Conditions d’utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- Le Conservatoire numérique communément appelé le Cnum constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d’œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s’inscrit dans le cadre de la loi nº 78-753 du 17 juillet 1978 :

- **la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue (Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - http://cnum.cnam.fr)**
- **la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l’objet d’une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.**

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- **les reproductions de documents protégés par le droit d’auteur, uniquement consultables dans l’enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l’autorisation préalable du titulaire des droits.**

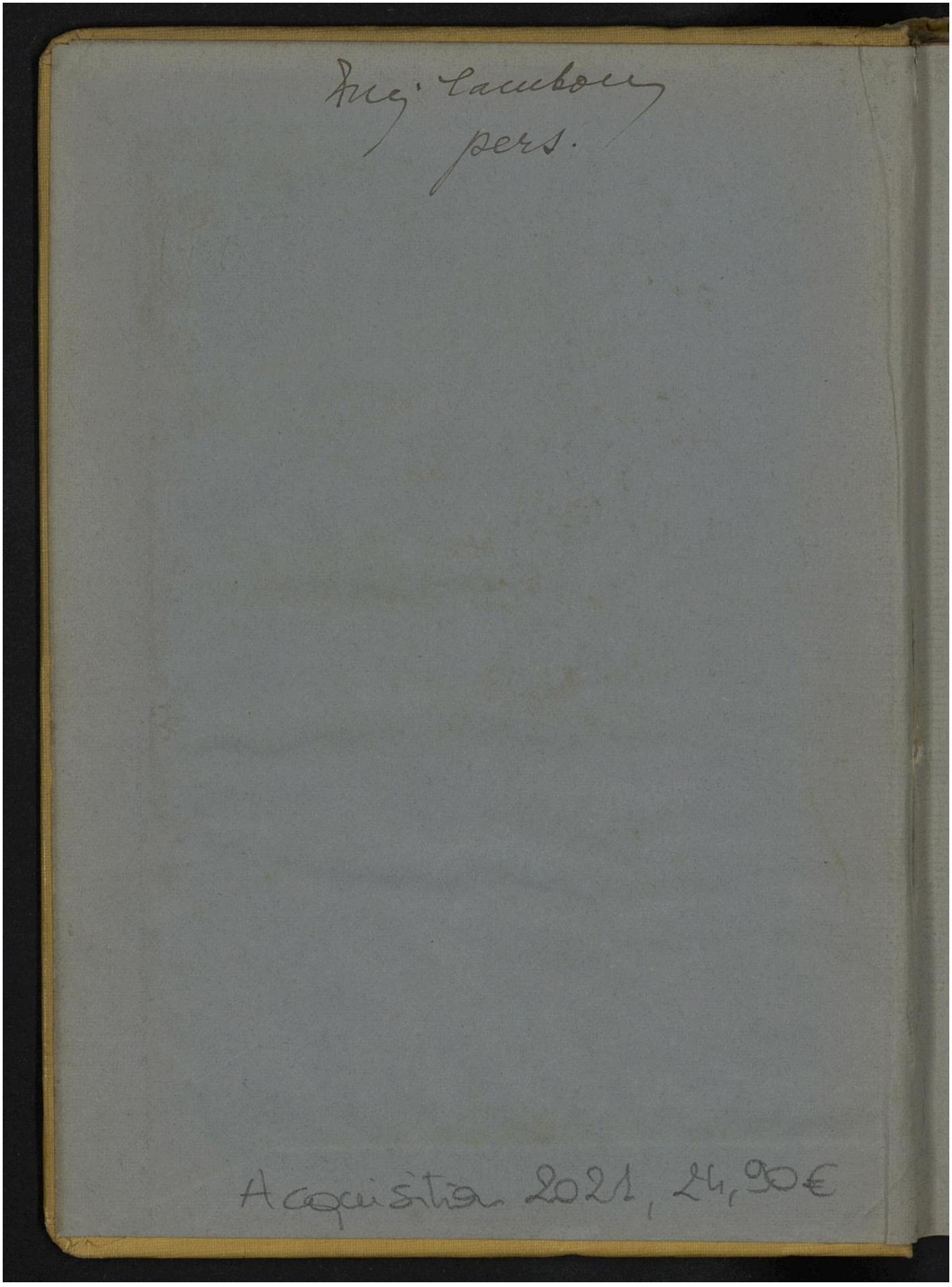
4- Pour obtenir la reproduction numérique d’un document du Cnum en haute définition, contacter cnum(at)cnam.fr

5- L’utilisateur s’engage à respecter les présentes conditions d’utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d’une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

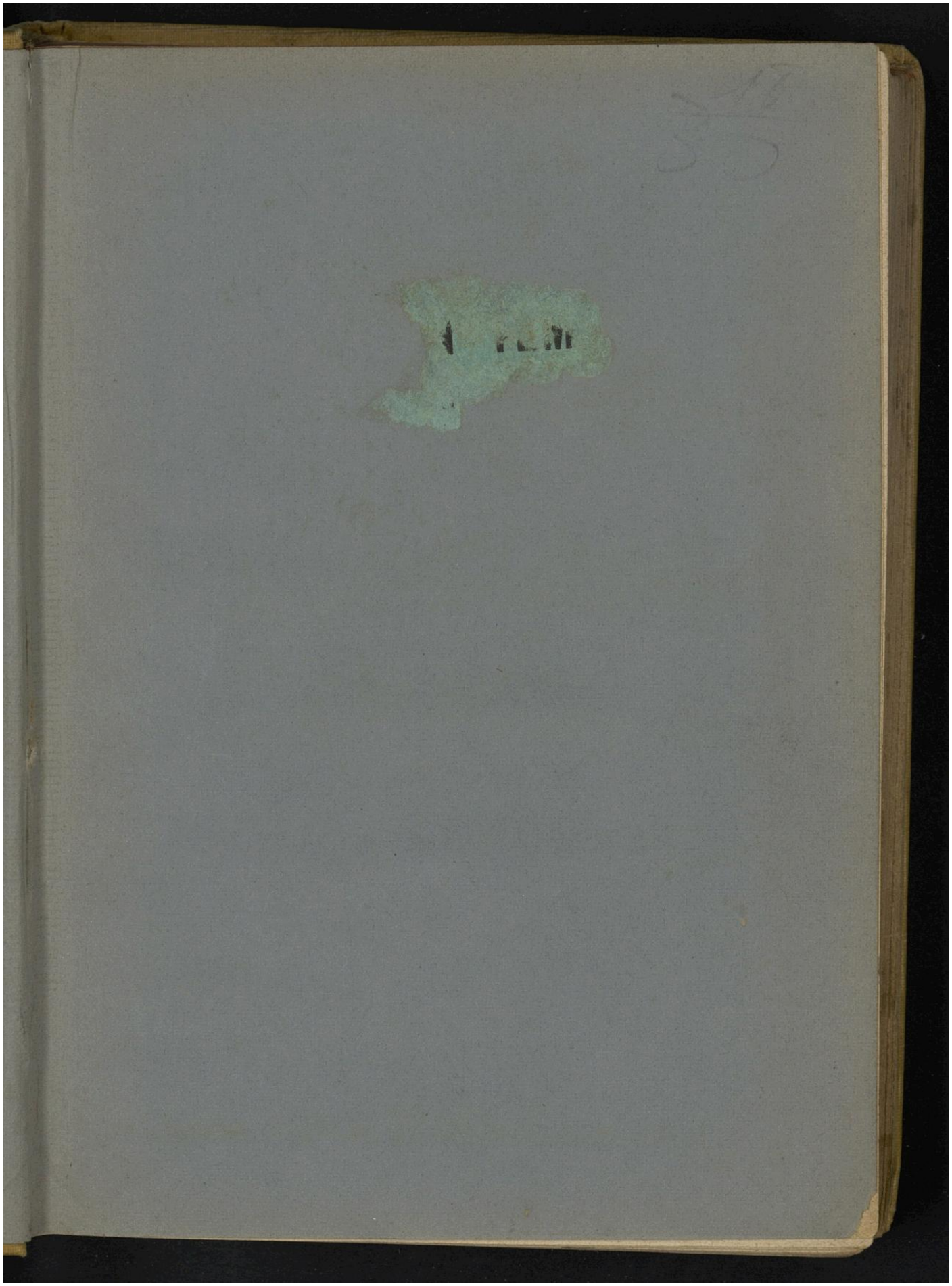
6- Les présentes conditions d’utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

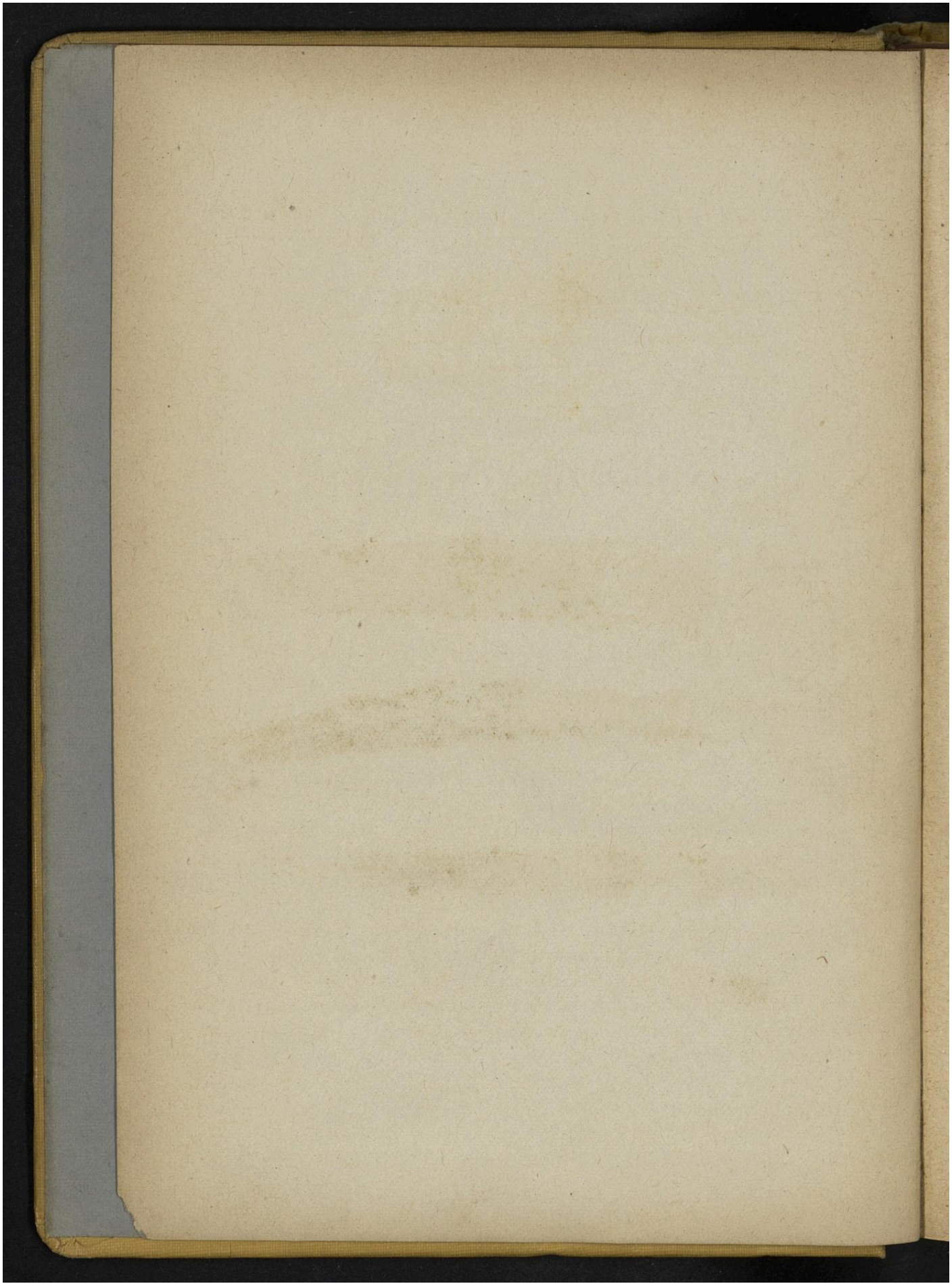
Auteur(s)	**Wahl, André (1872-1944)**
Titre	**L'industrie des matières colorantes organiques**
Adresse	**Paris : O. Doin et fils, 1912**
Collection	**Encyclopédie scientifique, Bibliothèque des industries chimiques**
Collation	**1 vol. (VIII-397-12 p.)**
Nombre de vues	**430**
Cote	**CNAM-BIB A 51935**
Sujet(s)	**Colorants -- Chimie**
Thématique(s)	**Matériaux**
Typologie	**Ouvrage**
Langue	**Français**
Date de mise en ligne	**10/06/2022**
Date de génération du PDF	**10/06/2022**
Permalien	http://cnum.cnam.fr/redir?A51935



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Octave DOIN et FILS, éditeurs, 8, place de l'Odéon, Paris.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du Dr TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE

DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : **Juvénal DERÔME**

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal,
Inspecteur des Etablissements classés.

Le développement des industries chimiques est l'un des facteurs économiques les plus importants de la société moderne, et les progrès réalisés par ces industries ont souvent amené de véritables révolutions commerciales. La soude, par exemple, qui, préparée en 1860 par le procédé Leblanc, valait 650 francs, tomba subitement à 280 francs la tonne quand apparut le procédé Solvay. De même le kilogramme d'aluminium qui, préparé par Henri Sainte-Claire Deville, valait, en 1854, 3000 francs, se vend aujourd'hui environ 3 francs, grâce aux méthodes nouvelles de l'électrochimie. Enfin est-il besoin de rappeler que la découverte de l'alizarine, par Grabe et Libermann, a profondément troublé le commerce des départements français producteurs de garance ? Les procédés les plus classiques eux-mêmes se transforment, et les vieilles chambres de plomb de l'acide sulfurique risquent de disparaître pour faire place au procédé dit *de contact*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce n'est pas toujours sans luttes que se font ces transformations : le four électrique semblait appelé, il y a quelques années, à remplacer très rapidement, en métallurgie, même le haut fourneau, et déjà l'on entrevoyait l'époque où les grosses usines métallurgiques déserteraient, dans une certaine mesure, les pays de houille noire pour ceux de houille blanche ; mais voici que de nouvelles études apprennent à mieux utiliser l'énergie calorifique des hauts fourneaux, voici que la production économique de l'oxygène industriel semble pouvoir permettre bientôt de réduire le volume de ces colosses de la métallurgie, et, mettant mieux leurs services à la portée de l'industrie de moyenne puissance, paraît devoir retarder la transformation entrevue.

Mettre au point l'état actuel des procédés utilisés dans les diverses branches de l'industrie chimique, tel est le but de cette Bibliothèque. Elle s'adresse, en tout premier lieu, aux industriels, qui, plus que jamais, ont besoin de véritables connaissances encyclopédiques pour s'assurer le succès. La clientèle, de plus en plus gâtée par les conquêtes de la science, a des désirs de plus en plus impérieux : pour les comprendre, les réaliser, les développer, il ne faut pas seulement connaître *une* industrie, il faut être familiarisé avec les méthodes et les progrès des industries voisines. Pour gagner du temps, il faut savoir choisir, parmi les procédés d'analyse, ceux qui sont les plus rapides et les plus sûrs. Pour créer, enfin, il faut avoir des vues d'ensemble sur l'enchaînement naturel et logique des différentes industries.

Souvent aussi il est utile de se souvenir des choses momentanément tombées presque dans l'oubli, et que tout à coup le perfectionnement d'un détail ramène au premier plan : n'est-ce pas le cas de cette préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact que nous citions plus haut ? Dès 1831, Philips l'entreprend, mais

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

il y renonce parce que la mousse de platine qu'il emploie se trouve rapidement hors d'usage ; en 1838, Kuhlmann n'est pas plus heureux ; ce n'est qu'en 1875 que M. Winckler réalise avec succès cette préparation industrielle : il lui avait suffi de commencer par purifier les gaz, air et anhydride sulfureux, avant leur passage sur la mousse de platine !

