposition. C'est ainsi que le dérivé cyané de la diazoguanidine donne l'aminoguanidine, l'amidineamide-triazénique donne la guanidine et le semicarbazide $\text{H}^2\text{Az} - \text{AzH} - \text{CO} - \text{AzH}^2$.

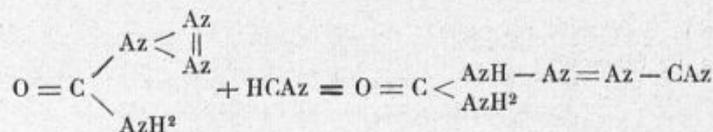
Cependant l'amidineamide réduite à 0° et en solution par le zinc et le chlorhydrate d'ammoniaque donne une solution incolore qui ne contient plus de diazoaminé. Cette solution possède des propriétés réductrices énergiques et, traitée par les oxydants, redonne par perte de 2 H le dérivé triazénique initial. Le produit de réduction dans lequel on doit admettre un groupement triazanique $-\text{AzH} - \text{AzH} - \text{AzH} -$ n'a pu être isolé.

Dérivé cyané de la diazourée.



Ce corps a été obtenu par M. Hantzsch (1) en faisant réagir une solution de cyanure de potassium sur la diazourée ou azide carbamique ; il se dépose par le refroidissement une poudre rouge brun, qui est purifiée par une dissolution dans la soude et précipitation par un acide

(1) *Annales de Liebig*, **314**, p. 339.



Propriétés. — Poudre brun rouge pâle, décomposée par la chaleur, peu soluble dans l'eau et les dissolvants.

Ce corps offre un certain intérêt ; nous verrons en effet à propos de la diazoguandine (p. 129) que M. Hantzsch envisage ce corps comme étant un azide et non comme un diazoïque : la formation d'un diazoaminé en partant de l'azide carbamique est un argument sérieux en faveur de l'hypothèse de M. Hantzsch.

DIAZOÏQUES SULFONÉS

Ces diazoïques ont pour formule générale $\text{R} - \text{Az} = \text{Az} \cdot \text{SO}^3\text{H}$. Nous n'avons guère à signaler dans ce groupe que l'*éthyl diazo-sulfonate de potassium* obtenu par M. Fischer (1).

On part de l'*éthylhydrazine sulfonate de potassium*, obtenu par M. Fischer dans l'action du pyrosulfate de potassium sur l'éthylhydrazine. L'hydrazinesulfonate traité par l'oxyde de mercure perd 2 H et donne le diazosulfonate.



Pour cela, une solution aqueuse concentrée de l'éthylhydrazine sulfonate est agitée avec de l'oxyde jaune de mercure, puis filtrée ; le filtre retient la presque totalité de Hg, cependant l'élimination complète est très difficile. Dans la solution aqueuse filtrée, l'addition d'alcool provoque la formation d'un précipité de fines aiguilles ou de lames cristallines du diazoïque.

L'ébullition avec les acides étendus détruit ce diazoïque avec dégagement d'azote ; les réducteurs fixent 2 H avec formation du dérivé hydrazinique.

(1) *Annales de Liebig*, 199, p. 300.

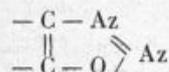
Si à la solution concentrée du sel de potassium diazoïque on ajoute du tétrachlorure de platine, le potassium est précipité en grande partie et la solution filtrée contient l'acide $C^2H^5-Az=AzSO^3H$ qui n'a pu être isolé.

Le sel de potassium détone par la chaleur.

CHAPITRE V

ANHYDRIDES DIAZOÏQUES A NOYAU PENTAGONAL

On doit à M. Wolff et à ses collaborateurs la découverte et l'étude d'une série de diazoïques gras qu'on peut désigner sous les noms de diazoanhydrides ou d'anhydrides diazoïques, et qui sont caractérisés par la présence d'un noyau pentagonal.



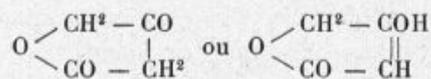
Ces corps ont été obtenus soit en partant d'acides, soit en partant d'acétones.

Le caractère diazoïque de ces dérivés est, en réalité, bien affaibli; cependant un certain nombre de réactions importantes les rapprochent des diazoïques, et nous croyons devoir ici résumer leur histoire.

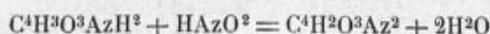
ANHYDRIDE DIAZOTÉTRONIQUE (1)

Le premier qui ait été isolé est le dérivé de l'acide tétronique, anhydride de l'acide γ -oxyacétylacétique; cet acide est inconnu à l'état de liberté et se transforme immédiatement en un anhydride qui a été appelé acide tétronique: il a pour formule

(1) *Annales de Liebig*, **312**, p. 119.



Cet acide, traité par l'acide nitrique, donne un dérivé nitré que les réducteurs transforment en un dérivé aminé ; ce dernier traité par l'acide azoteux donne un diazoïque :



Préparation. — Dans une solution de *nitrotétrionate de sodium* additionnée de carbonate de sodium et maintenue à 0° on ajoute par petites portions de l'amalgame de sodium, ce qui transforme l'*acide nitré* en *aminoacide*. Il faut diazoter de suite pour éviter une coloration ; dans ce but, on sépare le mercure, on refroidit à 5°, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, puis goutte à goutte une solution d'azotite de sodium. La liqueur qui s'est colorée est agitée avec du chloroforme. Le dissolvant décanté et évaporé laisse une masse cristalline, jaunâtre, qu'on purifie par cristallisation dans un mélange de chloroforme et de ligroïne.

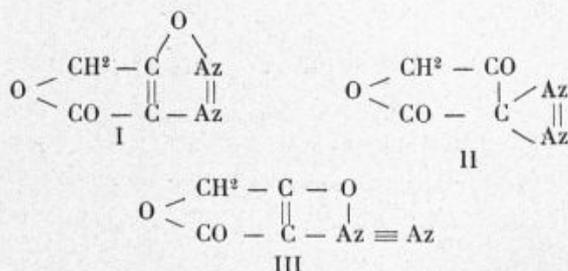
Propriétés. — Tables brillantes, blanches, fusibles à 90°, ayant pour formule $\text{C}^4\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^3$. Ce corps est soluble dans le chloroforme, le benzène, l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool et l'éther. Les réducteurs le transforment en acide aminotétronique.

