

On obtient ainsi de petits cristaux aiguillés, fusibles à 168°. Letts (1), Möhlau (2), Curtius (3), Thiele et Pickard (4) indiquent pour la dibenzylurée le P. F. 167°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1258; N, 12^{cc}, 4 (7° à 747 mm.). — Trouvé : N 0/0, 11.74. — Calculé pour C¹⁵H¹⁰N²O : N 0/0, 11.67.

J'ai effectué la même réaction avec la *p*-amino-acétophénone et la *p*-bromaniline; la première a donné un produit coloré en rouge brique, insoluble dans les dissolvants usuels; la seconde a donné une masse cristalline foncée, très peu soluble dans le benzène, avec coloration bleue. La réaction prend dans ces cas une allure plus compliquée et les produits formés n'ont pas encore pu être suffisamment étudiés à cause des difficultés matérielles.

Je me propose d'étudier la même réaction avec la thiosemicarbazide.

Kieff, 1919-1920.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut de l'Instruction publique.)

N° 132. — Sur quelques dérivés de l'acide azothydrique; par A. KORCZYNSKI (collaborateur ST. NAMYS-LOWSKI).

(12.5.1924.)

Escales (5) a commencé l'étude de l'action de l'acide azothydrique sur les quinones, mais il n'a isolé aucun dérivé bien défini. Oliveri-Mandalà (6) a démontré que la réaction avec la *p*-benzoquinone fournit un mélange de combinaisons, dont il a isolé l'azidohydroquinone.

Nous avons commencé d'étudier sous ce rapport les autres quinones, en espérant obtenir de meilleurs résultats; dans ce but nous avons choisi le chloranile, la tétrabromo-*o*-benzoquinone, la tétrabromo-diphénoquinone, la dichloro- α -naphtoquinone et les quinones libres comme l' α et β -naphtoquinone, l'antraquinone et la phénantraquinone. Pendant le cours de nos recherches parut la publication de Fries et Ochwat (7) qui s'occupe, entre autres réactions, de celle du chloranile ainsi que de la dichloro- α -naphtoquinone et de l'azoture de sodium et arrive à des résultats qui concordent en partie avec les nôtres. Il est prouvé ainsi que l'halogène comme substituant des quinones étudiées est remplacé par le groupe N³ sous l'action de l'azoture de sodium, tantôt dans un dissolvant neutre comme l'alcool ou l'éther, tantôt dans l'acide acétique.

Nous avons constaté que la réaction réussit aussi avec quelques

(1) *D. ch. G.*, t. 5, p. 92.

(2) *D. ch. G.*, t. 27, p. 3379.

(3) *Journ. prakt. Ch.* (2), t. 64, p. 321.

(4) *Lieb. Ann.*, t. 309, p. 203.

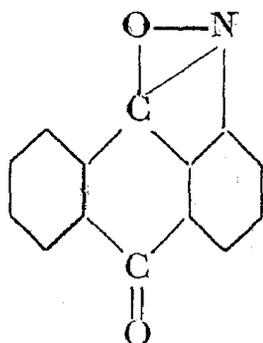
(5) *Chem. Zeit.*, t. 29, p. 31.

(6) *Gazz. Chim.*, t. 52, p. 11, 139.

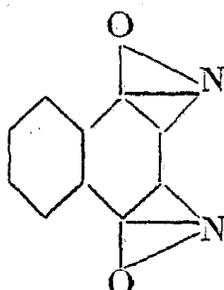
(7) *D. ch. G.*, t. 56, p. 1291.

quinones libres et que c'est le groupe CH dans la position ortho par rapport au carbonyle qui réagit; ainsi l'antraquinone et la phénanthrénoquinone se comportent d'une manière réfractaire. Mais il existe une différence entre l'action des quinones halogéno-substituées et des quinones libres. Dans le premier cas nous avons obtenu des azides, dans lesquels les groupes N^3 substituent un plus au moins grand nombre d'halogènes, dans le second nous avons obtenu des combinaisons qui diffèrent des azides puisqu'elles contiennent seulement un atome d'azote. Nous avons ainsi obtenu, à partir des α et β -naphtoquinones, des combinaisons de formule brute $C^{10}H^4(O)^2N$.