C'est aux divers desiderata précédents que répondront les livres de cette Bibliothèque : les différentes méthodes de transformation des matières premières, dont l'origine aura été soigneusement indiquée, y seront l'objet d'une critique scientifique serrée, tous les brevets dignes d'intérêt y seront analysés, les conditions économiques y seront discutées ; une très complète étude bibliographique terminera tous les ouvrages.

Nous espérons qu'ils ne seront pas lus seulement par les industriels, et que tous les chimistes, quelles que soient leur origine et leurs attaches, s'y intéresseront. N'y a-t-il pas nécessairement un étroit lien entre la chimie pure et la chimie appliquée ? Que de perfectionnements furent amenés par les études de chimie pure ! Boussingault, par exemple, pour extraire l'oxygène de l'air, transformait au contact de l'air, à 600°, de la baryte en bioxyde de baryum, qu'il ramenait ensuite à l'état de baryte en le portant à 800° ; mais la baryte résiste mal à ces alternatives de température, et s'effrite : les frères Brin, utilisant un autre résultat de l'étude faite, en chimie pure, des lois de la dissociation, ont transformé le procédé Boussingault, qui ne donnait pas un bon rendement, en un procédé vraiment industriel, en faisant intervenir les variations de pression de l'oxygène au-dessus de la baryte maintenue à température constante.

Par contre combien souvent les besoins de la chimie industrielle n'ont-ils pas orienté le courant des études théoriques ? N'est-ce pas l'espoir de produire soit de nou-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

velles matières colorantes, soit de nouveaux parfums, qui a conduit tant de chercheurs vers la chimie organique ?

L'abîme que l'on dit quelquefois exister entre l'usine et le laboratoire de chimie pure n'est donc qu'un fossé artificiel. C'est pour travailler à le combler un peu que nous avons tenu à choisir nos auteurs à la fois parmi les industriels directement spécialisés et parmi les chimistes de laboratoire que leurs études rendent particulièrement compétents dans le domaine de la chimie appliquée.

On verra dans la liste ci-contre que chacun des grands chapitres de l'industrie chimique constitue, dans notre publication, un volume ; cela permettra, par des réimpressions opportunes, de toujours maintenir cette Bibliothèque au niveau des derniers progrès de la Science.

Les volumes seront publiés dans le format in-18 jésus cartonné ; ils formeront chacun 350 pages environ avec ou sans figures dans le texte. Le prix marqué de chacun d'eux, quel que soit le nombre de pages, est fixé à 5 francs. Chaque ouvrage se vend séparément.

Voir, à la fin du volume, la notice sur l'ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE, pour les conditions générales de publication.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE DES VOLUMES
ET LISTE DES COLLABORATEURS

Les volumes publiés sont marqués par un *

1. **Les industries du gaz, de l'air et de l'eau,** par R.-J. Lévy, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de l'Institut chimique de Nancy.

*2. **L'Eau dans l'Industrie (Applications et purification),** par G. Bourrey, Ingénieur Chimiste des Chemins de fer de l'État, Inspecteur de l'enseignement technique au Ministère du Commerce et de l'Industrie.

3. **Charbons naturels et artificiels,** par J. Leroide, Licencié ès sciences, Sous-chef des Travaux pratiques à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

4. **Les combustibles gazeux et leurs sous-produits,** par J. Leroide.

5. **Les Petites Industries des Métalloïdes (Brome et Iode ; — Acide fluorhydrique et fluorures ; — Soufre, sulfites, hydro et hyposulfites ; sulfure de carbone ; anhydride carbonique ; — borax et acide borique),** par C. Gazel Licencié ès sciences, Ingénieur chimiste.

* 6. **L'Industrie des Acides Minéraux (SO^4H^2, HCl, AzO^3H),** par E. Baud, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Marseille.

7. **Chlore, Hypochlorites et Chlorates,** par G. Darzens, Agréé de Physique, Répétiteur à l'Ecole Polytechnique, Inspecteur des Établissements classés.

8. **Sodium, Soude et Sels de soude,** par G. Darzens.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

9. **L'Industrie des Sels de potasse,** par A. Rigaut, Préparateur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Paris.

10. **Les Industries des Métaux alcalino-terreux, du Magnésium du Zinc et du Cadmium,** par M. Moniotte, Licencié ès sciences. Ancien élève de l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

11. **Les Industries de l'Étain, de l'Antimoine et de l'Arsenic,** par M. Moniotte.

12. **L'Industrie de la Fonte,** par E.-M. Goutal, Professeur, Chef des Travaux Chimiques à l'École Nationale Supérieure des Mines.

13. **Fers et Aciers,** par M. Goutal.

14. **L'Industrie du Cuivre,** par G.-H. Niewenglowski, Professeur au Lycée de Tunis, et P. Niewenglowski, Ingénieur au Corps des Mines (Vesoul).

15. **Aluminium, Aluminothermie. Alumine et ses sels,** par P. Nicolardot, Capitaine d'artillerie. Docteur ès sciences.

* 16. **Industries du Manganèse, du Chrome, du Nickel, et du Cobalt,** par L. Ouvrard. Docteur ès sciences, Directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de Chimie générale à la Sorbonne.

* 17. *a*. **Industries du Plomb et du Mercure : I. Métallurgie** par A. Bouchonnet, Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

* 17. *b*. **Industries du Plomb et du Mercure: II. Composés,** par A. Bouchonnet.

18. *a*. **Industrie des Métaux précieux : I. L'Or,** par H. Guerreau, Ancien Chimiste des Mines Crown Deep, Robinson Central Deep, Rose Deep (Transwaal).

18. *b*. **Industries des Métaux précieux: II. Argent et Métaux de la Mine de Platine,** par Dietz, Directeur de l'Usine d'affinage du Comptoir Lyon-Alemand, et M. Molinié, Ingénieur Chimiste, chef de Laboratoire de l'affinage Lyon-Alemand.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

*19. **Industries des Métaux Secondaires et des Terres Rares**, par P. Nicolardot.

20. **Chaux, Ciments, Plâtre et Mortiers**, par F. Lemaire, Ingénieur des Arts et Manufactures.

*21. **Pierres et Matériaux artificiels de Construction**, par A. Granger, Docteur ès sciences, Professeur à l'École d'application de la Manufacture de Sèvres.

22. **La Poterie**, par A. Granger.

23. **La Verrerie**, par A. Granger.

24. **Couleurs minérales et Émaux**, par L. Vezien, Ingénieur Chimiste, Licencié ès sciences (École de Physique et Chimie) et A. Boileau, Ingénieur Chimiste.

25. **Composés amoniacaux et cyanures**, par E. Vallée, Ingénieur Chimiste.

26. **Industries des Acides organiques et Industries dérivées. (Distillation des Bois, etc.)**

27. **L'Industrie du sucre**, par A. Vila, Licencié ès sciences, Attaché à l'Institut Pasteur.

28. **Alcool et Distillerie**, par A. Monvoisin, Chef des travaux à l'École nationale vétérinaire d'Alfort.

29. **Le Pétrole.**

30. **Les Huiles de Graissage**, par F. March, Docteur ès sciences, Chef de la Section des Recherches et Essais des matières végétales au Laboratoire d'essais des Arts et Métiers.

31. **Résines, Huile, Siccatives et Vernis**, par Nouvel, Licencié ès sciences, Ingénieur Chimiste.

*32. **L'Industrie des Matières Colorantes Organiques**, par A. Wahl, Professeur de chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Nancy.

33. **Blanchiment, Teinture et Impression**, par O. Piequet, Ingénieur chimiste.

34. **L'Industrie des Corps gras**, par Hébert, Chef des Travaux chimiques à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

35. **L'industrie des os et des Débris Animaux (Colles, gélatine, Phosphates et Phosphore)**, par L. Vezien.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

36. **Le Caoutchouc et la Gutta**, par E. Tassilly, Docteur ès sciences, chargé de conférences de Technologie à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

37. **L'Industrie des Fibres végétales.**

38. **L'Industrie du papier**, par V. Thomas, Professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.

39. **Les Matières plastiques artificielles**, par A. Helbronner, Docteur ès sciences, et E. Vallée.

40. **La Tannerie**, par L. Philippe, Licencié ès sciences, Préparateur au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

41. **Les Explosifs**, par M. Bellart, Licencié ès Sciences, Ingénieur Chimiste.

* 42. *a*. **Les Produits pharmaceutiques industriels : I. Produits minéraux**, par P. Carré, Docteur ès sciences, Préparateur à l'Institut de Chimie appliquée à Paris.

* 42. *b*. **Les Produits pharmaceutiques industriels : II. Produits organiques**, par P. Carré.

43. **Les falsifications industrielles, leur recherche**, par A. Kling, Docteur ès sciences, Expert-chimiste, près le Tribunal de la Seine.

44. **Utilisation des Déchets Industriels.**

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

du Dr **TOULOUSE,** Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études

Secrétaire général : **H. PIÉRON,** Agrégé de l'Université

BIBLIOTHÈQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : **Juvénal DERÔME**

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal.

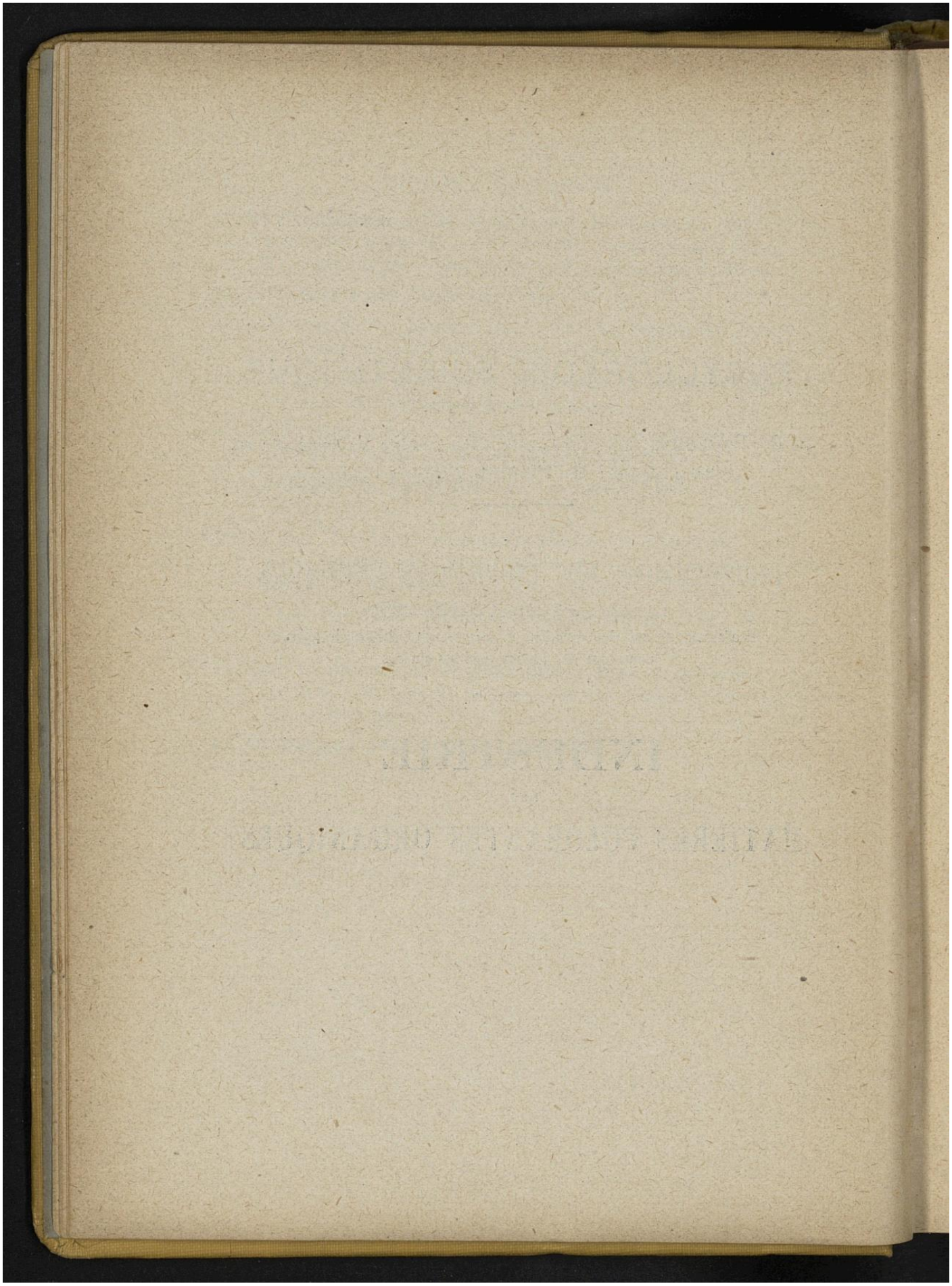
Inspecteur des Établissements classés

INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

A 51935

L'INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ORGANIQUES

PAR

ANDRÉ WAHL

DOCTEUR ÈS SCIENCES

Professeur de chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Nancy.

Avec figures dans le texte

PARIS

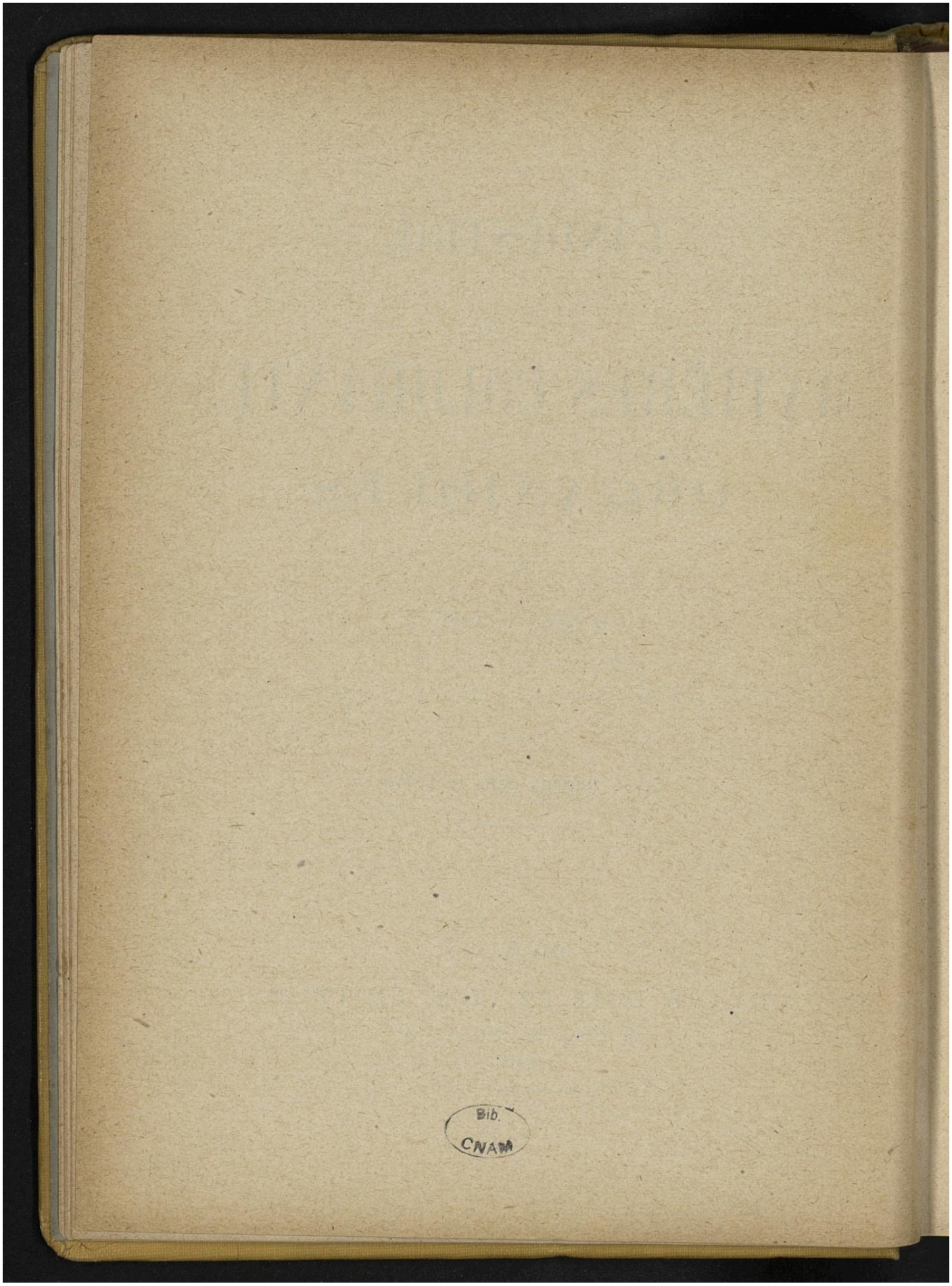
OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS

8, Place de l'Odéon, 8

1912

Tous droits réservés

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES

INTRODUCTION

L'industrie des matières colorantes a pris naissance avec la découverte de la *mauvéine* faite par William-Henry Perkin, alors assistant de Hofmann au Royal College of Chemistry de Londres en 1856 (1). Deux ans après, ce colorant était fabriqué par Perkin père et fils dans leur usine de Greenford Green et vendu dans le commerce sous les noms de *pourpre d'aniline*, *violet de Perkin*, *mauve* ou *mauvéine* : il eut un succès considérable.

