

# Sur la tautomérie de coloration dans les nitrosoamido-pyrimidones

Autor(en): **Lifschitz, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **43 (1917)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

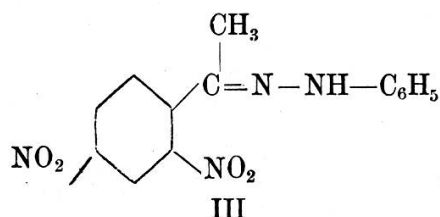
Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743044>

## **Nutzungsbedingungen**

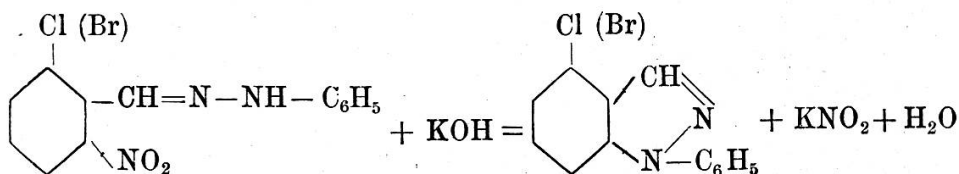
Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

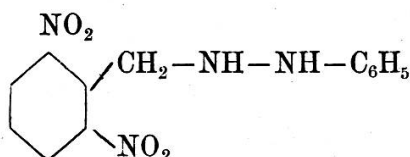
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.



Ces faits s'expliquent par des hypothèses stéréochimiques. En remplaçant dans la phénylhydrazone de la 2-6-dinitrobenzal-déhyde un groupe nitro par du chlore ou du brome, la capacité de cyclisation est maintenue, car la phénylhydrazone de la 2-chlor-6-nitrobenzal-déhyde et son dérivé bromé correspondant, perdent de l'acide nitreux sous l'action des alcalis, en se transformant soit en phénylchlorisindazol, soit en phénylbromisindazol



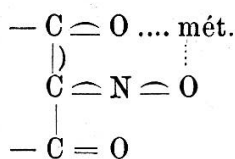
En éliminant la double liaison dans la chaîne latérale de la phénylhydrazone de la 2-6-dinitro-benzaldéhyde, la capacité de cyclisation disparaît, car la 2-6-dinitro-benzylphénylhydrazine



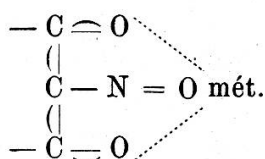
ne dégage pas d'acide nitreux sous l'action des alcalis.

J. LIFSCHITZ (Zurich). — *Sur la tautomérie de coloration dans les nitrosoamido-pyrimidones.*

La nature de la chromoisomérisie et de la polychromie dans les sels d'oximidocétones est en principe connue, ainsi que l'auteur l'a exposé il y a déjà longtemps. La réaction spectroscopique de ces substances pouvait, en admettant dans les formules I et II des valences secondaires, s'interpréter ainsi : l'absorption visible est le résultat d'un groupement NO, lequel peut être modifié dans ses propriétés optiques par une valence secondaire, mais la bande sélective dans l'ultraviolet, analogue à celles de tous les sels conjugués (des dicétones, cétones nitrées, etc.) est due au noyau de valences secondaires. Ici comme partout un noyau de valences secondaires devrait se comporter comme un chromophore sui generis.



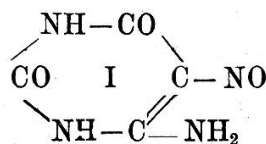
I



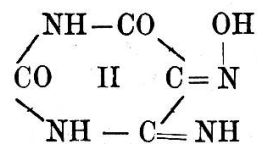
II

Cette supposition, importante au point de vue de la théorie des chromophores, pouvait être amplement soutenue théoriquement et expérimentalement. Mais une vérification plus complète n'en était pas moins désirable, spécialement vis-à-vis d'une opinion contraire qu'a énoncée par exemple H. Ley. D'après celui-ci, la bande de l'ultraviolet des sels conjugués serait le résultat d'une action bathochrome de la formation de sel. Le O-métal étant plus fortement auxochrome que O-H, la bande de l'acide libre, qui se trouve dans la région non explorée de l'ultraviolet, devrait, lors de la formation du sel être déplacée vers des ondes plus longues et devenir ainsi visible (comme dans le cas du sel de potassium du phénol).