Ce sont des anthraniles, analogues à ceux que Schaarschmidt (1) et Gattermann (2) ont préparés à partir des azidoantraquinones, obtenus par la réaction diazoïque, en enlevant N^2 par le chauffage. Ces anthraniles auraient la constitution :



La facilité de scission de N^2 de la molécule de l'azide et sa transformation en anthranile devraient aussi causer la formation d'un bianthranile :

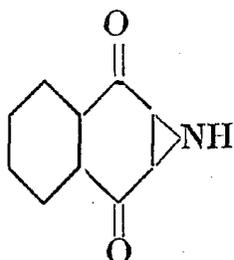


en partant de la biazido- α -naphtoquinone, qui provient facilement comme on l'a dit de la dichloro-2.3- α -naphtoquinone et de l'azoture de sodium. Cependant nous n'avons pu ni transformer la biazido-naphtoquinone en bianthranile, ni obtenir ce corps par l'action immédiate de l'azoture de sodium sur l' α -naphtoquinone en solution acétique, quoique cette réaction fournisse le mono-anthranile. On pourrait chercher la cause de ce fait dans les considérations suivantes : Le noyau benzénique dans la molécule du naphthalène pourrait résister à l'introduction des deux complexes anthraniliques, au contraire de l'antraquinone, dont Schaarschmidt a réussi à obtenir les bianthraniles en partant des 1,5 et 1,4-biazides.

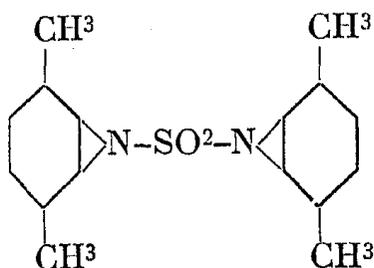
(1) *D. ch. G.*, t. 49, p. 1633.

(2) *D. ch. G.*, t. 49, p. 2117; *Ann. der Chem.*, t. 425, p. 136.

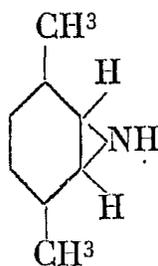
Nous pourrions interpréter cet empêchement en acceptant pour le mono-anile la formule suivante :



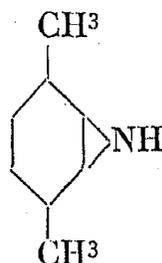
Lorsque deux groupes N³ se trouvent dans les positions 2 et 3 ils se gênent mutuellement dans la formation de l'anneau anthranilique. Cette interprétation n'est pas sans rapport avec celle qu'on admet pour les autres phénomènes observés chez les dérivés de l'acide azothydrique. Curtius et Schmidt (1) ont constaté que, de l'azide du sulfuryle et du *p*-xylène, se forme le composé :



qui perd SO² et produit deux corps : la *ps*-xylidine, qui répond à la formule :



et une base moins bien caractérisée qui aurait, par analogie, la constitution suivante :



Ces deux interprétations ne sont pas du tout satisfaisantes, parce que la première est seulement la constatation d'un fait et que la seconde n'explique pas pourquoi la β -azidoanthraquinone ne fournit pas l'antranile comme ce fait son isomère. On est obligé de constater que la connaissance des faits qui se rapportent aux

(1) *D. ch. G.*, t. 55, p. 1571.