Constitution du diazoïque.

Le corps obtenu possède des propriétés toutes particulières qui seront étudiées plus loin en même temps que celles des dérivés analogues ; nous signalerons seulement pour l'instant les faits suivants :

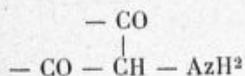
- 1° Ce corps est incolore, difficilement attaqué par les acides étendus ainsi que par l'iode, ce qui tendrait à l'éloigner des diazoïques ;
- 2° Cependant traité par l'eau de baryte bouillante, il est décomposé avec formation d'acide glycolique (résultant de réactions secondaires) et dégagement d'azote ; il se combine avec le sulfite

neutre de sodium pour former de véritables diazoïques, réaction qui rappelle absolument les anhydrides des diazophénols. On voit donc qu'on peut envisager jusqu'à un certain point le dérivé tétronique comme un diazoïque ; d'après M. Wolff trois formules sont possibles pour ce corps :



M. Wolff adopte la formule I qui contient le groupement — Az = Az — caractéristique des diazoïques, de préférence à la formule II qui représente un véritable diazoïque interne de la série grasse. Du reste, la formule I s'accorde mieux avec l'ensemble des propriétés des corps de cette série.

Un certain nombre de dérivés analogues ont été obtenus par M. Wolff et ses collaborateurs MM. Bock, Lorentz et Trappe (1) ; la transformation en diazoïques paraît générale pour les corps aminés possédant un groupement = CH — AzH² placé entre deux groupements CO, c'est-à-dire pour les dérivés contenant le groupement



Les recherches de ces savants ont été effectuées sur trois corps différents :

- 1° Éther de l'acide aminoacétylacétique ;
- 2° Aminobenzoylacétone ;
- 3° Aminoacétylacétone.

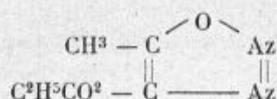
Dans les trois cas, il y a, sous l'influence de l'acide azoteux,

(1) *Annales de Liebig*, **325**, p. 129-195.

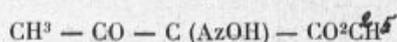
formation de diazoïques ayant des propriétés analogues à celles de l'anhydride diazotétronique.

Nous décrirons d'abord la préparation et les propriétés physiques de chacun de ces diazoïques.

ANHYDRIDE DE L'ÉTHÉR DIAZOACÉTYLACÉTIQUE



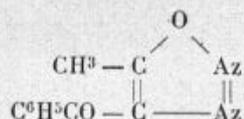
On part de l'éther *isonitrosoacétylacétique*



qui est réduit par le zinc et l'acide sulfurique et transformé en *éther aminoacétylacétique*, $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CAzH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$; on filtre et à la solution on ajoute peu à peu la proportion théorique d'azotite de sodium en solution aqueuse; au bout de quelques heures on agite avec de l'éther; le dissolvant est agité d'abord avec une solution très diluée et froide de soude, puis par évaporation il laisse le diazoanhydride à peu près pur.

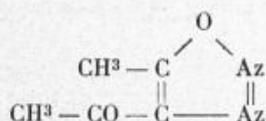
C'est une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, à odeur agréable. La densité est 1,153 à 0°; sous la pression de 12 millimètres, elle bout avec légère décomposition à 102°-104°. A 110° le diazoïque est décomposé avec dégagement d'azote et formation d'éther isosuccinique.

ANHYDRIDE DE LA DIAZOBENZOYLACÉTONE



Il est obtenu par un procédé analogue en partant de l'*isonitrosobenzoylacétone*. Se présente en tables cristallines blanches, fusibles à 65°-66°.

ANHYDRIDE DE LA DIAZOACÉTYLACÉTONE



On prépare d'abord l'*isonitrosoacétylacétone* puis le *dérivé aminé* correspondant au moyen de la limaille de zinc et de l'acide sulfurique étendu ; on filtre et on diazote par le nitrite de sodium.

Le diazoïque est une huile jaunâtre, soluble dans trois fois son volume d'eau, à odeur particulière ; il n'a pas été obtenu parfaitement pur, mais ses propriétés sont suffisamment caractérisées pour qu'on puisse le joindre aux corps précédents.

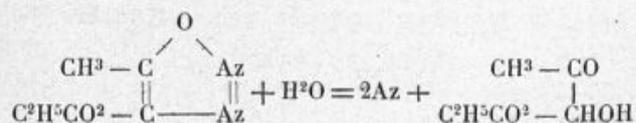
Nous passerons maintenant à l'étude des réactions de ces diazoanhydrides.

Chaleur. — Ils résistent d'une façon remarquable à l'action de la chaleur ; ceux qui sont cristallisés possèdent un point de fusion très net et ne se décomposent qu'à une température supérieure à leur point de fusion. Les corps liquides peuvent être distillés dans le vide.

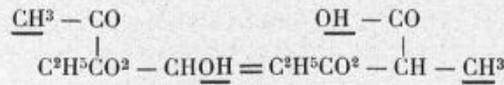
Halogènes. — L'iode n'agit pas ou très difficilement sur les diazoanhydrides, ce qui les différencie très nettement des diazoïques internes de la série grasse.

Eau. — A froid l'eau n'agit pas sur les diazoanhydrides ; à la température d'ébullition, ils sont décomposés avec dégagement d'azote et formation de corps différents suivant le dérivé étudié :

Avec le diazoanhydride acétylacétique il y a formation d'*ether isosuccinique* ; on a d'abord :



mais le dérivé $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ instable subit une transformation (substitution moléculaire de OH et CH^3) et donne l'*ether isosuccinique*.