La date de 1859 n'est pas moins mémorable. C'est à cette époque en effet que Verguin, chimiste à la teinturerie de MM. Renard frères et Franc à Lyon, découvre le rouge d'aniline dont la fabrication devint la propriété de la société « la Fuchsine » au capital de 4 millions de francs. Puis les découvertes se succèdent

(1) On a fêté, en juillet 1906, à Londres, le cinquantenaire de cette découverte mémorable.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

avec une étonnante rapidité, la fuchsine, à son tour, se transforme entre les mains des chimistes, comme sous l'influence d'une baguette magique en *violet impérial*, *bleu de Lyon*, *violet de Paris*, etc., etc.

L'essor merveilleux de cette jeune industrie presque exclusivement française permettait de fonder sur elle les plus beaux espoirs. Cependant le mécanisme complexe des réactions dans lesquelles ces nouveaux produits prenaient naissance était fort mal connu. Non seulement la composition centésimale et la structure intime de ces édifices moléculaires ne l'étaient pas mieux mais nos savants n'entrevoyaient pas ou feignaient de ne pas comprendre ce que l'industrie aussi bien que la science pure pouvaient gagner à ces déterminations. Aussi, si, au début, le hasard et l'empirisme ont pu jouer très souvent un rôle prépondérant dans la genèse d'une découverte, cet état de choses ne devait pas tarder à se modifier rapidement. Sous l'impulsion de la doctrine atomique et des formules de structure qui permirent de représenter schématiquement par des symboles très simples les propriétés caractéristiques des composés carbonés, la chimie organique prenait rapidement un développement dont on ne trouve pas d'exemple dans l'histoire des autres sciences (1).

Malheureusement, ces doctrines rencontrèrent en France une résistance opiniâtre. Celle-ci était d'autant plus difficile à vaincre qu'elle s'abritait derrière l'autorité de savants éminents dont l'influence avait

(1) Consulter à ce sujet A. Haller. Rapport sur l'exposition de 1900.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

réussi à faire bannir de l'enseignement officiel ces doctrines jugées trop hardies. Pendant qu'en France, Gerhardt, Würtz et d'autres encore s'épuisaient désespérément dans une lutte qui aboutit finalement au triomphe de la doctrine atomique, en Allemagne, au contraire, cette conception géniale fécondée par les travaux des Kekulé, des Hofmann, des V. Meyer, des Graebe et Liebermann, des Baeyer, etc., était acceptée avec enthousiasme et trouvait un terrain propice à son épanouissement grandiose.

Ces progrès de la chimie organique eurent immédiatement leur répercussion sur l'industrie allemande des matières colorantes qui faisait alors ses débuts. Celle-ci emprunta à la science ses méthodes, ses conceptions, ses symboles et son langage. Le chimiste engagé dans cette industrie trouvait ainsi une base scientifique solide, un appui de chaque instant et un guide fidèle avec lesquels il n'hésitait pas à se lancer résolument dans la voie qui le conduisit aux grandes découvertes.

Ainsi, cette industrie, après avoir connu dans notre pays ainsi qu'en Angleterre la fortune d'un épanouissement éphémère, franchit peu à peu nos frontières et s'implanta chez nos voisins les Allemands et les Suisses où elle acquit rapidement un développement tel qu'il est difficile de songer à leur disputer aujourd'hui leur incontestable suprématie.

Rien ne saurait mieux montrer l'importance économique de cette industrie que les chiffres suivants relatifs à la prospérité des principales maisons allemandes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

NOM DE LA SOCIÉTÉ	NOMBRE DE CHIMISTES	NOMBRE D'OUVRIERS	DIVIDENDES PAYÉS				
			1897	1900	1908	1909	1910
Badische Anilin u. Soda-fabrik, Ludwigshafen, succ. à Neuville-sur-Saône	148	6.485	24 0/0	24 0/0	22 0/0	24 0/0	24 0/0
Farbwerke de Hœchst-sur-Main: Compagnie parisienne des couleurs d'aniline (Creil)	120	3.555	26 0/0	26 0/0	27 0/0	27 0/0	27 0/0
Farbenfabriken Bayer Elberfeld, succ. à Flers par Croix (Nord)	145	4.200	18 0/0	18 0/0	24 0/0	240/0	
Aktiengesellschaft f. Anilin fabrikation, Berlin, succursale à Saint-Fons (Rhône)	55	1.800	12 1/2	15 0/0	18 0/0	18 0/0	
Léopold Cassella, Francfort, succ. Manufacture lyonnaise (Lyon)	60	1.800					
Kalle et Cie, à Biebrich-sur-Rhin					4 0/0	10 0/0	10 0/0

D'autres usines de matières colorantes d'une importance moindre, telles que les fabriques Weiler-Ter-Meer ont donné 7 0/0 en 1908, les fabriques Grünau, Landshoff et Meyer, 10 0/0, Chemische Fabrik Grisheim Elektron 14 0/0.

Le 1er janvier 1905 s'est formée une association pour une durée de 50 ans de la *Badische Anilin und Sodafabrik*, des *Fabriques Bayer* et de *Aktiengesellschaft* de Berlin. Cette combinaison s'est rendue propriétaire de la mine de houille *Augusta-Victoria* et possède de gros intérêts dans les nouvelles usines norvégiennes pour la fabrication électrosynthétique de l'acide nitrique. D'autre part, les maisons Kalle, Léopold Cassella et les Farbwerke de Hœchst ont également formé une combinaison du même genre.

Dans ce petit volume, l'auteur s'est proposé de montrer par quelles réactions, nombreuses et variées, l'industrie chimique est parvenue à transformer des substances relativement simples, extraites du goudron

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de houille, telles que la benzine, la naphtaline, l'anthracène, le phénol, etc., en d'innombrables matières colorantes, dont l'édifice moléculaire est parfois si complexe.

Le plan de cet ouvrage se trouve ainsi tout tracé.

Après avoir indiqué sommairement les procédés qui permettent d'isoler les principaux constituants du goudron dont il sera question dans le cours de cet exposé, on examinera quelques-unes des méthodes générales par lesquelles on transforme les matières premières ainsi obtenues en ce qu'on est convenu d'appeler les *produits intermédiaires*. Certes, on ne saurait faire rentrer dans un cadre aussi restreint *toutes les méthodes* dont dispose le chimiste pour atteindre ce but; il a donc fallu faire une sélection. L'auteur a été guidé dans ce choix par une préoccupation constante : celle de présenter au lecteur des faits s'enchaînant, autant que possible, les uns aux autres, de telle sorte qu'en partant de réactions simples, on arrive par complication progressive à celles plus complexes de la chimie des matières colorantes.

C'est ainsi qu'étant connues les méthodes de préparation des carbures et des phénols, leur composition centésimale et leur formule de constitution, on envisagera successivement :

1° Leur *sulfonation* qui conduit aux acides mono, di, tri ou polysulfoniques de la benzine, de la naphtaline, du phénol, etc. ;

2° La *fusion alcaline* qui constitue un procédé très général de synthèse des phénols à partir des acides sulfoniques dont on a vu précédemment la préparation. La fusion alcaline appliquée aux acides mono, di ou

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

polysulfoniques fournit des nouveaux phénols ou des naphtols, des polyphénols (ou oxynaphtols), et par une réaction plus ménagée des acides oxysulfoniques;

3° La *nitration* qui, appliquée aux hydrocarbures initiaux, fournit des nitrocarbures, tandis qu'avec les acides sulfoniques ou les acides oxysulfoniques, elle donne une variété considérable de nouvelles matières premières : nitrées, nitro-hydroxylées, nitro-sulfonées ou nitro-hydroxylées et sulfonées à la fois ;

4° Tous ces dérivés nitrés, soumis à la *réduction*, donnent des *amines*, plus ou moins complexes, suivant le dérivé nitré dont on est parti ;

5° Enfin, les amines et les phénols, soumis à l'*alcoylation*, fournissent de nouveaux dérivés : amines secondaires ou tertiaires, éthers phénoliques.

Ainsi, partant d'un nombre très restreint (4 ou 5) de substances initiales de composition simple, on arrive, par l'application méthodique de ces réactions, à une extraordinaire variété de produits intermédiaires. On comprendra, qu'ici encore, il ait fallu se limiter. Après s'être attaché aux remarques ou aux règles d'ordre général qui s'appliquent à ces diverses opérations, on a choisi, pour les illustrer, quelques exemples typiques de préparation industrielle de certains produits intermédiaires, les plus importants, dont il sera question dans l'étude des matières colorantes.

L'étude des matières colorantes constitue la deuxième partie de cet ouvrage. Comme il y a lieu de distinguer entre les corps simplement colorés et les substances réellement douées de propriétés tinctoriales, il a paru bon d'esquisser, en quelques pages, la théorie des chromophores de Witt, ainsi que les

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

diverses méthodes de teinture qui permettent de fixer les matières colorantes sur les fibres textiles. Enfin, pour faciliter l'étude de la chimie des matières colorantes, celles-ci ont été divisées en quinze groupes qui seront examinés successivement.

Cet ouvrage n'a pas été écrit dans le but de faire connaître les diverses théories qui ont été émises sur la structure et la constitution des matières colorantes organiques. Il s'adresse plutôt au lecteur soucieux de comprendre les différentes transformations que subissent les matières premières et la manière dont elles sont pratiquement réalisées dans les fabriques de matières colorantes. Mais comme l'étude de ces transformations se rattache d'une manière indissoluble au domaine de la chimie organique dont elle constitue un des chapitres les plus attrayants, il a paru non seulement intéressant, mais indispensable de montrer par quelle série de réactions à la fois analytiques et synthétiques les chimistes sont parvenus à déterminer la structure intime des principales matières colorantes, telles que les fuchsines, l'alizarine, les indamines, l'indigo, etc.

Enfin, pour faciliter les recherches complémentaires, on a cru bon d'indiquer quelques-unes des sources bibliographiques. Le cadre assez restreint de ce volume ne permettait pas de donner une bibliographie *complète*, on s'est borné généralement à indiquer les renvois relatifs aux travaux les plus récents, car il est toujours facile de trouver dans les traités spéciaux la bibliographie qui se rapporte aux mémoires plus anciens.

Nancy, 15 mai 1911.

A. Wahl.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Principales fabriques de Matières colorantes artificielles

[A.] *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*. Berlin. succursale, à Saint-Fons (Rhône), Lucien Picard.

[B. A. S. F.] *Badische Anilin und Sodafabrik*, à Ludwigshafen-sur-Rhin, succursale à Neuville-sur-Saône.

Britisch Alizarine C°, London.

Basler chemische Fabrik, à Bâle (Suisse).

Brooke, Simpson et Spiller, à Hackney-Wick, London.

[By.] *Farbenfabriken Bayer et C°*, Elberfeld, succursale à Flers, par Croix (Nord).

[C.] *Cassella et C^ie^*, à Francfort, succursale : la manufacture lyonnaise de matières colorantes. Lyon.

Chemische Fabriken Griesheim Elektron, à Griesheinn près Francfort.

[C.A.C.] *Clayton Aniline C°*, à Clayton, Manchester.

[D.] *Dahl et C^ie^* à Barmen (Allemagne).

Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt à Francfort.

[D.H.] *Durand et Huguenin* à Bâle, succursale à Saint-Fons (Rhône).

[M.L.B.] *Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning* à Hœchst-sur-le-Main, succursale à Creil, C^ie^ parisienne des couleurs d'aniline.

[T.M] *Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse*, à Mulhouse (Alsace).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

[G.] *J.-R. Geigy et C^ie^*, à Bâle.
[H.] *Read Holliday and Sons*, à Huddersfield (Angleterre).
[K.] *Kalle et C^ie^*, à Biebrich-sur-Rhin.
[L] *Leonhardt et C^ie^* (*Farbwerke*). Mühleim-sur-Mein.
[Lev.] *Levinstein*, Crumpsall Vale. Manchester.
[S.U.R.] *Monnet et Cartier.* (*Société chimique des Usines du Rhône* à Lyon.
[O.] *Oehler. Anilin und Anilinfarbenfabrik* à Offenbach.
*Pick, Lange et C^ie^*, Amsterdam.
[P.] *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis* (Poirrier et Dalsace).
*Schœllkopf Aniline and Chemical C^ie^*, Buffalo (E.U.).
[S.] *Sandoz et C^ie^*, Bâle.
[C.I.B] *Société pour l'industrie chimique*, à Bâle (1).
Steiner Victor à Vernon (Eure).
[W.] *Weiler-ter-Meer*, Chemische Fabrik à Uerdingen-sur-Rhin.

(1) Cette Société a acheté la Basler Chemische Fabrik et tout récemment la Clayton Aniline C^o^, à Manchester.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

LES MATIÈRES PREMIÈRES

L'industrie des colorants organiques artificiels utilise comme matières premières un certain nombre de produits qui se retirent du goudron de houille. C'est pour cette raison que ces colorants sont quelquefois désignés sous le nom de « *couleurs du goudron de houille* ».