azides est trop insuffisante pour expliquer ces phénomènes, d'autant plus que même la formule des anthraniles proposée par Schaarschmidt n'est pas acceptée sans réserves et que Gattermann a proposé une formule renfermant l'azote monovalent. Après nous être convaincus que l'halogène substituant des quinones peut être remplacé par le groupe N^3 , nous avons essayé de remplacer par ce groupe l'halogène mobile dans les autres combinaisons. Nos efforts n'ont pas donné un résultat positif avec le chloro-1-dinitro-2.4-benzène, mais, à partir du chlorure de picryle, nous avons obtenu la picrylazide; ses propriétés diffèrent un peu de celles qu'a données Purgotti (1). Il n'avait sans doute pas une combinaison absolument pure, en la préparant de la seule manière qui fut connue à cette époque, c'est-à-dire à partir de la picrylhydrazine. Les azides sont en général peu stables et le p. f. déterminé même dans des intervalles assez courts montre des différences importantes. La picrylazide perd N^2 dans l'acide acétique glacial bouillant et forme le dinitroso-1.2-dinitro-4.6-benzène, d'une manière analogue aux transformations décrites par Zincke (2) et Drost (3). Puisque nous avons constaté que le groupe N^3 comme substituant des quinones exerce une influence importante sur la couleur de ces corps, il restait à examiner, de ce point de vue, d'autres composés renfermant des chromophores. Nous avons préparé par la réaction diazoïque quelques azides, ainsi que des azides dérivant de la fluorène, de l'azobenzène et de la N-diméthylamino-méthyl-phénazine; nous avons constaté que l'influence du groupe N^3 est irrégulière; dans quelques cas elle est bathochrome, dans d'autres hypsochrome. On pourrait admettre que, parallèlement aux effets de l'influence mutuelle des groupes chromophores et d'autres groupes actifs, le changement de constitution du groupement N^3 peut ici jouer un certain rôle; ce groupe pourrait quelquefois correspondre avec

la formule $-N \begin{matrix} \swarrow N \\ \parallel \\ \searrow N \end{matrix}$, d'autres fois s'exprimer par la suivante :

$-N = N \equiv N$. On trouve dans la littérature la remarque (4) que les azides réduits au milieu alcalin fournissent des hydrazo-composés. Nos efforts pour réaliser cette réaction sont restés sans succès. En opérant avec un mélange de métaux et d'alcali, en exécutant la réduction par voie électrolytique ou bien au moyen du sulfure de sodium (en tenant compte des remarques qui se trouvent dans la littérature ultérieure), nous avons toujours obtenu les amines de la même manière qu'en milieu acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Azido-2-trichloro-3.5.6-benzoquinone-1.4. — On a fait dissoudre le chloranile dans une suffisante quantité d'acide acétique glacial

(1) *Gazz. Chim.*, t. 24, I, p. 575.

(2) *J. pr. Ch.*, [2], t. 53, p. 342.

(3) *Ann. der Chem.*, t. 307, p. 55.

(4) *Beilstein Handbuch*, t. 4, p. 1141.

et, à une T de 100° on a ajouté la quantité équimoléculaire d'azoture de sodium en poudre. La solution rougit aussitôt; on l'a filtrée et ajouté de l'eau en quantité insuffisante pour précipiter le produit total. Après avoir filtré, on a précipité le reste; le précipité qui a le poids environ de la moitié du chloranile fut cristallisé dans l'alcool jusqu'à un constant P. F. On réussit quelquefois à séparer le produit qui cristallise en petites aiguilles orange foncé, brunissant en 145° et fondant à 147-149°. Cette combinaison explose faiblement quand on la chauffe brusquement et se décompose tranquillement quand on la chauffe à une température qui n'est pas beaucoup plus élevée que le P. F.; dans ce cas elle donne un liquide rouge foncé qui garde cette couleur aussi après la solidification.

Analyse. — 0^{gr},1046 ont donné 14^{cc},55 N (T = 14°, P = 755 mm.); 0^{gr},0817 donnent 0^{gr},1387 AgCl. — Calculé pour C⁶O²N³Cl³ : N 0/0 16.65; Cl 0/0 42.15. — Trouvé N 0/0, 16.48; Cl 0/0, 42.0.