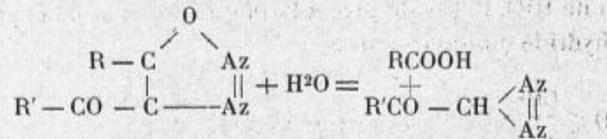


Le même anhydride chauffé à 110° dans un bain-marie formé de chlorure de sodium saturé laisse un résidu qui contient l'isosuccinate d'éthyle, le propionate d'éthyle et l'isosuccinate diéthylique. L'anhydride de la diazobenzoylacétone chauffée au bain-marie avec de l'eau donne la méthylbenzylcétone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$, qui a été identifiée par les propriétés de la semicarbazone.

Action des acides. — Les acides minéraux à froid, même concentrés, ne décomposent pas les diazoanhydrides ; à ébullition la décomposition s'opère avec dégagement d'azote.

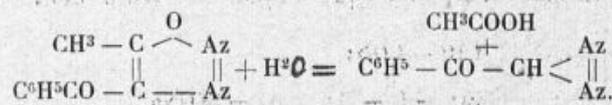
Action des alcalis. — Les solutions alcalines réagissent facilement sur les diazoanhydrides.

Les solutions de soude diluée, l'eau de baryte et même dans certains cas les solutions de sels à acides faibles (acétate de sodium) peuvent provoquer la décomposition. La réaction normale des alcalis peut être représentée par l'équation



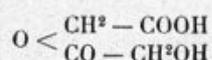
c'est-à-dire doit donner un diazoïque interne ; c'est ainsi qu'avec le diazoïque de l'éther acétylacétique il se forme d'une part l'acide acétique, d'autre part l'éther diazoacétique qui n'a pu être isolé ; mais si à la solution provenant de la réaction on ajoute de l'acide chlorhydrique et qu'on fasse bouillir, il y a dégagement d'azote et formation d'éther chloroacétique, ce qui caractérise l'éther diazoacétique.

Avec l'anhydride de la diazobenzoylacétone il se forme la diazoacétophénone qui a pu être isolée et caractérisée :

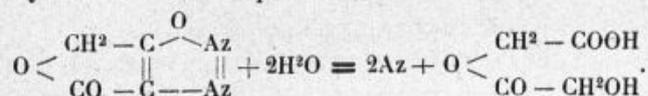


Dans le cas de l'anhydride diazotétronique la réaction est plus complexe.

Quand on fait bouillir ce diazoïque avec l'eau de baryte, tout l'azote se dégage et il se forme exclusivement du *glycolate de baryum*. Si on met en contact à froid avec de l'eau de baryte, on obtient une liqueur jaune trouble, il n'y a aucun dégagement d'azote et si on ajoute une solution alcaline de naphтол α, il se forme une combinaison azoïque ; il est donc vraisemblable que la solution contient un *acide diazoïque* ; mais si on cherche à isoler ce composé en précipitant la baryte par l'acide sulfurique, il y a dégagement d'azote et il reste après évaporation de la solution des cristaux fusibles à 99°-100°, de formule C⁴H⁶O⁴ ; ce corps traité par l'eau à chaud se transforme immédiatement en 2 molécules d'acide glycolique. M. Wolff le considère comme un *acide glycoglycolique* de formule

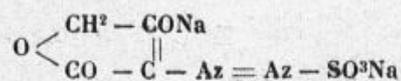


qui explique facilement la transformation en acide glycolique par fixation de H²O. Cet acide glycoglycolique provient de l'hydratation de l'anhydride diazotétronique



Sulfite neutre de sodium. — Quelques-uns des corps de M. Wolff peuvent se combiner avec le sulfite neutre de sodium pour donner des diazoïques véritables ; la réaction a été étudiée dans le cas du dérivé tétronique ; les autres n'ont pas donné de combinaison ou n'ont pas été étudiés complètement à ce point de vue.

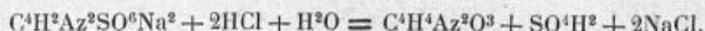
Quand on mélange une solution chaude du diazoïque tétronique et de sulfite neutre de sodium pris en proportions moléculaires, la liqueur se colore en jaune, et par refroidissement il se dépose de fines aiguilles jaunes d'un sel ayant pour formule C⁴H²Az²O⁶SNa² + 3H²O. Ce sel est un diazoïque auquel M. Wolff donne la formule



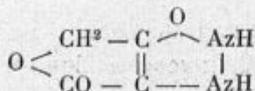
La solution aqueuse est neutre ; traitée à chaud par une solution aqueuse de naphthol sodé, elle forme une matière colorante brune qui teint la laine et la soie en rouge cuivré. L'iode agissant sur le sel reforme le diazoanhydride tétronique avec séparation de SO^3Na^2 , qui est naturellement transformé en sulfate.

Le brome agit différemment : il y a dégagement d'azote et formation d'acide bromotétronique ou dibromotétronique suivant les proportions d'halogène.

L'acide correspondant au sel de sodium n'a pu être isolé. Quand on cherche à le mettre en liberté par l'acide chlorhydrique, on a :



Le dérivé $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$ différant par 2H de l'anhydride diazotétronique est en petits feuillets cristallins, jaune pâle, se décomposant à 190° . Les oxydants même les plus faibles lui enlèvent 2H et reforment l'anhydride diazotétronique. L'auteur représente le corps $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$ par le schéma

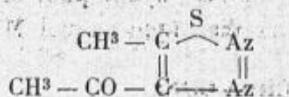


c'est donc un anhydride hydrazotétronique.

Nous étudierons maintenant un certain nombre de réactions dans lesquelles l'oxygène du groupement $\text{C} - \text{O} - \text{Az}$ est remplacé par un autre élément diatomique : de ce nombre sont les réactions avec H^2S et les corps de formule AzH^2X , X pouvant être H, OH ou même un radical plus compliqué.

Hydrogène sulfuré. — Quand on traite la solution des anhydrides diazoïques par un courant d'hydrogène sulfuré en présence d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, l'oxygène de $-\text{C} - \text{O} - \text{Az} =$ est remplacé par du soufre et il y a formation de *thio-diazols*.

Avec le dérivé de l'acétylacétone par exemple, on aura le corps

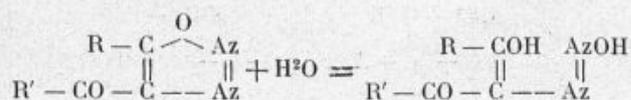


c'est-à-dire le *méthylacétylthiodiazol*.