Le goudron se forme dans la distillation sèche de la houille. Cette opération fournit trois sortes de produits : des gaz, des liquides (eaux ammoniacales et goudron) et un résidu solide qui constitue le coke. Suivant que la distillation est faite en vue de fabriquer spécialement du gaz qui sert à l'éclairage ou le coke qui s'emploie dans la métallurgie, elle s'effectue dans des appareils différents. Dans les usines à gaz la carbonisation se pratique dans des cornues tandis que pour la fabrication du coke elle se fait dans des chambres étroites, en briques, disposées parallèlement par séries de 12, 18, 24, et qui constituent les *batteries*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de fours à coke (1). Ces fours sont établis dans le voisinage immédiat du puits d'extraction. Dans les appareils primitifs, les gaz et les produits condensables qui s'échappaient de ces fours n'étaient pas recueillis, ils étaient envoyés dans des carneaux disposés dans les parois des chambres où leur combustion fournissait la chaleur nécessaire pour entretenir la distillation. Dès 1866, un ingénieur français, Knab, établit à Commentry des fours à coke permettant de recueillir les produits condensables et de ne brûler que les gaz. Depuis cette époque, ces procédés ont été perfectionnés et l'emploi des fours dits à récupération des sous-produits s'est généralisé. Quoiqu'ils n'aient été adoptés en Allemagne que depuis 1881 la quantité de goudron qu'ils ont produit s'est rapidement accrue. Ainsi :

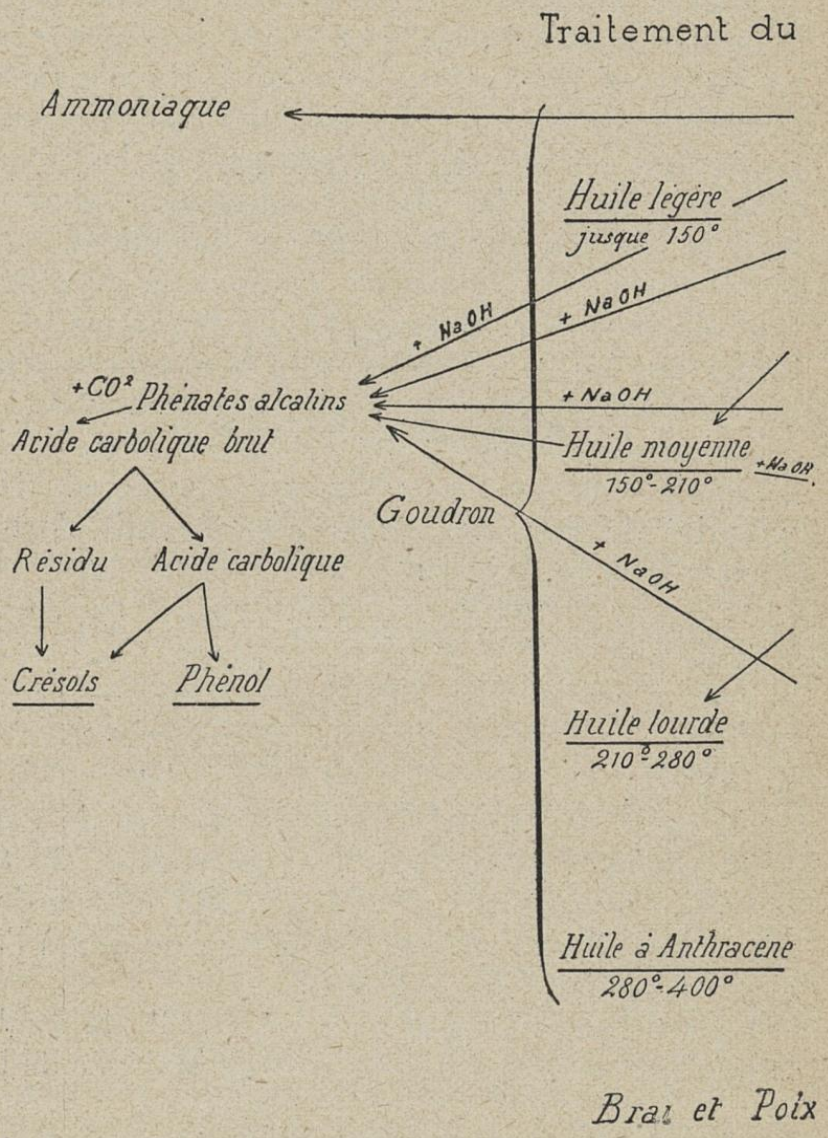
En 1897	les fours à coke	ont produit	52.718	tonnes	de goudron
— 1898	—	—	79.157	—	—
— 1900	—	—	94.489	—	—
— 1902	—	—	193.151	—	—
— 1904	—	—	276.805	—	—

En 1908, on a traité 811.977 tonnes de goudron valant environ 23 millions de francs, 593.522 tonnes provenaient des fours à coke, 207.235 tonnes des usines à gaz, 3.095 tonnes des usines de gaz à l'eau et 8.125 tonnes du gaz d'huiles.

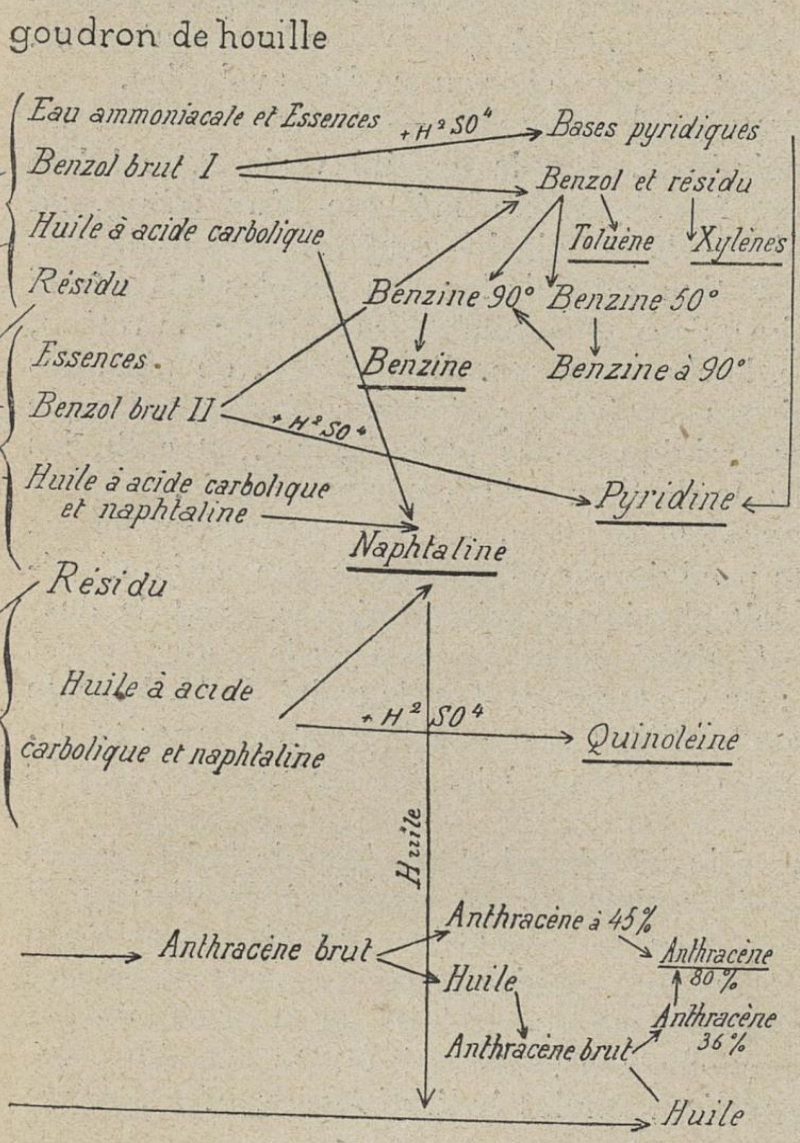
Le rendement en goudron dépend de la qualité de la houille, de la température et de la durée de la car-

(1) On se préoccupe actuellement de remplacer, dans les usines à gaz, les cornues par des fours analogues aux fours à coke.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

bonisation ; en moyenne les houilles à gaz fournissent de 4,7 à 6,7 0/0 et les houilles destinées à la fabrication du coke, de 1,3 à 4 0/0 de goudron seulement, car elles sont moins riches en matières volatiles.

Composition du goudron. — Le goudron est un liquide noir épais, dont la densité varie entre 1,1 et 1,3. Il est formé par un mélange d'un très grand nombre de produits ; ainsi il renferme des hydrocarbures aromatiques depuis les plus simples tels que la benzine jusqu'aux plus complexes comme le rétène, le picène, le chrysène, etc. Il renferme, de plus, des combinaisons azotées, oxygénées, sulfurées, telles que des bases pyridiques, des phénols, etc., et enfin des particules de charbon qui le colorent en noir.

Traitement du goudron. — La séparation de ces différents produits est effectuée par une série d'opérations, soit physiques, soit chimiques, dont la description détaillée n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage ; on les trouvera dans le traité de M. Leroide sur les combustibles gazeux et leurs sous-produits (1).

Nous nous bornerons à en donner un aperçu très résumé.

Après avoir débarrassé le goudron de l'eau ammoniacale qu'il retient, il est soumis à la distillation fractionnée dans des chaudières en tôle chauffées à feu nu. Dans un premier fractionnement on sépare assez grossièrement les produits de la distillation en 4 ou 5 portions, suivant les usines. On se guide, pour cette séparation, sur les indications du thermomètre

(1) LEROIDE. *Les combustibles gazeux et leurs sous-produits*, Paris : Doin, in-8, E. S.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et aussi, quelquefois, sur la densité du distillat. Les diverses fractions ainsi recueillies portent les noms suivants :

I. Ce qui distille jusque 105-110°, eau et *essences de naphte.*
II. — de 110-210°, *huile légère.*
III. — de 210-240°, *huile à acide carbolique.*
IV. — de 240-270°, *huile lourde.*
V. — au dessus de 270°, *huile à anthracène.*

On peut aussi ne recueillir que 4 fractions :

I. Ce qui distille jusque 150° (densité $<$ 1), huile légère.
II. — de 150-210° (densité $>$ 1), huile moyenne.
III. — 210-280°, huile lourde.
IV. — au dessus de 300°, huile à anthracène.

Le résidu de la distillation constitue une masse noire épaisse appelée *brai*. Les essences de naphte sont séparées de l'eau par décantation, puis agitées d'abord avec de l'acide sulfurique étendu pour leur enlever les substances basiques qu'elles renferment, puis avec l'acide sulfurique concentré pour résinifier les carbures éthyléniques et les impuretés sulfurées (thiophène). Enfin, après deux lavages à la soude et à l'eau, le produit est soumis à une nouvelle distillation fractionnée qui fournit les *benzols* et les *solvent naphta*. Ceux-ci, redistillés à leur tour, donnent les hydrocarbures plus ou moins purs : *benzine*, *toluène*, *xylène*, etc., qui doivent encore être purifiés.

Les huiles légères sont distillées et séparées en deux portions : l'une, jusque 170° est ajoutée aux essences et traitée comme on vient de le voir, et l'autre est ajoutée aux huiles à acide carbolique. Celles-ci ren-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ferment les phénols et la naphtaline que l'on sépare par agitation avec la soude caustique : les phénols se dissolvent et la naphtaline et les autres carbures restent insolubles. La solution alcaline acidifiée laisse déposer l'acide carbolique brut que l'on soumet à une distillation fractionnée : on obtient le *phénol* et les *crésols*. Les carbures insolubles dans la soude sont distillés et donnent la *naphtaline*. Les huiles lourdes s'emploient pour le graissage, pour l'imprégnation des bois, etc. On les utilise aussi pour faire le gaz d'huile en les décomposant par la chaleur et recueillant les produits gazeux formés.

Les huiles à anthracène, abandonnées à la cristallisation dans des endroits frais fournissent l'*anthracène brut* et des huiles qui, distillées à nouveau, donnent encore de l'anthracène (1).

D'après Lunge, on peut admettre que la distillation de 1.000 kilogrammes de houille fournit en moyenne :

Eau ammoniacale	13,4 litres
Essence de naphte	28,3 —
Huiles légères	60 à 67 litres
Huiles lourdes	303,8 litres
Brai sec	550 kilogrammes.

Les proportions de ces diverses fractions sont naturellement variables avec la nature de la houille, la température de la carbonisation et les appareils dans lesquels elle s'effectue. Si la température est basse, le rendement en goudron est plus élevé et il est alors

(1) On consultera avec fruit les mémoires de RISPER publiés dans la *Chemiker Zeitung* (1910, voir index).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

plus riche en hydrocarbures légers (benzine, toluène, etc.). Au contraire, si la température est plus élevée, les produits volatils subissent l'action décomposante des parois surchauffées des appareils de carbonisation et la proportion de carbures légers diminue tandis que celle des produits plus condensés (naphtaline, anthracène) augmente. C'est ce qui arrive dans les fours à coke.

Le traitement du goudron est indiqué schématiquement sur le tableau pages 12 et 13 (1) :

Hydrocarbures

Benzine C^6H^6. — C'est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur particulière, bouillant à 80°5 et se solidifiant à + 4°. La composition centésimale fournie par l'analyse est :

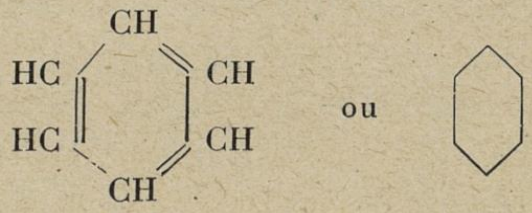
C =	92,31
H =	7,69
	100,00

on en déduit (en divisant par les poids atomiques) qu'elle renferme $\frac{92,31}{12} = 7,69$ atomes de carbone pour $\frac{7,69}{1} = 7,69$ d'hydrogène, c'est à dire qu'elle renferme un nombre égal d'atomes de carbone et d'hy-

(1) Ce tableau est tiré de l'ouvrage de Möhlau et Bucherer : *Farbenchemisches Praktikum*. Leipzig, 1908.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

drogène. La formule est donc C^xH^x ou $(CH)^x$ (1), mais son poids moléculaire fourni par la densité de vapeur étant 78, on en déduit $(12 + 1)^x = 78$, d'où $x = \frac{78}{13} = 6$. La benzine répond donc à la formule C^6H^6. On est arrivé à démontrer expérimentalement que tous ces 6 atomes d'hydrogène jouissent des mêmes propriétés (Franchimont, Nœlting). Ils doivent donc être disposés symétriquement. On a construit un certain certain nombre de formules qui rendent compte des propriétés chimiques de la benzine (prisme triangulaire, hexagone): mais celle qui est la plus généralement adoptée est celle de Kékulé. Il représente la benzine par un hexagone régulier dont chaque sommet est occupé par un groupe CH ; l'atome de C étant tétravalent, ces atomes sont reliés alternativement par une liaison simple et double :



Souvent, on néglige d'écrire les liaisons et les atomes de C et d'H et on représente simplement la benzine par un hexagone. Parmi les preuves expérimentales venant à l'appui de cette formule, il faut citer la mémorable synthèse de la benzine effectuée

(1) Il faut remarquer que dans les formules chimiques, l'exposant n'a pas la même signification qu'en algèbre. Ici il constitue un *facteur* et non une *puissance*.

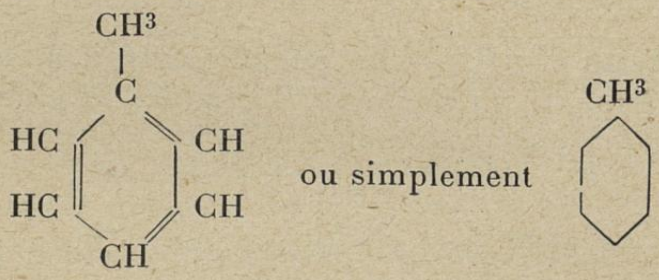
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

par Berthelot en chauffant l'acétylène au rouge sombre ; il se polymérise et donne, entre autres carbures, de la benzine :

$$3\,(C^2H^2) = C^6H^6$$

L'acétylène pouvant s'obtenir par combinaison directe de l'hydrogène avec le charbon dans l'arc électrique, la synthèse de Berthelot est une *synthèse totale*.