Diazido-2.5-dichloro-3.6-benzoquinone-1.4, décrite par Fries et Ochwat (1); se forme d'une manière plus commode quand on laisse agir deux molécules d'azoture de sodium sur la solution alcoolique bouillante du chloranile. On la sépare très facilement, par cristallisation dans l'alcool, du produit monosubstitué qui est plus soluble. En employant un petit excès d'azoture de sodium, on remarque la formation de petites quantités d'un corps d'une couleur plus foncée (rougeâtre violet) qui est peu soluble en acide acétique, ne se décompose pas dans ce dissolvant bouillant et possède des propriétés explosives plus prononcées que la combinaison bisubstituée; elle pourrait être la triazido-chloroquinone, mais la quantité était trop petite pour une étude plus exacte. En traitant l'azido-trichlorobenzoinone en solution alcoolique très diluée à la température de 20° par un excès d'azoture de sodium, on a obtenu la tétrazidobenzoinone décrite par Fries et Ochwat.

Azides provenant de la tétrabromo-o-benzoquinone et de la tétrabromo-diphénoquinone. — La tétrabromo-o-benzoquinone, traitée en solution dans l'acide acétique glacial par un excès d'azoture de sodium et agitée pendant 6 heures dans une machine, donne des cristaux noirs à reflets violets, qui se résolvent à l'air en poudre brune. Récemment préparés ils ne se dissolvent pas sans décomposition dans l'acide acétique, dans l'alcool ou l'éther. Abandonnés quelques jours dans un exsiccateur, ils montrent leur décomposition par une solubilité facile. Cette combinaison montre des propriétés explosives prononcées qui rendent impossible une analyse élémentaire; mais tous les faits favorisent la supposition que ce produit est la *tétrazido o-benzoquinone*.

L'opération avec la tétrabromo-diphénoquinone est d'autant plus difficile qu'elle est insoluble dans tous les dissolvants. On a procédé en agitant pendant 18 h. la suspension alcoolique de ce corps soigneusement pulvérisé avec un excès d'azoture de sodium. Ensuite on a lavé successivement le produit obtenu par l'acide acétique, l'alcool, l'éther et l'eau, jusqu'au point où le filtrat devint incolore. Il restait

(1) *Loc. cit.*

une poudre noire avec un reflet verdâtre. Sous l'action des acides concentrés elle se décompose, en colorant l'acide sulfurique en vert brun et l'acide azotique en rouge. L'eau bouillante la décompose aussi en dégageant l'azote. Dans les alcalis caustiques elle prend une couleur verdâtre, se décompose en dégageant du gaz et en se décolorant. Elle explose à 30°, ainsi que par friction ou par suite d'un choc. Le traitement de cette combinaison sèche est assez dangereux, ce qui rend impossible une analyse élémentaire. L'absence d'halogène montre évidemment que c'est la *tétrazido-diphénoquinone*. Cette combinaison se décompose aussi en quelques jours, ce qui se manifeste par l'augmentation de la solubilité dans la plupart des dissolvants organiques.

Anthranilo-2-naphtoquinone-1.4. — On a fait dissoudre 1^{gr},6 d' α -naphtoquinone en acide acétique glacial et on a ajouté la quantité équimoléculaire d'azoture de sodium. De la solution concentrée se précipite une masse cristalline, qui fut recueillie, lavée à l'eau et à l'alcool et cristallisée dans l'alcool. Il se forme des lamelles brun rougeâtre qui fondent à 203-204°. Le corps cristallisé de l'acide acétique glacial forme une combinaison moléculaire avec une molécule du dissolvant, qui cristallise en lamelles brunes d'un reflet rouge et perd l'acide acétique à 110°. L'anthranile cristallise aussi de l'eau; de petites quantités d'impuretés empêchent extraordinairement la cristallisation.

Analyse. — 0^{gr},1124 ont donné 7^{cc},6 N (T = 13°, P = 756 mm.); 0^{gr},1081 donnent 0^{gr},2772 CO² et 0^{gr},0281 H²O. — Calculé pour C¹⁰H⁸O²N : C 0/0, 70.16; H 0/0, 2.95; N 0/0, 8.1. — Trouvé : C 0/0, 69.95; H 0/0, 2.9; N 0/0, 8.0

Anthranilo-3-naphtoquinone-1.2. — On a dissout la β -naphtoquinone dans l'acide acétique dilué et on a ajouté à 30-40° une solution de la quantité équimoléculaire d'azoture de sodium en agitant pendant quelques instants. Il se sépare une masse cristalline qui fut recueillie, lavée à l'eau et à l'alcool. Le produit, qui se sépare avec un rendement de 70 0/0 de la quinone mise en réaction, fut cristallisé dans l'acide acétique glacial. Il se sépare sous la forme de lamelles brunes, qui contiennent l'acide acétique de cristallisation, qu'elles perdent à 110°. On peut le dissoudre dans de l'alcool, de l'éther ou de l'acétone. Il ne fond pas à 300° mais il brunit en se décomposant.