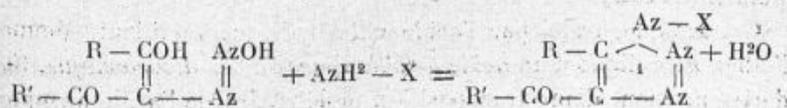
On a en même temps une réaction accessoire qui devient tout à fait prédominante dans le cas du dérivé tétronique ; il y a formation dans ce cas d'acide tétronique, de soufre et dégagement d'azote.

Réactions des corps de formule AzH^2X (ammoniaque AzH^3 ; hydroxylamine AzH^2OH ; phénylhydrazine $AzH^2 - AzHC^6H^5$; semicarbazide $AzH^2 - AzH - CO - AzH^3$).

Avec tous ces corps la réaction est la même ; on a, d'après M. Wolff :



c'est-à-dire d'abord formation d'un *acide diazotique* par hydratation puis ce corps instable réagit avec AzH^2X .



c'est-à-dire formation de triazols ou de dérivés du noyau triazolique.

Nous ne pouvons insister ici sur l'étude de ces corps ; nous mentionnerons seulement que l'*ammoniaque* donne des dérivés du *triazol* (AzH en 1), que l'*hydroxylamine* donne des *azimidols* (*1-hydroxy 2-3 triazols*) avec $AzOH$ en 1 ; que la *phénylhydrazine* donne des dérivés du *1-anilido 2-3-triazol* avec $Az - AzHC^6H^5$ en 1 ; que la *semicarbazide* mène à des *1-carbamide 2-3-triazols* avec $Az - AzH - CO - AzH^3$ en 1.

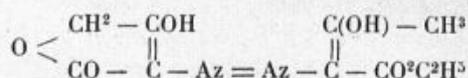
On conçoit donc que ces diazoanhydrides aient été l'origine de synthèses fort importantes.

Enfin les diazoanhydrides se condensent avec les β -*dicétones* ou les *éthers des acides β -cétoniques* pour donner des pyrazols ; il se forme des produits intermédiaires dont un seul a pu être isolé, dans le cas

de l'anhydride diazotétronique; avec les autres diazoïques, on obtient de suite les dérivés du pyrazol. Citons comme exemple :

Anhydride diazotétronique et éther acétylacétique.

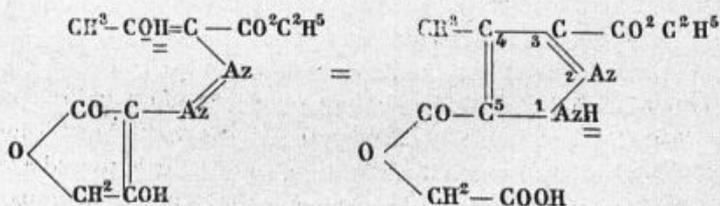
Quand on mélange des solutions alcooliques équimoléculaires des deux corps en présence d'acétate de potassium, on obtient une liqueur rouge orangé, et bientôt se précipite un sel de potassium qui est recueilli et purifié par cristallisations dans l'eau ; ce sel en solution donne par addition d'acide chlorhydrique des aiguilles jaunes très fines, fusibles à 128°, d'un acide de formule



dont la formation s'explique facilement.

C'est un *acide azoïque* décomposé par l'eau bouillante avec dégagement d'azote.

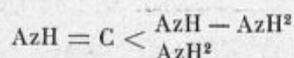
Cet azoïque, traité par l'acide chlorhydrique bouillant, donne l'éther glycolique d'un *acide 4-méthylpyrazol 3-5-dicarbonique*. Ce dérivé provient d'une transposition moléculaire de l'acide azoïque



Le dérivé pyrazolique par fixation d'eau donne l'acide glycolique et l'acide 4-méthyl 3-5-pyrazoldicarbonique.

comme étant un azide, c'est-à-dire un dérivé de l'acide azothydrique. Les conclusions de MM. Hantzsch et Vagt paraissent être appuyées sur des preuves très sérieuses. Malgré cela, nous retracerons rapidement l'histoire du carbimideimideazide qui est généralement encore désigné sous le nom de diazoguanidine.

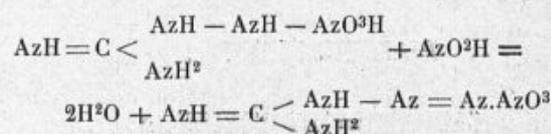
Préparation. — M. Thiele part de la *guanidine* qui, traitée par l'acide nitrique, donne une *nitroguanidine*; celle-ci réduite même à une *aminoguanidine*



On dissout l'aminoguanidine dans l'acide azotique étendu et on fait couler peu à peu la quantité nécessaire d'azotite de sodium en solution, en maintenant la température entre 30° et 40°. La liqueur évaporée spontanément laisse un résidu formé d'azotate de sodium et d'azotate de diazoguanidine qu'on sépare par l'alcool absolu.

Propriétés. — Tables ou prismes volumineux très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. C'est un corps stable qui fond à 129° et résiste au choc; il n'est pas explosif; il a pour formule $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^6\text{O}^3$.

D'après M. Thiele, sa formation se fait d'après l'équation



ce serait donc un dérivé azotique de la diazoguanidine.

On a décrit également un chlorhydrate et un picrate bien cristallisés.

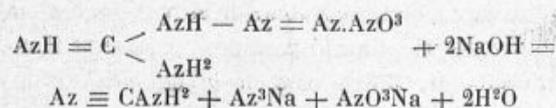
Le dérivé azotique ne se combine ni avec les amines aromatiques, ni avec les phénols et ne peut donner d'azoïques.

Nous exposerons d'abord les principales réactions de cette diazoguanidine conformément aux recherches de M. Thiele, puis nous verrons comment M. Hantzsch interprète les résultats obtenus.

La diazoguanidine renferme un groupement $-\text{HAz} - \text{Az} = \text{Az} -$ car on peut facilement la transformer en acide *azothydrique* Az^2H ou encore en un acide de formule CAz^5H^3 , qui, comme nous le verrons plus loin, contient ce groupement $-\text{HAz} - \text{Az} = \text{Az} -$.