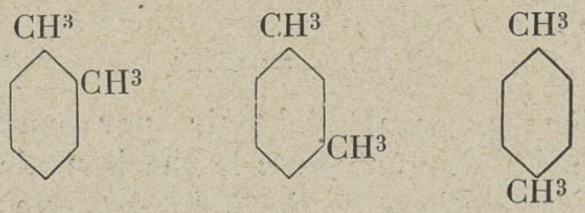
Toluène C^7H^8. — Liquide incolore, bouillant à 111°, ne se solidifie pas ; densité à 15° = 0,872. Il présente une grande analogie avec la benzine. Sa formule correspond à C^7H^8, sa constitution est établie par ce fait que l'oxydation ménagée du toluène donne de l'acide benzoïque $C^6H^6O^2$, dont le sel de calcium se décompose quand on le chauffe en donnant de la benzine. Le toluène est donc un dérivé de la benzine. Sa formule devient alors $C^6H^5CH^3$. C'est de la *méthylbenzine*.



Xylène C^8H^{10}. — Se trouve dans les huiles légères parmi les fractions bouillant vers 140°. Ce xylène ainsi recueilli n'est pas un corps homogène, mais un mélange de trois isomères prévus par la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

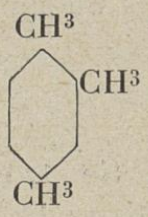
théorie. On leur a donné les noms d'*ortho*, *méta*, *para-xylène* :



On ne peut pas les séparer par distillation, car leurs points d'ébullition sont trop voisins ; le dérivé para s'isole facilement quand on traite le mélange par l'acide sulfurique concentré ; l'ortho et le méta-xylène sont attaqués tandis que le paraxylène reste inaltéré. Ils sont tous les trois liquides : l'ortho bout à 142-143°, le méta à 137-138°, le para à 136-137°. Le xylène brut extrait du goudron est un mélange des trois isomères dans les proportions suivantes :

orthoxylène	10-25 0/0
métaxylène	60 0/0
paraxylène	10-25 0/0

Cumène C^9H^{12}. — Le cumène extrait du goudron est également un mélange, l'isomère le plus important est le *pseudocumène*.



Remarque. — Les propriétés des carbures telles qu'elles viennent d'être décrites se rapportent à des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

produits purs. Les produits commerciaux appelés généralement *benzols* sont le plus souvent formés par des mélanges de plusieurs hydrocarbures et ils portent alors des noms différents suivant les proportions du mélange.

A côté de la benzine pure du commerce on trouve les benzines à 90 0/0, 30 0/0, 10 0/0, 0 0/0, ce qui veut dire qu'à la distillation 90, 30, 10, ou 0 0/0 du produit passent au-dessous de 100°. Ces benzines renferment du toluène et des xylènes qu'une soigneuse rectification permet de séparer. Il existe d'autres impuretés que la distillation est impuissante à leur enlever, ce sont le sulfure de carbone et les produits sulfurés (thiophène). Il faut alors avoir recours à des procédés chimiques qui sont fort nombreux.

Le sulfure de carbone peut s'éliminer en saturant la benzine par l'ammoniaque humide (1) ce qui exige environ 0,25 0/0 de gaz. Quant aux produits sulfurés, MM. Haller et Michel ont indiqué un procédé qui consiste à traiter la benzine par du chlorure d'aluminium (2) et qui a fait l'objet d'un brevet de la part de la Société des matières colorantes de Saint-Denis (3). L'agitation du carbure avec de l'acide sulfurique le débarrasse également du thiophène, mais en même temps une petite quantité de carbure est sulfonée et devient soluble dans l'eau. On peut éviter cet inconvénient en faisant passer d'abord un courant de vapeurs nitreuses pour resinifier le thiophène, ces

(1) Schwalbe, *Zeitschr. für Farben u. Textil. Industrie* (1904).
(2) Haller et Michel. *Bull. Soc. chim* (1896).
(3) *D. R. P.* 79 505.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

résines sont alors éliminées par une agitation rapide avec l'acide sulfurique concentré (1).

Voici un tableau donnant la composition de quelques produits commerciaux.

	BENZINE	TOLUÈNE	XYLÈNES	CUMÈNES	NAPHTALINE
Benzine à 90 0/0 . . .	84	13	3	0	0
Benzine à 50 0/0 . . .	43	46	11	0	0
Benzine à 0 0/0 . . .	15	75	10	0	0
Solvent naphta I . . .	0	5	70	25	0
Soivent naphta II. . .	0	0	35	60	5
Benzol lourd	0	0	5	80	15

Recherche du thiophène dans la benzine. — On verse dans un tube à essai quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on y projette un petit cristal d'isatine et on verse par-dessus un peu de benzine. S'il y a du thiophène, on constate en agitant que l'acide sulfurique se colore en bleu intense.

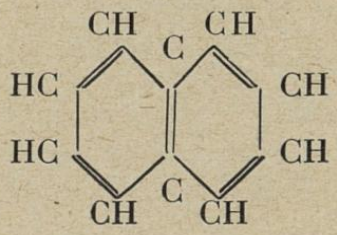
Naphtaline. — $C^{10}H^8$. La naphtaline est l'hydrocarbure le plus abondant du goudron de houille ; tandis que 100 kgr. de goudron ne fournissent en moyenne que 2 kgr. de benzine, 1/2 kgr. de toluène, 1/2 kgr. de phénol, ils donnent de 5 à 6 kgr. de naphtaline.

C'est un corps blanc, solide, à odeur caractéristique, fondant à 80°, bouillant à 218°. La naphtaline se sublime avec la plus grande facilité ; on utilise cette

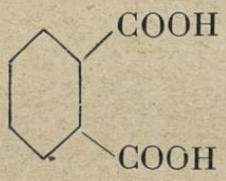
(1) *Moniteur scientifique*, 1905, p. 499.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

propriété pour sa purification. La constitution de la naphtaline est représentée par deux noyaux benzéniques accolés :



Pour l'établir on a fait le raisonnement suivant. La naphtaline oxydée fournit un acide bibasique $C^8H^6O^4$: l'acide phtalique qui possède la constitution :

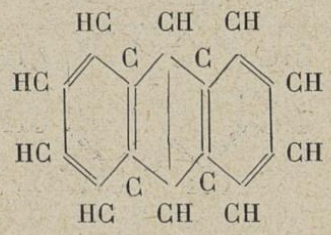


Si l'on oxyde la *nitronaphtaline* on obtient un mélange d'acide phtalique et d'acide nitrophtalique : la molécule de naphtaline est donc symétrique et formée de deux noyaux benzéniques réunis par deux atomes de carbone.

Anthracène $C^{14}H^{10}$. — Découvert par Dumas et Laurent dans le goudron de houille en 1832. C'est un solide blanc, cristallisé, fondant à 216°5 et bouillant à 351°. L'anthracène qui se dépose des huiles à anthracène est très impur et ne renferme pas plus de 30 à 32 0/0 d'anthracène. On le purifie en le traitant par des véhicules dans lesquels il est peu soluble.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

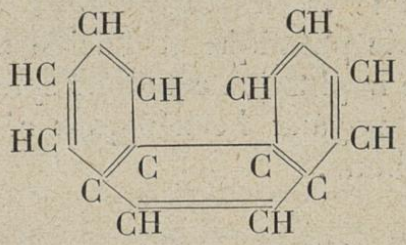
Comme tels on a utilisé la pyridine (1),l'acide sulfureux liquide (2), l'huile d'acétone (3). (Voir aussi les brevets) (4). Finalement il est sublimé (5). L'anthracène répond à la constitution :



Lorsqu'on expose les solutions d'anthracène à l'action de la lumière, il se dépose un polymère de l'anthracène moins soluble que lui ; c'est le *paraanthracène* fondant à 244°.

Dans le goudron, l'anthracène est accompagné de *méthylanthracènes* dont il existe deux isomères α et β.

Phénanthrène $C^{14}H^{10}$. — C'est un isomère de l'anthracène, de la formule :



Il fond à 99° et bout à 340°.

(1) *D.R.P.* 42053 du 15 avril 1887.
(2) Fabriques Bayer a Elberfeld. *D.R.P.* 68484 et br. français 220621.
(3) *D.R.P.* 78861 (Bayer).
(4) *D.R.P.* 113291, 111359, 122852, 164508, 178764 (1906).
(5) Risper. *Chemiker Zeitung* (1910).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

II. Les Phénols

Phénol ou acide phénique C^6H^5OH. — Le phénol quand il est pur forme des aiguilles prismatiques incolores à odeur particulière fondant à 42° et bouillant à 182°. Il se colore lentement en rose au contact de l'air. Le phénol se dissout dans les alcalis d'où les acides le reprécipitent : il forme de véritables sels alcalins dans lesquels un atome d'hydrogène du phénol est remplacé par un atome du métal. Le phénol répond à la formule C^6H^6O, ses sels, ou *phénates* à $C^6H^5(OX)$; comme d'autre part on réalise facilement la transformation de la benzine en phénol par voie synthétique à partir de l'acide benzène sulfonique (1), il en résulte que le phénol contient le noyau benzénique.

C'est de l'oxybenzène c'est à dire :

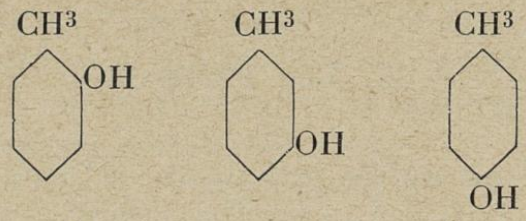


Le phénol donne une coloration violette avec le perchlorure de fer.

Crésols C^7H^8O. — Les crésols qui accompagnent le phénol dans l'acide carbolique brut sont des oxytoluènes ; ils s'y trouvent au nombre de trois :

(1) Voir page 43.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



l'orthocrésol, le métacrésol et le paracrésol, dans les proportions suivantes :

ortho.	35 0/0
méta.	40 0/0
para	25 0/0

L'ortho fond à 30° et bout à 188°5, le méta fond à 4° et bout à 200°, le para fond à 36°9 et bout à 199°.

Les crésols sont employés comme matières premières dans la fabrication de certaines couleurs et comme produits pharmaceutiques antiseptiques.

Le mélange des crésols se trouve dans le commerce sous la forme d'un liquide incolore, bouillant de 185 à 285° et porte les noms de *tricrésol*, *entérol*, etc.

CHAPITRE II

LES PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Les matières premières décrites dans le chapitre précédent ne peuvent pas, à de très rares exceptions près, être transformées directement en matières colorantes. Il faut au préalable les convertir en des pro-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

duits intermédiaires différant des matières premières par l'introduction de groupements atomiques nouveaux qui en modifient les propriétés.

Ces produits intermédiaires s'obtiennent par un certain nombre de réactions générales très simples dont les principales peuvent être ramenées à 5 types que nous décrirons dans l'ordre suivant :

1° La sulfonation ;
2° La fusion alcaline ;
3° La nitration ;
4° La réduction ;
5° L'alcoylation.

Nous nous bornerons à indiquer les principes généraux relatifs à ces différentes opérations et à donner un aperçu sur la manière dont elles sont appliquées dans l'industrie.

§ I. — *La Sulfonation*

Généralités. — Dès 1834 on avait remarqué que si on chauffe certains hydrocarbures aromatiques avec de l'acide sulfurique concentré, ils acquièrent la propriété de se dissoudre dans l'eau ou dans les alcalis. Cette réaction a été généralisée depuis et elle s'applique à un nombre considérable de substances organiques qui se trouvent ainsi converties en des acides appelés *acides sulfoniques*.

L'aptitude à la sulfonation est très variable d'un produit à l'autre. Certains, comme la benzine, le toluène, sont déjà convertis en acides sulfoniques par l'acide ordinaire à froid ; d'autres nécessitent

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'emploi d'acide monohydraté ou d'acide fumant renfermant plus ou moins d'anhydride sulfurique SO^3. Enfin, quelquefois même, avec un acide très riche en anhydride, il sera nécessaire d'opérer à température élevée. Dans ces conditions, il est souvent difficile de limiter la réaction à la formation d'un acide monobasique, et il en résulte des acides *disulfoniques*, *trisulfoniques* ou en général *polysulfoniques*.

Constitution des acides sulfoniques. — Le mécanisme de la sulfonation est des plus simples. Dans le cas de la benzine, on a la réaction :

$$C^6H^6 + SO^4H^2 = H^2O + (C^6H^6SO^3)$$

L'acide benzène sulfonique ainsi obtenu fournit avec les bases des sels bien définis; le sel de sodium possède une composition correspondant à $C^6H^5SO^3Na$. Il diffère de l'acide primitif en ce que un atome d'hydrogène y est remplacé par un atome de sodium. Comme il n'y a qu'un seul hydrogène qui jouisse de cette propriété, on le met en évidence en écrivant la formule :

$$(C^6H^6SO^3) = C^6H^5(SO^3H)$$

On a donné au complexe (SO^3H) le nom de *groupement sulfonique* et l'on peut envisager la sulfonation comme une opération par laquelle on remplace dans une substance organique un atome d'hydrogène par le groupement sulfonique. Lorsque cette substitution se répète 2 fois, 3 fois, etc., on obtient les acides di, tri ou polysulfoniques. Suivant les positions relatives que ces groupes viennent occuper dans la molécule, on peut avoir des isomères plus ou moins nombreux.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Parmi les facteurs qui exercent la plus grande influence sur l'orientation du ou des groupes sulfoniques, il faut citer la température, la concentration de l'acide sulfurique, la durée de la réaction et le voisinage des groupements substitués préexistants.

Enfin l'addition de petites quantités de substances minérales, tels que des sels de mercure, l'acide borique exercent une influence catalytique singulière sur la marche de la sulfonation (1) en imprimant au groupement sulfonique une orientation différente (Iljinsky, Schmidt, Liebermann, Pleus).

Les acides sulfoniques s'obtiennent encore en faisant agir l'acide chlorosulfurique sur les substances organiques :

$$RH + ClSO^3H = HCl + RSO^3H$$

R désignant un radical organique ; c'est là un procédé rarement utilisé.

Pratique de la sulfonation

Lorsque la sulfonation doit être effectuée avec de l'acide fumant, d'une concentration déterminée, il faut d'abord préparer celui-ci en mélangeant à l'acide ordinaire une quantité convenable d'anhydride sulfurique que l'industrie livre actuellement à des teneurs de 75 à 90 0/0 de SO^3. Il existe des formules qui permettent de calculer facilement les proportions du mélange.

(1) Iljinsky *Berichte* (1903). Schmidt 1. *Berichte* (1904). Liebermann et Pleus. *Berichte* (1904). Farbenfabriken. *D. R. P.* 149801 et Iljinsky. *E. P.* 25738 de 1903.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Par exemple, si l'on désigne par a la richesse en anhydride de l'acide que l'on veut préparer, par b la teneur en anhydride de l'acide dont on dispose, par c la concentration de l'acide ordinaire ; la quantité x de cet acide qu'il faudra ajouter à 100 parties d'anhydride pour l'amener à avoir une richesse de a 0/0 est donnée par la formule :

$$x = \frac{22\,(b - a)}{100 + 0{,}22\,(a - c)}$$

Exemple : on a un anhydride à 70 0/0 SO^3 et un acide ordinaire à 97 0/0 d'H^2SO^4, on veut préparer un acide fumant à 20 0/0 SO^3. On en déduit :

$$x = \frac{22\,(70 - 20)}{100 + 4{,}40 - 97} = 141\ ;$$

il faudra donc mélanger 141 parties d'acide ordinaire avec 100 parties d'anhydride à 70 0/0 pour obtenir un acide à 20 0/0 de SO^3.

Récemment Prats (1) a donné une formule un peu différente. Soit à préparer une quantité a d'oléum (2) à h 0/0 de SO^3 avec un acide contenant k 0/0 de SO^3 et un acide ordinaire à s 0/0 de H^2SO^4, la quantité x d'acide fumant à ajouter à y d'acide ordinaire est donnée par la formule :

$$x = a\,\frac{9h + 40\,(100 - s)}{9k + 40\,(100 - s)}$$

(1) Prats. *Chemiker Zeitg* (1910).