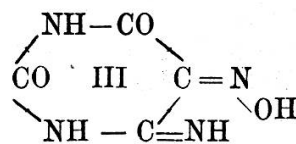
L'auteur a pu démontrer directement, en se servant de la nitrosoamidopyrimidone et de ses sels, que cette supposition n'est pas exacte et que la bande de l'ultraviolet des sels ou des combinaisons conjuguées est provoquée uniquement par la présence d'un noyau de valences secondaires. Un sel monosodique de ce composé, auquel on peut attribuer entre autres par exemple les formules I-III, a été obtenu par Traube comme produit intermédiaire dans sa synthèse de l'acide urique; mais il n'a pas isolé le corps libre et a renoncé à l'étudier.



Nitroso amidocétone



trans Oximide-imidocétone

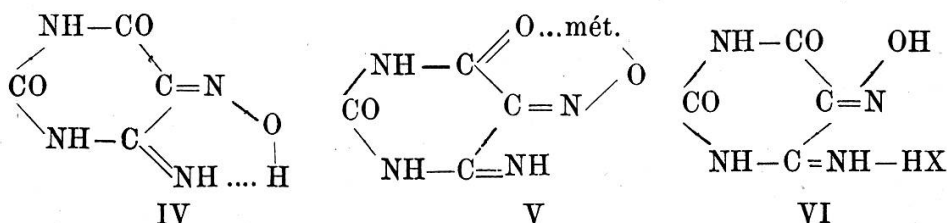


cis Oximide-imidocétone

La nitrosoamidopyrimidone donne naissance à des sels sous l'influence soit des acides soit des bases. On l'a obtenue jusqu'à présent sous 3 formes différentes: rouge-violet, par réaction du sel alcalin avec des acides dilués; bleu-violet, en nitrosant directement l'amidopyrimidone; jaune, par hydrolyse du sulfate ou du chlorhydrate. Les sels alcalins neutres sont rouge-clair de nuances différentes, le sel d'ammonium est rouge-violet, celui de magnésium jaune, etc. Les sels-acides sont violet-rouge. Le sel d'argent rouge se transforme à chaud en un isomère violet-foncé. La preuve de l'isomérisation résulte du fait que les deux sels, traités de la même manière par  $C_2H_5J$  et de l'alcool donnent des produits différents. Le sel de sodium donne de nouveau, dans les mêmes conditions,

des dérivés éthyliques différents que l'auteur se propose d'étudier encore. Le sulfate, le chlorure, etc., sont blancs et leur solution dans les acides minéraux forts est incolore.

L'examen spectroscopique démontre que l'acide libre et le sel de soude dans l'eau ne diffèrent entre eux que dans la zone visible du spectre, mais qu'ils sont presque identiques dans l'ultraviolet. L'absorption dans l'ultraviolet n'a donc aucune corrélation avec la formation de sel et ne peut pas être provoquée par son action bathochrome. La solution incolore du chlorhydrate dans l'acide chlorhydrique concentré présente à peine un spectre d'absorption sélectif dans l'ultraviolet ; la bande du sel et de l'acide fait complètement défaut. Ceci ne peut résulter que du fait que l'acide libre et le sel alcalin correspondent aux formules conjuguées IV ou V et le chlorhydrate à la formule non-conjuguée VI



Or la nitrosoamidopyrimidone, ou son sel, présente une action optique identique à celle des violurates et des corps analogues. Le chlorhydrate se comporte d'une manière semblable à celle de l'acide violurique libre. Dans ces corps aussi les effets bathochromes de la formation de sel ne peuvent non plus provoquer l'absorption dans l'ultraviolet. A la base du chlorhydrate VI devrait se trouver la modification «trans» jaune, de la nitrosoamidopyrimidone II ; la modification rouge-violet, la plus stable, pourrait être considérée comme la cis-oximide-imidocétone III, et la modification instable bleu-violet comme la véritable nitrosoamidocétone I. Mais il est probable que les corps solides ainsi que les solutions sont des mélanges des trois formes. Leur étude n'est pas encore terminée. Mais en tous cas l'importance du noyau de valences secondaires, comme chromophore des combinaisons conjuguées, est certaine. Ces recherches seront poursuivies.

J. LIFSCHITZ (Zurich). — *Recherches sur le chromophore de l'indigo.*

Les recherches sur le chromophore de l'indigo ont été reprises dernièrement par Claasz. Ce savant a démontré qu'il est impossible que le système conjugué de liaison double  $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$  soit le chromophore cherché, ce que confirment absolument les essais spectroscopiques. D'après Claasz, l'indigo a la formule I,