Ces transformations se font :

1° Dans l'action des alcalis (soude) sur l'azotate de diazoguandine ; on a



c'est-à-dire formation de cyanamide, d'azoture et d'azotate de sodium.

2° Dans l'action de l'ammoniaque, des carbonates, des acétates ; il y a formation du dérivé CH^3Az^5 ; on a dans ce cas



3° Quand on traite les sels de diazoguandine par les acides étendus, il se forme un mélange d'acide azohydrique et du dérivé CH^3Az^5 dont nous allons examiner la constitution.

AMINOTÉTRAZOL

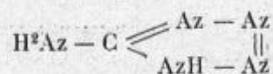
Se présente en petits feuillets cristallins, fusibles à 203°, cristallisés avec un aq $\text{CH}^3\text{Az}^5 + \text{aq}$.

Ce corps peut se combiner aux bases pour former des sels bien cristallisés ; il se combine également à l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de formule $\text{CH}^3\text{Az}^5\text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$.

Enfin, traité par le nitrite de sodium, il donne un diazoïque, ce qui démontre la présence d'un AzH^2 . Ce diazoïque extrêmement instable n'a pu être isolé, mais il est nettement caractérisé par ce fait que, traité par les amines aromatiques, il donne des azoïques.

D'après cela le dérivé CH^3Az^5 doit être écrit $\text{H}^2\text{Az} - \text{CHAz}^4$, dérivé aminé de CH^2Az^4 . Sous cette forme nous voyons que le corps $\text{H}^2\text{Az} - \text{CHAz}^4$ est un *aminotétrazol*, c'est-à-dire un dérivé de la classe des *tétrazols* étudiés par MM. Bladin et Lossen.

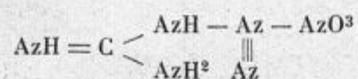
Le corps CH^3Az^5 est un *aminotétrazol* ou *acide aminotétrazolique* ayant pour constitution



Le diazoïque formé dans l'action de l'acide azoteux sur l'aminotétrazol est un dérivé hétérocyclique, le *diazotétrazol*, de formule CAz⁶.

Tels sont résumées très brièvement les recherches de M. Thiele sur la diazoguanidine. Voyons maintenant comment ces résultats ont été interprétés par MM. Hantzsch et Vagt (*loc. cit.*).

La formule de l'azotate de diazoguanidine, par analogie avec les sels de *diazonium* aromatiques, devrait être écrite



de sorte que ce corps constituerait le seul exemple connu de sel de *diazonium* aliphatique ; mais il est bien vraisemblable que ce corps n'est pas un diazoïque.

Parmi les propriétés indiquées par M. Thiele, nous mentionnerons :

1° La stabilité soit à l'état solide, soit à l'état dissous ;

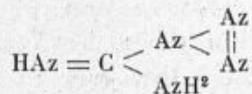
2° La résistance à la chaleur ; les solutions d'azotate de diazoguanidine peuvent être évaporées et le sel n'est pas décomposé par l'eau bouillante, ce qui serait déjà extraordinaire pour un sel de *diazonium* aromatique, encore plus extraordinaire pour un dérivé de la série grasse.

On pourrait encore signaler ce fait que la diazoguanidine ne fournit pas d'azoïque, mais M. Hantzsch n'insiste pas sur cette réaction négative qui a été signalée avec d'autres diazoïques.

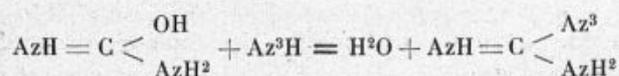
Il y a de plus une objection résultant de faits encore inconnus au moment de l'apparition du travail de M. Thiele. Tous les sels de *diazonium* aromatiques ont une réaction neutre et ne sont pas hydrolysés par l'eau, or le nitrate de diazoguanidine est acide et l'eau l'hydrolyse d'une façon très marquée.

En réalité le corps de M. Thiele est moins stable en solution que ne l'admettait ce savant ; la solution portée à ébullition et maintenue à cette température est complètement transformée en un mélange d'aminotétrazol et d'azotate d'aminotétrazol ; de même le sulfate de diazoguanidine porté à ébullition est décomposé en acide azothydrique et aminotétrazol.

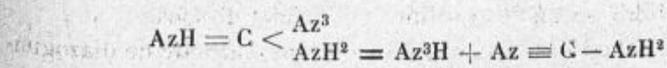
D'après M. Hantzsch, l'action de la soude donne l'explication de la structure de la diazoguanidine : nous avons vu qu'il y avait dans cette réaction formation de cyanamide et d'acide azothydrique. On doit donc considérer la diazoguanidine comme un *azide* de formule



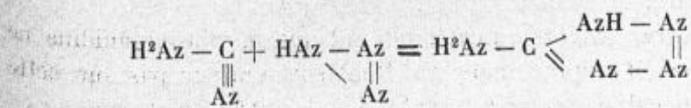
soit l'*azide de la carbamideamide*, c'est-à-dire comme formé de l'union du corps hypothétique $\text{AzH} = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{AzH}^2 \end{array}$ et de Az^3H



Cette constitution explique facilement l'action de la soude qui provoque le dédoublement suivant :



dans l'action d'autres réactifs (acides), le cyanamide et l'acide azothydrique s'uniront pour former l'aminotétrazol.



La *diazoguanidine* appartient donc à la classe des *azides*, découverts par Curtius et résultant de l'union des acides organiques et de l'acide azothydrique avec élimination d'eau. Elle s'éloigne des azides ordinaires par sa tendance à s'unir aux acides, ce qui tient vraisemblablement à la présence du groupement amidine de nature basique $-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{AzH} \\ \searrow \text{AzH}^2 \end{array}$

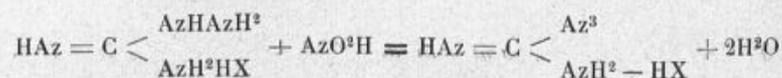
De plus la diazoguanidine se transforme avec la plus grande facilité en un isomère, l'aminotétrazol.