(2) On désigne souvent sous ce nom l'acide sulfurique fumant.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Si l'acide est 95,6 0/0 de H^2SO^4 ou a $(100 - s) = 4,5$ et il vient :

$$x = a\,\frac{9h+20}{9k+20} \qquad \text{et} \qquad y = a - x$$

Quelquefois, on se dispense de préparer le mélange d'avance, on se contente de dissoudre le corps à sulfoner dans l'acide sulfurique ordinaire et on ajoute à cette solution la quantité déterminée d'anhydride sulfurique.

Appareils. — La sulfonation s'effectue dans des chaudières en fonte ; dans les cas où l'on utilise de l'acide sulfurique ordinaire sans anhydride, il est préférable d'avoir un appareil doublé de plomb. Le couvercle de ces appareils est percé d'un certain nombre d'ouvertures (fig. 1).

A permet d'introduire l'acide fumant et la substance à sulfoner.

B laisse passer l'axe de l'agitateur.

C est un tube de fonte plongeant jusqu'au fond et auquel on peut raccorder un tube F destiné à l'évacuation.

D est le thermomètre.

Après avoir introduit la quantité nécessaire d'acide sulfurique au degré de concentration voulu, on projette par l'ouverture A le corps à sulfoner, par petites portions. Les indications du thermomètre permettent de surveiller la marche de l'opération, et suivant que celle-ci doit être faite à froid ou à chaud, on fait circuler soit de l'eau froide, soit de la vapeur dans la double enveloppe qui entoure la chaudière. Pour les

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

températures plus élevées, on placera celle-ci dans un bain d'huile.

On suit les progrès de la sulfonation en prélevant de temps en temps un petit échantillon et en examinant sa solubilité dans l'eau ou dans les alcalis, suivant le cas. Quand la réaction est terminée, on bouche l'ouverture A par une plaque boulonnée, on arrête l'agitateur, adapte le tube F au tube C et introduit de l'air comprimé dans l'appareil. Pour cela, la plupart du temps, l'axe de l'agitateur est creux, et il suffit d'y visser un ajutage communiquant avec le réservoir à air comprimé. Le produit de la sulfonation s'écoule par le tube F et est reçu dans une grande cuve en bois

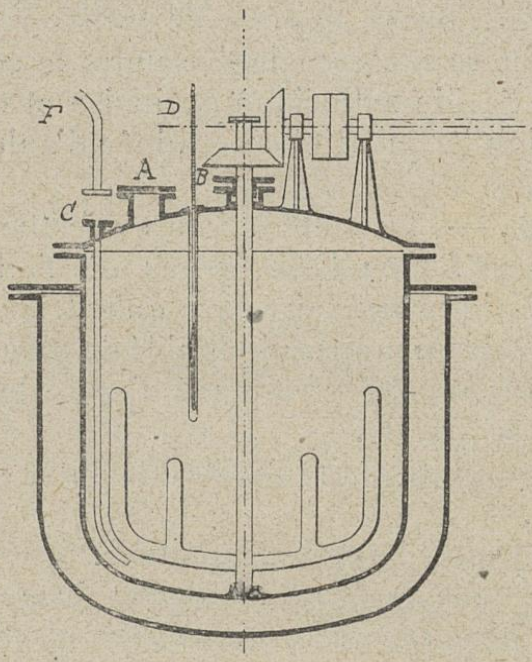


Fig. 1. — Chaudière à sulfonations.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

doublée de plomb, contenant de l'eau froide ou de la glace. Il peut se présenter plusieurs cas ;

1° L'acide sulfonique est insoluble dans l'eau;

2° L'acide sulfonique est soluble dans l'eau.

Dans le premier, le plus simple, il suffit de passer au filtre-presse après avoir suffisamment étendu d'eau, pour recueillir l'acide sulfonique précipité.

Dans le second cas, il existe deux moyens pour séparer l'acide sulfonique de sa solution. Quelquefois l'addition de sel marin provoque la précipitation du sel de sodium de l'acide sulfonique qu'il suffit alors de filtrer. Si ce moyen ne réussit pas, on sature l'acidité de la solution sulfurique par de la chaux éteinte : il se précipite du sulfate de chaux qui reste dans le filtre-presse tandis que le sel de calcium de l'acide sulfonique se trouve dans la solution qui s'écoule des filtres. Cette solution est alors traitée par du carbonate de sodium de façon à avoir en dissolution le sel sodique de l'acide sulfonique, dissolution qui est souvent utilisée telle quelle (voir les exemples, p. 35 et suiv.).

Appareils. — A est la chaudière où s'est faite la sulfonation. Celle-ci terminée, le produit est envoyé dans la cuve B, doublée de plomb et contenant une quantité d'eau suffisante pour que l'acidité de la solution soit finalement d'environ 5 0/0. Si l'acide est soluble dans l'eau, on projettera dans B du sel marin ou de la chaux, suivant le cas, puis on fera couler le contenu de la cuve dans un réservoir M disposé dans le sous-sol et appelé *monte-jus*. Le monte-jus porte à sa partie supérieure un certain nombre d'ajutages comme l'indique la figure. C communique avec la cuve B, D sert à mettre le monte-jus en communica-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tion avec l'atmosphère, E est un tube plongeant jusqu'au fond et amenant le produit dans le filtre presse F, G permet l'arrivée d'air comprimé.

Lorsque le contenu de la cuve B s'est déversé dans

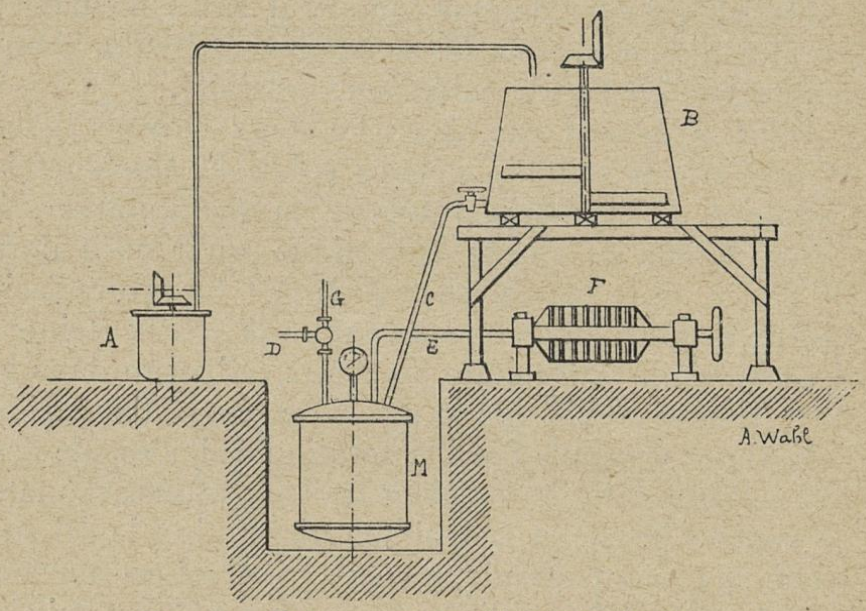


Fig. 2. — Fabrication des dérivés sulfonés.
A, chaudière à sulfonation. — B, cuve à précipitation. — M, Monte-jus. — F, filtre-presse.

le monte-jus, on ferme les robinets C et D et on ouvre E et G. Le liquide, avec le précipité qu'il tient en suspension, est chassé dans le filtre-presse qui retient le précipité et laisse filtrer le liquide.

Principaux acides sulfoniques dérivés des hydrocarbures

Dérivés de la benzine

Acide benzène monosulfonique $C^6H^5(SO^3H)$. — Il s'obtient en faisant bouillir pendant 24 heures au réfrigérant ascendant,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

volumes égaux de benzine et d'acide sulfurique concentré ; ou en chauffant pendant 2 jours à l'autoclave, à 100°, 1 p. de benzine et 5 p. d'acide sulfurique concentré. On verse dans l'eau, sature par de la chaux, et évapore la solution filtrée du sulfate de chaux.

Acides benzène disulfoniques $C^6H^4.(SO^3H)^2$. — Quand on traite la benzine ou son acide monosulfonique par un excès d'acide sulfurique fumant, il se forme un mélange de deux acides disulfoniques isomères : meta et para.



L'acide meta se forme en quantité prépondérante quand la température est peu élevée et que la réaction est de courte durée. Voici un exemple de préparation industrielle (1) : on agite 50 p. de benzine avec 200 p. d'acide sulfurique concentré à la température de 40° C. et on amène graduellement à 100° ; quand toute la benzine a disparu, on chauffe pendant une ou deux heures à 275°, laisse refroidir, puis verse dans 1.000 p. d'eau froide et neutralise par la chaux. Le liquide qui s'écoule du filtre-presse est décomposé par le carbonate de potasse et la solution filtrée du carbonate de chaux est évaporée jusqu'à ce que sa densité soit 1,275. Par refroidissement, le sel de potassium de l'acide métadisulfonique cristallise, tandis que celui de l'isomère reste dissous.

Dérivés du toluène

Quand on traite le toluène par l'acide sulfurique concentré ou l'acide sulfurique fumant peu riche en anhydride, on obtient un mélange des 3 isomères :

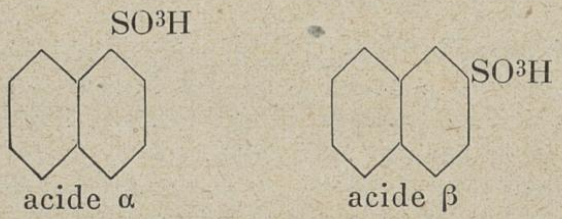
(1) *Moniteur Scientifique*, 1878, p. 1169.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ortho, méta et para. Parmi ces acides, l'ortho et le para sont les plus importants ; le premier sert à préparer la saccharine et le second fournit le paracrésol par la fusion alcaline. Il existe de nombreux procédés (1) permettant d'isoler ces acides de leur mélange.

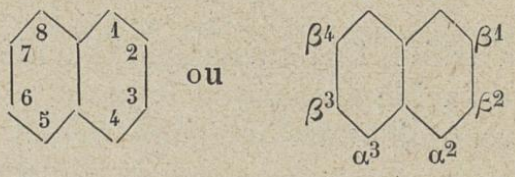
Dérivés de la naphtaline

La naphtaline peut fournir deux acides monosulfoniques isomères que l'on désigne sous les noms d'acides α et β, *naphtaline monosulfoniques* et qui possèdent les constitutions suivantes :



acide α acide β

Quand il s'agit des acides di et trisulfoniques, le nombre des isomères devient considérable, aussi est-on obligé d'avoir une nomenclature particulière. Celle-ci consiste à désigner les atomes de carbone du noyau naphtalénique par des numéros ou par des lettres grecques en commençant par le sommet du noyau de droite.



(1) *D. R. P.*, 57391 et *D. R. P.*, 35211.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Acides naphtaline monosulfoniques (1)

Lorsqu'on traite la naphtaline par l'acide sulfurique concentré, il se fait un mélange d'acides α et β monosulfoniques en proportions variables suivant la température. Ainsi, à 100° le mélange renferme 80 0/0 d'acide α et 20 0/0 de β, tandis qu'à 170° il renferme 75 0/0 d'acide β et seulement 25 0/0 d'acide α. Cela tient à ce que l'acide α n'est pas stable à haute température ; pour le préparer, il faudra opérer la sulfonation à basse température. D'après les recherches récentes de Euwes, on obtient l'acide α pur en traitant la naphtaline avec la quantité équimoléculaire d'acide sulfurique à la température de 80° (*Rec. des trav. chim., P. B.*, t. XVIII, p. 298 [1908]). En chauffant la naphtaline avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, à une température inférieure à 80°, il ne se forme pour ainsi dire que l'acide α ; au contraire, en employant les mêmes proportions de réactifs, mais en chauffant pendant 6 à 8 heures à 180°, il se forme presque exclusivement l'acide β.

On peut séparer ces acides quand ils sont mélangés en utilisant les différences de solubilités que présentent leurs sels de calcium, baryum, plomb, etc. ; les sels de l'acide β sont moins solubles que ceux de l'acide α.

Acide α monosulfonique. — Industriellement, on prépare l'acide α monosulfonique en chauffant vers 40-50° dans une marmite en fonte (fig. 1) de 150 à 175 kgr. d'acide sulfu-

(1) G. Schultz 1. *Die chemie des Steinkohlenteers Braunschweig* (1900), t. I, p. 186.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

rique concentré, puis ajoutant par petites portions 100 kgr. de naphtaline finement pulvérisée. La sulfonation commence aussitôt et lorsque presque toute la naphtaline a disparu, on verse dans l'eau, neutralise par la chaux et filtre. Le liquide filtré est décomposé par du carbonate de soude, filtré et concentré jusqu'à cristallisation des sels de sodium que l'on sépare par cristallisation fractionnée.

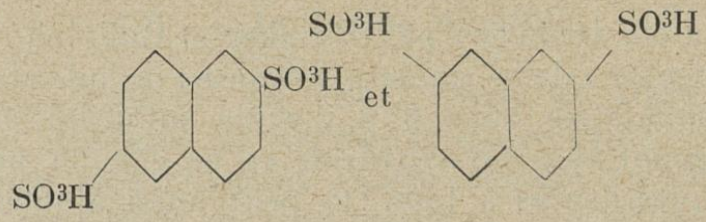
Acide β monosulfonique. — On le prépare en projetant 100 kgr. de naphtaline dans 100 kgr. d'acide sulfurique concentré préalablement chauffé ; on porte le mélange à 160° et l'y maintient pendant 3 heures, puis on élève à 170, et finalement on chauffe pendant 1 heure à 180°. Le produit est alors refroidi et versé dans une solution saturée de sel marin ; le sel sodique de l'acide β naphtalinesulfonique se présente cristallisé tandis que la faible quantité d'isomère α et d'acide disulfonique restent en dissolution.

Acides naphtaline-disulfoniques

La sulfonation ultérieure des deux acides naphtaline monosulfonique conduit à des mélanges d'acides disulfoniques isomères et différents suivant les conditions expérimentales. *Le second groupement sulfonique ne se place jamais dans le noyau où se trouvait le premier.* C'est ainsi que l'acide α naphtaline sulfonique donnera un mélange d'acides 1.5 et 1.6 disulfoniques, et l'acide β, un mélange d'acides 2.6 et 2.7.

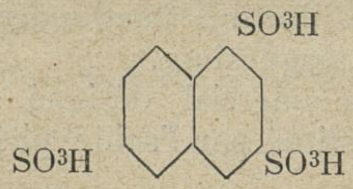
Ce sont ces deux acides qui sont les plus importants ; on peut aussi les obtenir directement à partir de la naphtaline. Ainsi : en chauffant 1 p. de naphtaline avec 5 p. d'acide sulfurique pendant 4 heures à 160°, on ne trouve plus d'acide monosulfonique, mais un mélange d'acides 2.6 et 2.7 disulfoniques.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



qui sont souvent désignés, le premier sous le nom d'acide β naphtaline disulfonique et le second sous le nom inexact d'acide α naphtaline disulfonique. Si la sulfonation est faite à une température plus élevée et prolongée pendant 24 heures, l'acide 2.7 disparaît et on obtient surtout l'acide 2.6 ; le même résultat peut être atteint en sulfonant l'acide β naphtaline monosulfonique. Pour séparer les deux acides disulfoniques on les transforme en sels de calcium ; celui de l'acide 2.7 est le plus soluble. On peut aussi utiliser la propriété du sel de calcium de l'acide 2.6 d'être insoluble dans une solution saturée de sel tandis que le sel de calcium de l'acide 2.7 est soluble à chaud (1).

Acides naphtaline trisulfoniques. — Parmi ces acides, l'un des plus importants est l'acide 1.3.6.