Analyse. — 0^{gr},1895 ont donné 13^{cc},0 N (T = 13°, P = 756 mm.); 0^{gr},1104 donnent 0^{gr},2829 CO² et 0^{gr},0291 H²O. — Calculé pour C¹⁰H⁸O²N : C 0/0, 70.16; H 0/0, 2.95; N 0/0, 8.1. — Trouvé : C 0/0 69.91; H 0/0, 2.95; N 0/0, 8.1.

On a déterminé le poids moléculaire dans l'alcool, en se servant de la méthode ébullioscopique. La moyenne de deux déterminations était 153 (calculé : 158) 0^{gr},1004 L = 9^{gr},7, $\Delta = 0,078^\circ$; 0^{gr},1293 L = 9^{gr},94, $\Delta = 0,093^\circ$.

Azido-2-fluorène. — La nitro-2-fluorène fut réduite d'une manière plus commode que celle indiquée par Diels (1). La substance bien pulvérisée a été chauffée pendant 3 h. au bain-marie

(1) *D. ch. G.*, t. 34, p. 1758.

avec une solution modérément concentrée de 3 parties de sulfure de sodium. On a recueilli le produit de la réaction par filtration du mélange rafraîchi. On a lavé le dépôt à l'eau, on l'a dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, ensuite, après l'avoir filtré, on l'a reprecipité par l'ammoniaque avec un rendement presque théorique. L' amino-2-fluorène a été diazoté de la manière décrite par Diels, et la solution du chlorure du diazofluorène fut traitée par l'azoture de sodium. Il s'est formé à l'instant un dépôt jaune, qui a donné après la cristallisation dans l'alcool des lamelles jaunes qui brunissent à 115° et fondent à 117° . L'azidofluorène brunit assez vite à la lumière et il est impossible de régénérer ce produit par cristallisation. Chauffé au delà du P. F., il explose faiblement. Pendant l'analyse selon Dumas on remarque que la décomposition passe par deux étapes bien accentuées : au commencement $2/3$ du total de l'azote se dégagent et ensuite, à une température plus élevée, se dégage le reste.

Analyse. — $0^{\text{sr}},1306$ ont donné $21^{\text{cc}},4$ N ($T = 17^{\circ}$, $P = 752$ mm.). — Calculé pour $C^{13}H^7ON^3$: N 0/0, 19.0. — Trouvé : N 0/0, 19.1.

Le dégagement de N^2 peut être étudié quantitativement, en chauffant l'azide dans une atmosphère de CO^2 et introduisant le gaz dans l'azotomètre. La décomposition s'effectue sans explosion, si la température ne monte pas à plus de $1-2^{\circ}$ en dessous du P. F.

Analyse. — $0^{\text{sr}},1028$ ont donné $10^{\text{cc}},9$ N ($T = 14^{\circ}$, $P = 756$ mm.). — Calculé pour N^3 : 0/0, 12.6. — Trouvé : 12.55 0/0.

Le résidu forme un corps brun, amorphe, qui ne fond pas à 300° ; il est soluble dans l'alcool et l'acétone, mais il ne cristallise pas. On peut l'obtenir de l'azidofluorène par une longue ébullition en acide acétique glacial. Le meilleur dissolvant pour cette combinaison est l'acétone qui le sépare facilement de l'azidofluorène. Ses solutions dans les dissolvants énumérés sont brun rouge. La composition répond à la formule $C^{13}H^7ON$.