En réalité, dans l'action de l'acide azoteux sur l'amidoguanidine

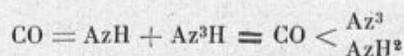
il y n'a pas de diazotation mais le groupement $AzH - AzH^2$ est transformé par AzO^2H en $-Az < \begin{matrix} Az \\ || \\ Az \end{matrix}$

réaction analogue à celle de la formation d'azides par l'action de l'acide azoteux sur les hydrazides.

On doit donc formuler ainsi la réaction



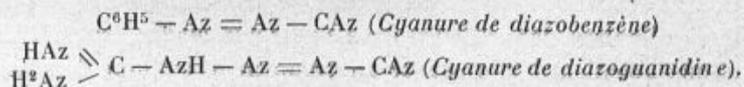
L'action de la soude est analogue à la réaction obtenue dans le cas des azides, c'est-à-dire formation d'azoture de sodium. L'analogie avec les azides se poursuit jusque dans les synthèses; c'est ainsi que l'azide carbamique peut être obtenue en combinant l'acide azothydrique avec l'acide cyanique



de même l'aminotétrazol, c'est-à-dire un corps formé très facilement par transformation de la diazoguanidine, a été obtenu par M. Smythe dans l'action du cyanamide sur Az^3H .

Cependant, dans une réaction, la diazoguanidine paraît se comporter comme un diazoïque; c'est dans la transformation du nitrate de *diazoguanidine* en *dérivé cyané*, réaction que nous avons étudiée (voir page 113).

L'analogie entre le dérivé correspondant du diazobenzène et celui de la diazoguanidine est tellement grande qu'il est difficile d'admettre des formules différentes

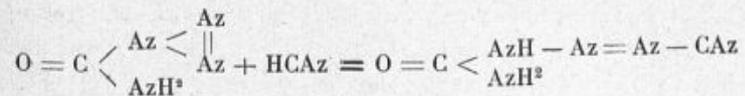


Ainsi dans l'étude des diazoaminés nous avons conservé pour la diazoguanidine la forme diazoïque.

Cependant M. Hantzsch a constaté que certains azides, en particu-

lier l'azide carbamique, si voisin de la carbamideimideazide, se combinait également avec KCAz et donnait dans ces conditions un corps qui doit être désigné sous le nom de *cyanure de diazourée*.

La formation de ce corps est conforme à l'équation



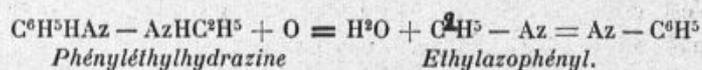
On doit donc admettre ici une rupture du noyau Az³, rupture qui s'effectue également dans la transformation du carbamideimideazide en cyanure de diazoguanidine.

TROISIÈME PARTIE

AZOIQUES DE LA SÉRIE GRASSE

Les dérivés du type azoïque $R - Az = Az - R'$ dans lesquels R et R' sont des radicaux de la série grasse, l'union avec chaque atome d'azote se faisant avec un atome de carbone, sont très peu nombreux ; en particulier on ne connaît pas de corps du type

$CH^3 - Az = Az - CH^3$ (azométhane, azoéthane, etc.). On a décrit un certain nombre d'azoïques dans lesquels R est un radical aromatique et R' un résidu gras ; c'est ainsi que M. Fischer (1) dans l'oxydation des hydrazines symétriques mixtes a obtenu des azoïques mixtes :



De même V. Meyer et Ambulh (2), dans l'action du nitroéther sodé sur le sulfate de diazobenzol, ont préparé un azoïque mixte, l'azonitroéthylphényl $C^6H^5 - Az = Az - C^2H^4AzO^2$, et quelques dérivés analogues. L'étude des corps obtenus par Fischer et Meyer se rattache à la série aromatique et ne peut être faite ici.

Il n'en est pas de même d'un certain nombre de dérivés obtenus par M. Thiele dans l'oxydation de quelques hydrazines ou de quel-

(1) *Annales de Liebig*, **199**, p. 328.

(2) *Berichte*, **8**, p. 751.

ques amines, dérivés qui rentrent dans le cadre que nous nous sommes tracé.

Nous commencerons l'étude des azoïques gras par le diazoéthoxane de M. Zorn (1). Ce corps, à la vérité, constitue un dérivé d'un type spécial : nous croyons utile de retracer brièvement son histoire, car c'est le premier azoïque ou diazoïque gras qui ait été découvert.

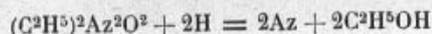
DIAZOÉTHOXANE

Quand on traite le nitrosyle argentique AzOAg par l'iodure d'éthyle, il y a une réaction très vive ; aussi il est bon de dissoudre l'iodure dans l'éther et de diviser le nitrosyle avec du sable. La réaction est terminée au bout de quelques heures, et l'éther évaporé laisse un liquide incolore, à odeur agréable, neutre, insoluble dans l'eau. Ce corps est d'une manipulation difficile, car il détone à la façon du chlorure d'azote.

Une faible élévation de température, un choc, des influences encore inconnues provoquent des explosions violentes.

Les analyses lui assignent la formule $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}$, mais d'après la densité de vapeur, on doit adopter le formule $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Az}^2\text{O}^2$.

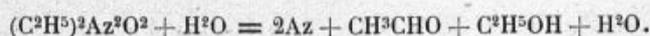
Traité par les réducteurs, il donne de l'alcool et de l'azote



ce n'est donc pas un dérivé nitrosé, car il y aurait dans ce cas formation d'un dérivé hydrogéné de l'azote.

Traité par les alcalis, il ne donne pas trace d'hypoazotite ; ce n'est donc pas un éther hypoazoteux.

Traité par l'eau à chaud, il laisse dégager l'azote avec un rendement presque théorique



Il rappelle par ses propriétés les dérivés azoïques ou diazoïques ; aussi l'auteur admet la formule



(1) *Berichte*, **11**, p. 1630.

et lui donne les noms de *diazoéthoxane* ou de *diazoéther*.

AZOIQUES GRAS

Les seuls azoïques véritables connus dans la série grasse ont été étudiés par M. Thiele et ses élèves.