(1) Ebert et Merz. (*Berichte*) (1876).
Baum. *D.R.P.* 61730.
Grünau Landshoff et Meyer. *D.R.P.*, 48053.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il a été découvert par Gürcker et Rudolph (1) qui l'obtiennent de la manière suivante : on introduit 1 p. de naphtaline dans 8 p. d'acide sulfurique fumant contenant 24 0/0 d'anhydride et on chauffe pendant quelques heures à 180°. On peut aussi ajouter 1 p. de naphtaline à 6 p. d'acide sulfurique fumant renfermant 40 0/0 d'anhydride en ayant soin de ne pas dépasser 80° C. on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à ce que tout l'anhydride ait disparu, verse dans l'eau, sature par de la chaux et traite comme d'habitude.

Acides sulfoniques dérivés des phénols

Acides phénolsulfoniques. — Kékulé a montré (2) que l'acide sulfurique réagit déjà à froid sur le phénol pour donner un mélange d'acides ortho et parasulfoniques ; ce dernier acide devient prédominant lorsque la réaction est faite à chaud. La séparation de ces acides est très difficile à réaliser ; d'après Obermiller (3), le procédé le plus convenable consiste dans la cristallisation fractionnée de leurs sels de baryum ou de magnésium.

Le produit commercial désigné sous le nom d'*aseptol* est constitué par l'acide phénol parasulfonique.

(1) *D.R.P.*, 38281.
(2) Kékulé. *Berichte* (1869).
(3) Obermiller. *Berichte* (1908).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

§ II. — *La fusion alcaline*

Généralités. — En 1867, Würtz et Dusart en France et Kékulé en Allemagne découvraient simultanément qu'en fondant l'acide benzène monosulfonique avec de la potasse caustique, il se produit du phénate et du sulfite de potassium :

$$C^6H^5SO^3K + 2\,KOH = C^6H^5OK + K^2SO^3 + H^2O$$

Cette réaction peut s'appliquer à l'immense majorité des acides sulfoniques qui se trouvent ainsi transformés en phénols. *La fusion alcaline est donc une opération par laquelle on peut remplacer le groupe sulfonique* SO^3H *par le groupement hydroxyle* OH.

Il existe d'autres procédés permettant de préparer synthétiquement les dérivés hydroxylés des carbures : ainsi, on peut transformer les dérivés amidés en diazoïques et les décomposer par l'eau ou chauffer les dérivés amidés avec de l'eau sous pression. La transformation d'une amine en phénol ou naphtol peut encore se faire en traitant celle-ci par un excès d'une solution de bisulfite de soude à 35-40° Bé, il se forme dans ces conditions un éther sulfureux du phénol ou du naphtol :

$$RNH^2 + NaHSO^3 = ROSO^2Na + NH^3$$

Ces éthers sulfureux sont facilement saponifiés par les alcalis aqueux :

$$ROSO^2Na + 2NaOH = R(ONa) + Na^2SO^3 + H^2O$$

Les acides di, tri ou polysulfoniques, soumis à la fu-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sion alcaline, peuvent, dans certaines conditions, échanger successivement un, deux ou plusieurs groupes sulfoniques par des hydroxyles et donner des acides oxysulfoniques ou des polyphénols. Cette méthode constitue, par conséquent, une réaction synthétique très féconde et très importante. Elle a subi récemment une extension qui n'est pas sans intérêt. M. Sachs, guidé par l'analogie des formules de la soude caustique et de l'amidure de sodium :

$$Na(OH) \qquad Na(NH^2)$$

a soumis les acides sulfoniques à l'action de l'amidure de sodium fondu (1). On remplace ainsi le groupe sulfonique par le groupement (NH^2) qui est connu sous le nom de groupe amidé :

$$C^6H^5SO^3Na + NaNH^2 = SO^3Na^2 + C^6H^5NH^2$$

La fusion alcaline peut également être appliquée à des dérivés halogénés.

Pratique de la fusion alcaline. — L'alcali caustique que l'on utilise le plus généralement est la soude caustique, dont l'action n'est pas toujours identique à celle de la potasse. On commence par chauffer dans une marmite en fer munie d'un agitateur l'alcali solide avec une faible quantité d'eau jusqu'à fusion complète et on y projette le dérivé sulfoné que l'on veut transformer. La température et la durée de la réaction varient avec la nature du pro-

(1) Sachs. *Berichte* (1906), *D. R. P.*, 173522 (1904). *B. F.*, 359064 de 1905. *D. R. P.*, 181333 (1905).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

duit. La fusion nécessite une température élevée qui altère quelquefois profondément la substance organique. Aussi convient-il alors de remplacer l'alcali fondu par une lessive plus ou moins concentrée et d'opérer dans un récipient clos pouvant supporter la pression (autoclaves); plus la solution alcaline sera diluée, plus il conviendra d'élever la température. On peut aussi ajouter des substances capables d'abaisser le point de fusion : par exemple, utiliser un mélange d'alcalis (soude et potasse, alcalis et alcoolates alcalins). Il est à remarquer que dans le cas d'acides polysulfoniques complexes, la concentration de l'alcali peut exercer une grande influence sur la nature du composé qui prend naissance en ce sens que le groupe sulfonique éliminé par l'alcali concentré ou fondu est quelquefois différent de celui qui se trouve éliminé par l'alcali caustique étendu (1).

Quelle que soit la méthode utilisée, lorsque la réaction est terminée, on verse le produit dans l'eau on acidifie par un acide minéral, on fait bouillir pour chasser l'acide sulfureux et laisse refroidir. Si le phénol est insoluble, on le sépare facilement; s'il est soluble, on le sépare par un entraînement à la vapeur d'eau ou par agitation avec un dissolvant approprié, ou bien si l'on a affaire à un acide phénosulfonique on l'isole comme un acide sulfonique.

Phénols dérivés de la benzine

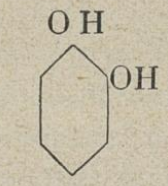
Phénol synthétique. — On soumet à la fusion alcaline 100 p. de benzène sulfonate de sodium avec

(1) *D. R. P.*, 68721.

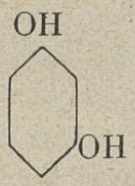
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

75 p. de soude caustique ; la température étant 300°, on l'élève graduellement jusqu'à 330 que l'on maintient jusqu'à ce que la masse soit devenue fluide. On verse dans l'eau, acidifie et décante le phénol. Le rendement atteint 80-90 0/0 du poids de benzine employée (1).

Dioxybenzènes $C^6H^4(OH)^2$. — Il en existe trois : la *pyrocatéchine*, la *résorcine* et l'*hydroquinone*..



pyrocatéchine,



résorcine,



hydroquinone.

Tous trois sont importants ; ils s'obtiennent par des procédés très différents. Le seul qui soit intéressant au point de vue de la fusion alcaline est le *métadioxybenzène* ou *résorcine*.

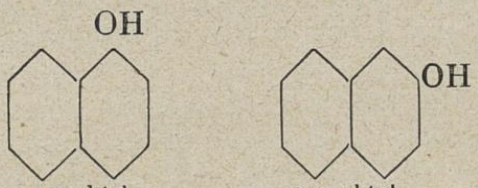
Préparation de la résorcine. — On soumet l'acide benzène métadisulfonique à la fusion alcaline. Pour cela, on chauffe dans une marmite en fer munie d'un agitateur, à la température de 270°, 60 kgr. de benzène disulfonate de soude avec 150 kgr. de soude. On dissout ensuite la masse dans 500 l. d'eau, acidifie par un acide minéral, on filtre et laisse cristalliser le sulfate de soude. On extrait la résorcine par des agitations répétées à l'éther dans des appareils clos : après distillation de l'éther, le résidu se prend en une masse blanche que l'on purifie par distillation ou sublimation. La résorcine forme des cristaux rhombiques fondant à 118° et bouillant à 276°5.

(1) G. Schultz. *Die chemie des Steinkohlenteers*, 1900, t. I, p. 139.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dérivés de la naphtaline

Les acides monosulfoniques de la naphtaline sont transformés par la fusion alcaline en des composés phénoliques appelés *naphtols*. Les naphtols sont à la naphtaline ce que les phénols sont à la benzine. Comme il existe deux acides naphtaline monosulfoniques, on connaît deux naphtols, α et β :



α naphtol. β naphtol.

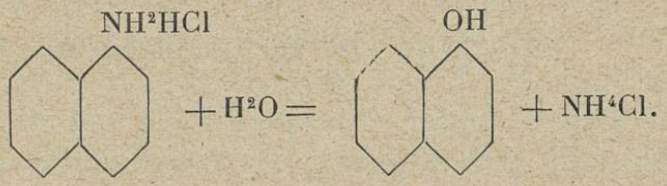
Préparation des naphtols. — *β. Naphtol :* On fond dans une chaudière en fer munie d'un agitateur 2 p. de soude caustique à laquelle on a ajouté une petite quantité d'eau, on y projette 1 p. de naphtaline β sulfonate de sodium sec et pulvérisé et on élève graduellement la température jusqu'à 300°. Lorsque la réaction est terminée, on dissout le produit dans l'eau et décompose par un acide ; le β naphtol qui se précipite est essoré et purifié par distillation dans le vide.

On peut, dans cette préparation, remplacer la soude fondue par une lessive de soude concentrée et chauffer en autoclave à 270-290°.

α. Naphtol. — On peut préparer l'α naphtol en fondant l'acide naphtaline α sulfonique avec la soude caustique. Mais on utilise de préférence des procédés particuliers qui consistent à remplacer dans l'α naphtylamine le groupement amidé par OH. Ce remplacement peut s'effectuer d'une manière très simple en chauffant le sulfate ou le chlorhydrate d'α naphtylamine, en autoclave avec de l'eau à 200° pendant 3 ou 4 heures : il se forme de l'α naphtol et le sel ammoniacal correspondant (1) :

(1) Farbwerke de Hœchst. *D.R.P.*, 74879.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Enfin on peut passer de l'α naphtylamine à l'α naphtol par l'intermédiaire de la diazo α naphtaline (voir plus loin, page 122).

Propriétés des naphtols. — L'α naphtol est un corps solide cristallisé, blanc quand il est pur mais se colorant en brun au contact de l'air. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les dissolvants organiques ; il fond à 96° et bout à 278-280°. — Le β naphtol ressemble au précédent, mais possède une odeur légèrement différente : son point de fusion est plus élevé : 122°, ce qui permet de le distinguer de l'α naphtol. Ce dernier fond dans l'eau bouillante tandis que le β naphtol ne fond pas. Il bout à 285-286°. Les naphtols sont comme les phénols, des acides faibles, solubles dans les alcalis caustiques mais insolubles dans les carbonates alcalins.

Acides napthol-sulfoniques

Les acides naphtol-monosulfoniques, peuvent s'obtenir de plusieurs manières :

1° Par la fusion alcaline ménagée des acides naphtaline disulfoniques ;

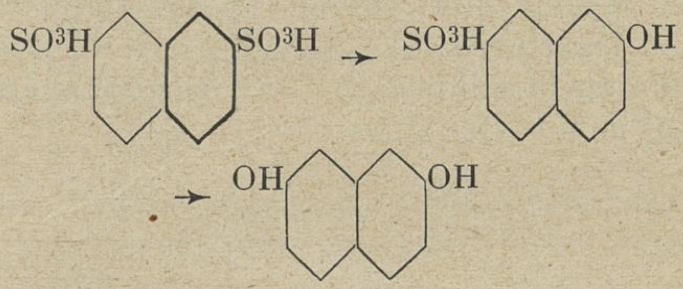
2° Par la sulfonation des naphtols.

Quant aux acides naphtol-di, tri ou polysulfoniques, on peut également les préparer en soumettant à la fusion alcaline, les acides polysulfoniques de la naphtaline, mais il est préférable de sulfoner les naphtols, car la fusion alcaline d'acides polysulfoniques conduit souvent à des acides dioxynaphtaline sulfoniques.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1° Procédé par fusion alcaline

L'acide naphtaline disulfonique 2.7 peut être converti successivement en acide β naphtol monosulfonique, puis en dioxynaphtaline 2.7.



L'acide naphtol sulfonique 2.7 ou *acide F.* se prépare de la manière suivante (1).

On empâte 100 kgr. de naphtaline disulfonate de sodium avec 400 kgr. d'une solution de soude caustique à 50 0/0 et on chauffe à 200-250° jusqu'à ce qu'un échantillon acidifié abandonne à l'éther des traces de dioxynaphtaline 2.7. On verse alors dans 1.000 l. d'eau, acidifie par HCl, chasse l'acide sulfureux par ébullition et laisse refroidir ; le sel de sodium de l'acide F. cristallise.

Dioxynaphtaline 2.7. — On fond 1 p. de naphtaline disulfonate de sodium 2.7 avec 2 p. 1/2 de soude portée la température de 290-300°, dans une atmosphère d'hydrogène. On acidifie et reprend par l'éther ; par évaporation de celui-ci la dioxynaphtaline cristallise (2).

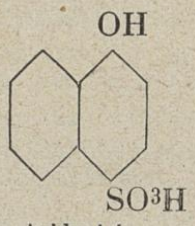
Acide 1 naphtol. 3.6 disulfonique. — S'obtient en chauffant l'acide naphtaline trisulfonique avec de la soude à 170-180° (3).

(1) *D.R.P.*, 42112 et 45221.
(2) Ebert et Merz. *Berichte* (1876).
(3) *D.R.P.*, 38281.

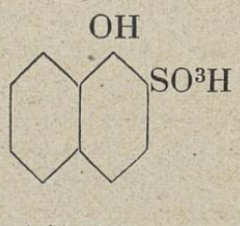
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2° Sulfonation des naphtols

Dérivés de l'α naphtol (1). — L'α naphtol se sulfone très facilement ; quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré vers 50-60° C. il fournit un mélange d'acides α naphtol monosulfoniques 1.2 et 1.4 et un peu d'acide disulfonique. Lorsqu'on opère à 40° avec un léger excès d'acide sulfurique concentré on peut limiter la sulfonation à la formation du mélange d'acides monosulfoniques :



Acide 1.4



Acide 1.2

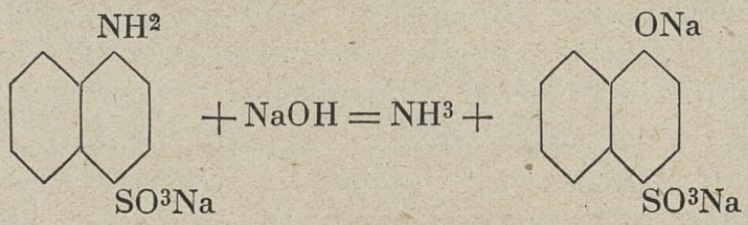
L'acide 1.4 est le plus important, il est désigné sous le nom d'*acide de Neville et Winther* ou *acide N.-W.* Pour le séparer de l'isomère 1.2 on utilise la propriété que possèdent les composés diazoïques de se combiner à ces deux acides avec des vitesses différentes ; c'est l'acide 1.2 qui se combine le premier. Lorsque la combinaison est terminée, on précipite le colorant azoïque ainsi formé par du sel, on l'essore et on a dans la liqueur filtrée une solution d'acide N.-W. qui peut le plus souvent être employée directement. Le rendement dans cette opération atteint 80 à 85 0/0 de la théorie.

L'acide de Neville-Winther se prépare encore à

(1) Friedlaender 1 et Taussig. *Berichte* (1897).