Analyse. — $0^{\text{sr}},0541$ ont donné $3^{\text{cc}},3$ N ($T = 24^{\circ}$, $P = 748$ mm.). — Calculé pour $C^{13}H^7ON$: N 0/0, 7.0. — Trouvé N 0/0, 6.9.

L'azidofluorène subit le même changement sous l'influence de la lumière. On l'expose pendant 3 mois à la lumière en solutions benzéniques à $2\ 1/2-3\ 1/2$ 0/0 en tubes scellés. Elles brunissent après quelques heures et déposent sur le verre des tubes un précipité brun, qu'on enlève au moyen de petits morceaux de verre, placés d'avance.

En ouvrant les tubes on a remarqué une pression de gaz. On a purifié le dépôt avec de l'éther et du benzène qui le séparent des traces de l'azidofluorène et on a essayé de le cristalliser en acétone avec le même résultat négatif que dans l'expérience précédente. Il se sépare toujours une poudre amorphe.

p-Azido-azobenzène. — On a pulvérisé l'aminoazobenzène dans un mortier avec la quantité calculée de nitrite de soude et, après le refroidissement avec de la glace, on a ajouté de l'acide chlorhydrique dilué contenant 4 molécules de HCl. Après avoir filtré le

liquide de l' amino-azobenzène inattaqué on a détruit l'acide azoteux au moyen de l'urée et on l'a versé dans une solution diluée contenant un petit excès d'azoture de sodium. Un précipité jaune se sépare, qui donne après la cristallisation en alcool dilué des aiguilles jaune pâle fondant à 91-93°. L'azidoazobenzène se dissout dans la plupart des dissolvants organiques.

Analyse. — 0^{gr},1089 ont donné 29^{cc},6 N (T = 20°, P = 757 mm.). — Calculé pour C¹²H⁹N³: N 0/0, 31.4. — Trouvé: N 0/0, 31.54.

Méthyl-2-azido-3-diméthylamino-6-phénazine. — Nous avons obtenu le rouge de toluylène, qui est nécessaire pour la synthèse de ce corps, d'une manière un peu différente de celle qu'a décrit Witt (1): on a mélangé les solutions de 36 gr. du chlorhydrate de la *p*-nitrosodiméthylaniline et de 24 gr. de la *m*-toluylènediamine, chacun en 500 cc. d'eau et on a fait bouillir le liquide pendant 20 minutes; après l'avoir filtré et refroidi on l'a traité avec une quantité d'ammoniaque diluée insuffisante pour précipiter complètement la base colorante. Le rouge de toluylène se sépare et dans le filtrat bleu reste l'hydrobase. Ce mode de procéder est plus commode et plus rapide que le traitement du mélange avec du protochlorure d'étain. Le rouge préparé ainsi est absolument pur après deux cristallisations en alcool dilué. On a fait dissoudre le rouge de toluylène dans l'acide chlorhydrique dilué contenant 4 mol. de HCl et on l'a diazoté à la manière usuelle. Le liquide a été filtré à 0° et traité avec de l'azoture de sodium en solution diluée; la réaction terminée, on a précipité avec de l'ammoniaque et cristallisé en alcool dilué. Ce dérivé du rouge de toluylène forme de petites aiguilles rouges, qui fondent à 171-172° en se décomposant. Il se dissout dans les dissolvants organiques communs; il se dissout en acide sulfurique concentré avec une couleur vert foncé qui passe par dilution au violet. L'acide chlorhydrique conc. donne une coloration verte et après la dilution on obtient un liquide violet. La substance sèche pulvérisée a un ton plus violet que le rouge de toluylène; elle ne se garde pas longtemps sans se décomposer.

Analyse. — 0^{gr},1246 donnent 32^{cc},5 N (T = 20°, P = 758 mm.). — Calculé pour C¹⁵H¹⁴N⁶: N 0/0, 30.21. — Trouvé: N 0/0, 30.31.