Ces savants ont décrit :

1° Des dérivés de l'acide azodicarbonique

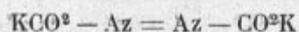


2° Des dérivés de l'acide azodiisobutyrique.

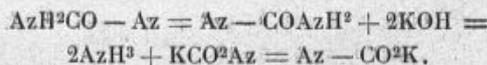
DÉRIVÉS DE L'ACIDE AZODICARBONIQUE

M. Thiele (1) n'a pu isoler l'acide azodicarbonique, mais a obtenu le sel de potassium dans l'action de la potasse sur l'azodicarbonamide (voir plus loin).

AZODICARBONATE DE POTASSIUM



On traite 10 grammes d'azodicarbonamide par une lessive de potasse exempte d'acide carbonique ; il y a formation d'ammoniaque et le tout se solidifie.



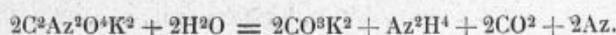
Le sel desséché sur des plaques poreuses est purifié par dissolution dans l'eau à 0°, puis précipitation par l'alcool absolu.

C'est une poudre cristalline jaune, stable à l'air, donnant avec l'eau des solutions très instables ; les alcalis retardent la décomposition ; la chaleur le décompose à partir de 100°.



(1) *Annales de Liebig*, **271**, p. 127.

L'eau le décompose en carbonate et hydrazine



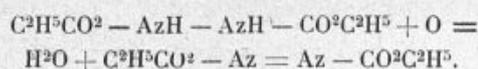
Les acides dilués provoquent la même décomposition.

Le sel de baryum est insoluble dans l'eau.

AZODIDICARBONATE D'ÉTHYLE

Il a été obtenu par MM. Curtius et Heydenreich (1) dans l'oxydation de l'hydrazinedicarbonat d'éthyle, celui-ci étant formé dans l'action de l'hydrazine sur l'éther chloroxycarbonique.

On dissout l'éther hydrazinique dans l'acide nitrique concentré, puis on ajoute 1/10^e du volume d'acide azotique fumant ; au bout de quelques heures le liquide se colore en rouge et des vapeurs nitreuses se dégagent

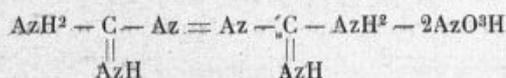


On étend d'eau ce qui précipite l'éther azoïque qui est recueilli, desséché sur CaCl², puis rectifié.

C'est une huile jaune, distillant sans décomposition dans le vide. Point d'ébullition 106° à P = 13 millimètres.

L'ammoniaque donne l'azodicarbonamide de Thiele ; les réducteurs reforment l'éther hydrazinedicarbonique.

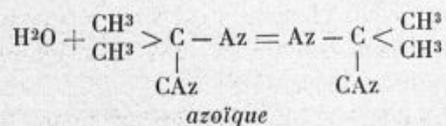
NITRATE D'AZODICARBONAMIDINE



On obtient ce corps dans l'oxydation du nitrate d'amidoguanidine par l'acide azotique et le permanganate de potassium.

Il y a dégagement d'azote, et bientôt le nitrate cristallise ; on recueille le précipité puis on le lave à l'alcool.

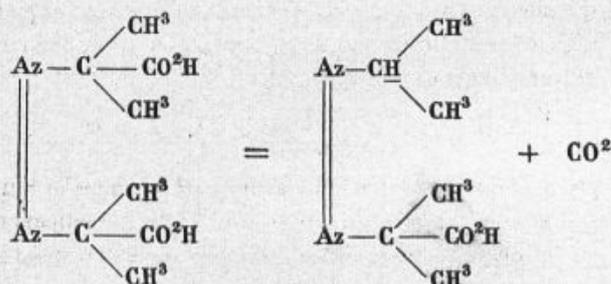
(1) *J. für prakt. Chemie* (2), 52, p. 460.



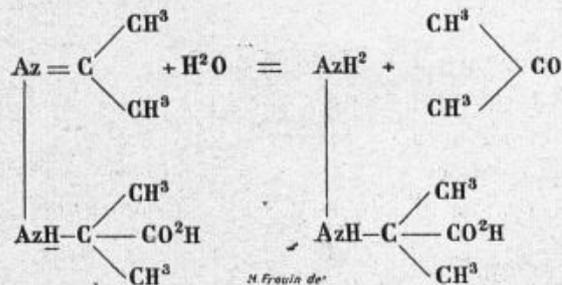
L'acide azoïque est inconnu, mais on a obtenu des sels, des éthers, l'imidoéther, l'amide, l'amidoxime, etc.

Ces azoïques se distinguent des autres composés du même ordre par leur couleur : les uns sont tout à fait incolores, d'autres à peine jaunes. Les réducteurs donnent les hydrazoïques.

L'acide libre n'a pu être obtenu ; en effet, quand on traite le sel de potassium par l'acide acétique, il y a formation d'acétone et d'acide hydrazineisobutyrique d'après les transformations suivantes :



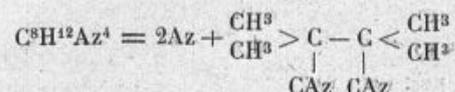
puis :



par transformation de



Les azoïques de ce groupe sont beaucoup moins stables que les azoïques aromatiques et se rapprochent plutôt des diazoïques. Quand on chauffe certains d'entre eux, ils perdent 2Az et le reste de la molécule ne parait pas autrement altéré. C'est ainsi que le *dinitrile azodisobutyrique* donne le *dinitrile tétraméthylsuccinique*.



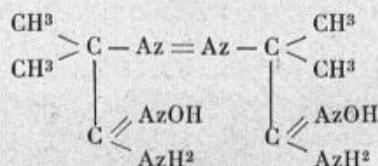
DINITRILE AZODISOBUTYRIQUE

On dissout le nitrile hydrazoïque dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique dilué, et on ajoute peu à peu de l'eau bromée jusqu'à coloration persistante, le dinitrile azoïque se dépose bientôt ; on le purifie par cristallisations dans l'alcool ou l'éther.

Aiguilles ou prismes volumineux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther. Il a pour formule $C^8H^{12}Az^4$.