Trinitro-2.4.6-azido-1-benzène. — On a traité la solution de 10 gr. du chlorure de picryle en alcool dilué et refroidi avec une solution aqueuse concentrée d'azoture de sodium, en l'ajoutant par petites parties et agitant au moyen d'une turbine. Le corps qui se sépare pendant la réaction disparaît par suite de l'agitation, et après la réaction finie, il se dépose sous forme microcristalline. Son poids a été de 8^{gr},7. Dans le liquide-mère on a trouvé de petites quantités de cette combinaison et le reste du chlorure inaltéré. La picrylazide a été recueillie, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool. Elle forme des petits cristaux qui fondent à 89-90° en se décomposant; la décomposition se fait d'une manière tranquille

(1) *D. ch. G.*, t. 12, p. 931.

même si l'on porte subitement à la température de fusion. Elle se dissout facilement dans les dissolvants organiques communs et se sépare sans changement si la solution n'a pas été chauffée. Bouillie dans de l'acide acétique glacial elle se transforme dans la combinaison décrite plus bas.

Sous l'influence de la lumière, même diffuse, la couleur de cette combinaison devient jaune foncé.

Analyse. — 0^{gr},1460 ont donné 41^{cc},5 N (T = 20°, P = 761 mm.). — Calculé pour C⁶H²O⁴N⁴ : N 0/0, 33.08. — Trouvé : N 0/0, 33.16.

Des quantités équimoléculaires de picrylazide et d'aniline ont été dissoutes en éther et, après une 1/2 heure, on a chauffé le mélange pendant 1 h. 1/2 au bain-marie jusqu'à l'ébullition. Il se dépose un corps orange qu'on a recueilli, lavé successivement à l'acide chlorhydrique étendu, l'eau et l'alcool et cristallisé dans l'alcool. Le P. F. et l'analyse élémentaire ont démontré que la combinaison obtenue est identique avec le trinitro-diphénylamine de Bamberger et Müller (1).

Dinitroso-1.2-dinitro-4.6-benzène. — On a fait dissoudre à 100° 2^{gr},5 de chlorure de picryle dans la quantité suffisante d'acide acétique et, après avoir ajouté 0^{gr},8 d'azoture de sodium, on a chauffé pendant une heure au bain-marie. Le liquide qui brunit légèrement a été versé dans l'eau et filtré. Une ébullition prolongée, la température plus élevée et un excès de NaN³ diminuent le rendement.

Le corps précipité est jaune pâle : il se dissout dans la plupart des dissolvants organiques. On le purifie avec du charbon animal et le cristallise dans l'acide acétique dilué. Il forme des aiguilles jaunes ou des plaques, qui paraissent plus foncées. P. F. 172°. Sous l'influence de la lumière il brunit, subit une décomposition plus avancée et ne se laisse pas régénérer par cristallisation. Le dinitroso-1.2-dinitro-4.6-benzène se dissout dans les alcalis caustiques avec une couleur brune, et les acides reprécipitent seulement une petite partie de la quantité initiale.

Analyse. — 0^{gr},1281 ont donné 0^{gr},1488 CO² et 0^{gr},0102 H²O; 0^{gr},1047 donnent 22^{cc},3 N (T = 20°, P = 764 mm.) — Calculé pour C⁶H²O⁴N⁴ : C 0/0, 31.86; H 0/0, 0.89; N 0/0, 24.79. — Trouvé : C 0/0, 31.69; H 0/0, 0.89; N 0/0, 24.94.

L'influence du groupe N³ sur la couleur est remarquable. Dans la série : fluorènone (jaune), amino-2-fluorènone (rouge), azido-2-fluorènone (jaune) elle ne s'accroît pas, mais les dérivés du chloranile, ayant les halogènes substitués par N³, sont rouges ou bruns. L'azobenzène est orange, l'amino-composé est orange brun et l'azido-composé jaune. Il est évident que dans ces cas on ne peut pas constater une régularité. Par la publication des résultats obtenus jusqu'à présent, nous voudrions nous réserver le droit de pousser nos recherches sur ce sujet, et ceci à cause des autres publications citées au commencement de notre note.

Institut de chimie organique de l'Université de Poznan.

(1) *D. ch., G.*, t. 33, p. 108.