La solution du nitrile azoïque dans l'alcool absolu traitée par un courant de gaz chlorhydrique donne, d'après une réaction générale des nitriles, le *chlorhydrate de l'imidoéther éthylique de l'acide azodisobutyrique*. On obtient par un procédé analogue l'*imidoéther méthylique*.

AMIDOXIME



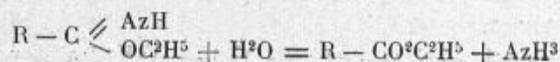
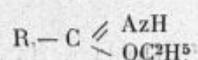
On obtient ce corps dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bicarbonate de sodium sur le nitrile dissous dans l'alcool absolu. Cristaux incolores fusibles à 148°-149°.

ÉTHERS

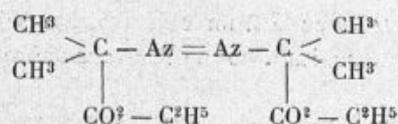
On les a préparés par deux méthodes différentes :

1° Oxydation des éthers de l'acide hydrazoisobutyrique formé par saponification du nitrile ; on oxyde par le brome ;

2° Action de l'eau sur les chlorhydrates des imidoéthers de l'acide azodiisobutyrique d'après une réaction générale des imidoéthers, c'est-à-dire transformation du groupement des imidoéthers



L'éther éthylique a pour formule



Il n'a pu être obtenu cristallisé : l'éther méthylique est en gros prismes blancs fusibles à 33°.

AMIDE

Obtenu dans l'action de l'ammoniaque sur les éthers.

Belles aiguilles brillantes, presque blanches, fusibles à 94°-95° ; dans ces conditions, c'est un hydrate à 2H²O ; on l'obtient anhydre par cristallisations dans l'alcool méthylique ; l'amide anhydre fond à 104°.

SEL DE POTASSIUM

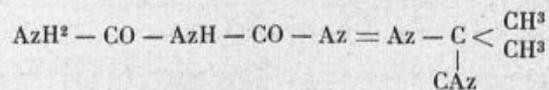
On l'obtient dans la saponification des éthers par le méthylalcoolate de potassium. Ce sel est en cristaux jaune très pâle, fusibles et se décomposant à 250°.

Il a pour formule C⁸H¹²Az²O⁴K² + H²O.

Le sel de potassium, les éthers portés à une certaine température perdent 2Az et donnent des dérivés de l'acide tétraméthylsuccinique (voir page 142).

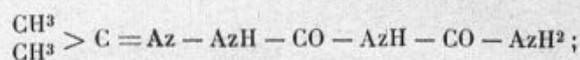
Nous pouvons rapprocher des dérivés précédents le corps suivant :

NITRILE DE L'ACIDE ALLOPHANYLAZOISOBUTYRIQUE

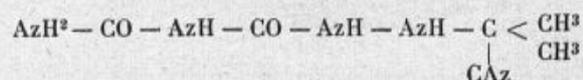


Il a été obtenu par MM. Thiele et Uhlfelder (1) à la suite des réactions suivantes :

Le *biuret* $\text{AzH}^2 - \text{CO} - \text{AzH} - \text{CO} - \text{AzH}^2$ traité par l'acide nitrique donne un dérivé nitré, que les réducteurs transforment en *amidobiuret*, $\text{AzH}^2 - \text{AzH} - \text{CO} - \text{AzH} - \text{CO} - \text{AzH}^2$; cet *amidobiuret* forme avec HCl un chlorhydrate qui, traité par l'acétone et l'acétate de sodium, donne l'*acétoneamidobiuret*



ce dernier traité par l'acide cyanhydrique donne le *nitrile de l'acide allophanylhydrazoisobutyrique* de formule



qui, oxydé par le permanganate de potassium, perd 2H et donne l'azoïque correspondant ; le nitrile azoïque est isolé du produit de la réaction par l'éther.

Le nitrile azoïque est en cristaux tabulaires jaunes, fondant à 127° avec décomposition. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Traité par les alcalis, il est détruit avec dégagement de gaz.

(1) *Annales de Liebig*, **303**, p. 104.

TABLE DES MATIÈRES

DIAZOIQUES DE LA SÉRIE GRASSE

	Pages.
PRÉFACE.	1

PREMIÈRE PARTIE

DIAZOIQUES INTERNES	3
-------------------------------	---

CHAPITRE PREMIER

CARBURES DIAZOIQUES

Diazométhane. — Préparation. — Propriétés.	5
Diazoéthane.	33
Phényldiazométhane.	33
Dérivés sulfonés du diazométhane.	34

CHAPITRE II

ACIDES DIAZOIQUES

Dérivés de l'acide diazoacétique	39
Diazoacétate d'éthyle.	39
— de méthyle.	42
COUSIN.	10

Diazoacétate d'amyle	42
Dérivés métalliques	44
Réactions des éthers diazoacétiques	45
Diazoacétamide	62
Diazoacétonitrile	63
Éthers de l'acide diazopropionique	65
Dérivés de l'acide diazosuccinique	67
Éther diazoxyacrylique	70
Dérivés de condensation des diazoïques	71
POLYMÈRES DES DIAZOÏQUES	76
Polymères du diazométhane	79-91
Acide bisdiazoacétique	81-84
Acide isobisdiazoacétique	82-89
Acide trisbisdiazométhane dicarbonique	82-89
Polymères du diazoacétamide	89
Acide bisazoxyacétique	95
Bisazoxy méthane	97

CHAPITRE III

Isodiazoïques	98
-------------------------	----

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

DIAZOÏQUES VRAIS DE LA SÉRIE GRASSE

Diazotates	104
Nitrosamines	105
Dérivés diazoaminés	113
Diazoïques sulfonés	118

CHAPITRE V

Anhydrides diazoïques	119
---------------------------------	-----

CHAPITRE VI

Diazoguanidine. — Carbamide imide azide	129
---	-----

TROISIÈME PARTIE

AZOIQUES DE LA SÉRIE GRASSE

Diazoéthoxane	137
Dérivés de l'acide azodicarbonique	138
— — azodiisobutyrique	140
Nitrile allophanylazoisobutyrique	144