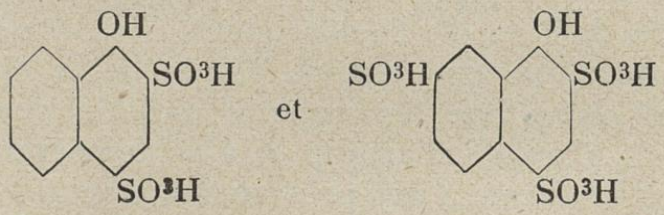
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

partir de l'acide α naphtylamine sulfonique 1.4 appelé *acide naphtioniqne* (voir plus loin p. 77). Cet acide peut être diazoté, puis bouilli avec de l'eau (1) ; ou bien chauffé avec la soude il fournit l'acide N.-W. et de l'ammoniaque (2) :



Enfin, l'acide chloronaphtaline sulfonique 1.4 chauffé avec de la soude caustique fournit également l'acide N.-W. (3).

Acides naphtol-di et trisulfoniques. — Parmi ces acides, les plus importants sont ceux que l'on peut obtenir par la sulfonation directe de l'α naphtol ; ce sont l'acide 1 naphtol. 2. 4 disulfonique et l'acide 1. naphtol, 2. 4. 7 trisulfonique (4) ;



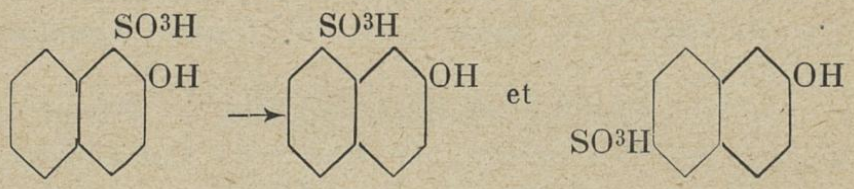
qui servent à la préparation de matières colorantes nitrées.

(1) Neville-Winther. *Berichte* (1880), *D.R.P.*, 26012.
(2) *D.R.P.*, 46307.
(3) *D. R. P.* 77446.
(4) *D. R. P.* 10785 et 77996.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dérivés du β naphtol. — Les acides sulfoniques dérivés du β naphtol sont plus importants que ceux de l'α naphtol.

Quand on traite le β naphtol par l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire il se forme d'abord un acide 2 naphtol, 1 sulfonique instable et qui par une réaction plus prolongée ou sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique, se transforme en un mélange de deux acides : *2. naphtol. 8 sulfonique* ou *acide crocéique* et *2. naphtol. 6 sulfonique ou acide de Schaeffer.*



Acide 2 naphtol 1 sulfonique — Ac, 2, 8, ou acide crocéique — Ac. 2. 6, ou acide de Schaeffer

Les proportions relatives dans lesquels s'obtiennent les acides 2. 8 et 2. 6 dépendent des conditions : température, quantité d'acide, durée de la réaction.

Quand on sulfone le β naphtol avec le double de son poids d'acide sulfurique et à la température de 40-60°, il se forme à peu près autant d'acide 2. 8 que d'acide 2.6. On obtient l'acide crocéique, (2. 8) en quantité prédominante quand on opère à froid et qu'on laisse en contact pendant plusieurs jours ; au contraire, aux environs de 100° c'est l'acide de Schaeffer qui prédomine.

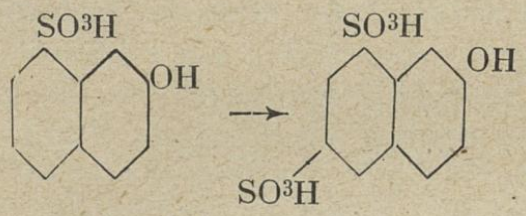
Les acides disulfoniques se forment lorsqu'on sulfone avec une quantité plus grande d'acide sulfurique

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

à une température de 110° ; avec l'acide sulfurique fumant il se fait de l'acide trisulfonique.

Acide crocéique ou acide de Bayer. — Il est toujours accompagné de son isomère. On les sépare de plusieurs manières. On introduit 1 p. de β naphtol finement pulvérisé dans 2. p. d'acide sulfurique à 66° B^{é} légèrement chauffé; la masse s'échauffe, sinon on maintient la température entre 50-60°. Quand le naphtol a disparu on verse dans l'eau, sature par de la chaux et isole comme d'habitude le mélange des acides sous forme de leurs sels monosodiques $C^{10}H^{6}(OH)\,SO^{3}\,Na$. Pour séparer les sels, on les transforme en sels neutres qu'on épuise à l'alcool : le *sel de l'acide crocéique se dissout tandis que le sel de l'acide de Schaeffer reste insoluble.* Il existe encore d'autres moyens de réaliser la séparation (1).

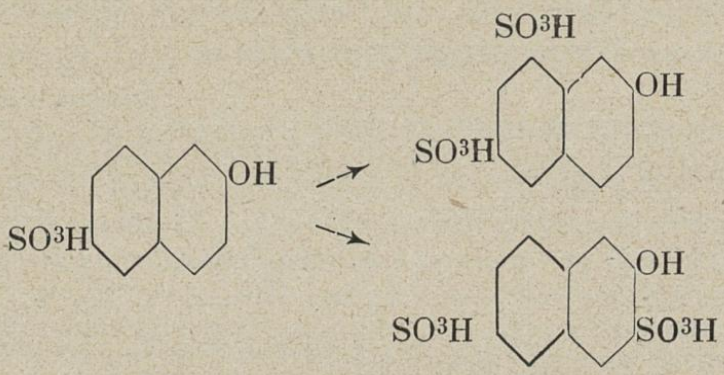
Acides disulfoniques. — Sous l'influence d'une sulfonation ultérieure, les deux acides mono sulfoniques 2.8 et 2. 6 sont transformés en acides disulfoniques. Ainsi l'acide crocéique donne un acide 2. naphtol. 6. 8, disulfonique encore appelé *acide G.*



L'acide de Schaeffer donne à la sulfonation un mélange d'acide 2. 6. 8. et d'un isomère 2. 3. 5 désigné sous le nom *d'acide* R.

(1) *D. R. P.* 26231. *D. R. P.* 30077 et 33857. Voir aussi *G.* Schultz 2 *Berichte* (1884). Claus et Voltz *Berichte* (1885), Schaeffer, *Journ. f. prakt. Ch.* (1869).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Il est facile de se rendre compte, d'après cela, que la sulfonation énergique du β naphtol doit conduire au mélange de ces deux acides. On les sépare en utilisant la différence de solubilité de leurs sels de sodium dans l'alcool ou dans une solution de sel marin. Le sel de sodium de l'acide G se dissout dans l'alcool tandis que celui de l'acide R reste insoluble (1) de même le sel de l'acide G est plus soluble dans une solution saturée de sel que le sel de l'acide R (2). Enfin, on peut aussi utiliser pour la séparation la combinaison avec un diazoïque ; elle s'effectue plus lentement avec l'acide G ce qui permet de l'isoler (3).

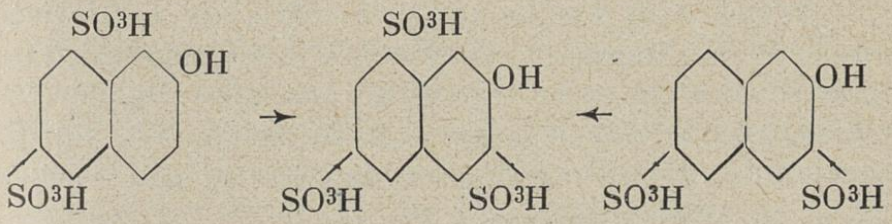
On appelle *acide 8 disulfonique*, l'acide 2 naphtol, 3. 7 disulfonique qui s'obtient par la sulfonation de l'acide 2 naphtol 7 sulfonique (voir page 47) (4).

Acides trisulfoniques. — Les acides R et G

(1) *D. R. P.* 3229.
(2) *D. R. P.* 33916 (1886)
(3) *D. R. P.* 26491.
(4) *D. R. P.* 44079 et Weinberg *Berichte* (1887).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

naphtol disulfoniques, sulfonés à leur tour conduisent à un même acide 2 naphtol. 3. 6. 8 trisulfonique.



Il s'obtient plus facilement en sulfonant le β naphtol avec de l'acide fumant vers 140-150° (1).

§ III. — *La nitration*

Généralités. — L'acide azotique concentré et froid réagit sur la plupart des composés aromatiques pour les transformer en dérivés nitrés. Cette réaction est accompagnée en général d'un notable dégagement de chaleur qu'il est nécessaire de modérer pour limiter la réaction. Dans ces conditions, la nitration donne naissance au dérivé nitré et à de l'eau. Ainsi, dans le cas de la benzine, la réaction est exprimée par l'équation simple :

$$C^6H^6 + NO^3H = H^2O + C^6H^5NO^2$$

On peut donc considérer la nitration comme une opération permettant de remplacer dans un composé aromatique un atome d'hydrogène du noyau par le groupement (NO^2) *qui a reçu le nom de groupe nitré.*

La nitration s'effectue en employant la quantité théorique d'acide. L'eau qui se trouve mise en liberté dans cette réaction exerce une action retardatrice

(1) *D R P.* 22038.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

par suite de la dilution qui en résulte. Quelquefois on peut rendre cette dilution moins sensible en utilisant un grand excès d'acide azotique. Mais alors il devient difficile de limiter la nitration à la formation d'un dérivé mononitré et il peut se produire des dérivés dinitrés, trinitrés ou polynitrés suivant que la substitution du groupe nitré à l'hydrogène se sera répétée 2, 3 ou plusieurs fois.

Le moyen le plus commode d'éviter l'action antagoniste de l'eau, c'est de l'absorber au fur et à mesure de sa formation. On y arrive facilement en opérant la nitration en présence d'acide sulfurique concentré : on utilise pour cela un mélange d'acide sulfurique et de la quantité nécessaire d'acide azotique concentré, ce mélange est appelé *mélange sulfonitrique*.

Dans certains cas, lorsqu'il importe d'employer un acide azotique exempt d'eau, on prépare le mélange sulfonitrique en dissolvant du nitrate ne potasse sec pulvérisé dans de l'acide sulfurique ; le sulfate acide de potassium reste dissous :

$$KNO^3 + H^2SO^4 = NO^3H + SO^4KH$$

Récemment, on a utilisé pour la nitration un mélange d'acide azotique fumant et d'anhydride acétique. Ce mélange jouit de propriétés un peu spéciales et les produits auxquels il donne naissance sont souvent différents de ceux fournis par le mélange sulfonitrique ou l'acide nitrique fumant (1). Il est possible que ce

(1) Orton. *Chemical Society* (1902). Marquis. *Bull. Soc. Chim.* (1903). Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. Chim.* (1904). Witt 1, *Berichte* (1906).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

mélange renferme un anhydride mixte acétylnitrique isolé récemment par MM. Pictet et Khotinsky (1).

Pratique de la nitration. — Le composé à nitrer est placé dans un récipient cylindrique en fonte, muni d'un agitateur et fermé par un couvercle percé d'une ouverture permettant l'introduction progressive du mélange sulfonitrique. Une autre ouverture laisse passer un tube de fer dans lequel on placera le thermomètre. Le récipient est placé dans un autre plus large dans lequel on fait circuler de l'eau froide pour modérer l'élévation de température. Un robinet placé à la partie inférieure de l'appareil permet d'en effectuer la vidange. Lorsque la réaction est terminée, on laisse couler le produit dans l'eau ; en général les composés nitrés sont insolubles dans l'eau, certains sont liquides, d'autres sont cristallisés. Après un repos suffisant on sépare le dérivé nitré par décantation s'il est liquide, par essorage s'il est solide, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pour éliminer l'acide et on le purifie par distillation ou par cristallisation.

Quant à la solution acide de laquelle on a séparé le dérivé nitré, elle ne contient plus qu'une faible quantité d'acide nitrique, car on n'utilise que la quantité théoriquement nécessaire de cet acide et de plus la réaction est en général quantitative. Au contraire, la solution contient la totalité de l'acide sulfurique, aussi cet acide est-il récupéré. Pour cela, on le concentre en le chauffant dans des récipients doublés de

(1) Pictet et Khotinsky, *Berichte* (1907).

CNAM Bib.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

plomb : ce traitement détruit les matières organiques et élimine l'acide azotique. On achève la concentration dans des appareils analogues à ceux qu'on emploie dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Dérivés nitrés des hydrocarbures

Dérivés de la benzine

Nitrobenzine $C^6H^5NO^2$. — Elle fut découverte par Mitscherlich en 1834, en traitant la benzine synthétique par l'acide nitrique ; en 1847, Mansfield prépara le même produit en nitrant la benzine retirée du goudron de houille. La nitrobenzine fait actuellement l'objet d'une fabrication très importante. On utilise pour cela des appareils permettant de nitrer plusieurs centaines de kilogrammes à la fois : le mélange sulfonitrique nécessaire à la nitration de 100 kgr. de benzine formé de 115 kgr. d'acide azotique à 45° Bé et de 180 p. d'acide sulfurique est versé lentement dans la benzine. Au début de la réaction on refroidit, en laissant ruisseler un courant d'eau sur l'appareil, mais vers la fin on laisse la température s'élever vers 90-100°.

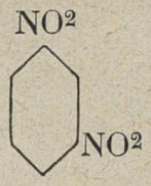
Dans une opération bien conduite, le rendement est pratiquement théorique : 100 p. de benzine fournissent 150 p. de nitrobenzine, la théorie est 157. D'après le D. R. P., n° 221787 (1907) des Fabriques de Saccharine, anciennement Fahlberg, List et Cie à Salbke-s.-Elbe, on arrive à préparer la nitrobenzine avec un rendement théorique en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à un mélange de benzine et d'un nitrate alcalin à température convenable.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PROPRIÉTÉS. — La nitrobenzine est un liquide légèrement jaunâtre, incolore quand il est pur, très réfringent, bouillant à 206-207° et cristallisant par refroidissement en longues aiguilles fondant à 3°; sa densité à 15° est de 1,208. La nitrobenzine est peu soluble dans l'eau mais est miscible en toutes proportions avec les dissolvants organiques; elle est volatile dans un courant de vapeur d'eau, pour entraîner 1 p. de nitrobenzine il faut 6 p. d'eau.

Suivant que la benzine qui a servi à la nitration est pure ou renferme du toluène, on aura une nitrobenzine pure ou mélangée à des nitrotoluènes. La nitrobenzine sert principalement à fabriquer l'aniline; on l'emploie également en parfumerie sous le nom d'*essence de mirbane*.

Dinitrobenzine $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\NO^2\end{cases}$. — On l'obtient quand on nitre la nitrobenzine ou la benzine elle-même par le mélange sulfonitrique à chaud dans les appareils qui servent à préparer la nitrobenzine. Il se forme dans ces conditions un mélange des trois dinitrobenzènes, mais le produit principal est le métadinitrobenzène.



les isomères ortho et para ne se forment qu'en très petite quantité.

Le *métadinitrobenzène* cristallise en aiguilles faiblement jaunes fondant à 89°8 et bouillant à 297° peu

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

solubles dans l'eau bouillante. L'isomère ortho fond à 118°, et le dérivé para à 171°. On utilise le dinitrobenzène pour la préparation de la méthaphénylènediamine et pour la confection d'explosifs.

Dérivés du Toluène

La nitration du toluène fournit un mélange des trois nitrotoluènes isomères dans lequel les dérivés ortho et para dominent ; le métanitrotoluène ne se forme qu'en petite quantité. Les proportions relatives dans lesquelles se forment l'ortho et le para nitrotoluène varient suivant les conditions de la nitration : concentration de l'acide et température. Tandis qu'avec l'acide nitrique concentré on obtient environ 66 0/0 de para nitrotoluène, on obtient avec le mélange sulfonitrique de 60 à 66 0/0 de dérivé ortho. (Girard et de Laire, Nölting et Forel.) D'après Friswel (1) qui a également étudié l'influence des diverses conditions, on doit considérer la proportion de 35 à 40 0/0 de dérivé para pour 60 à 65 0/0 d'ortho comme pratiquement immuable. Quand la nitration est faite avec l'anhydride acétylnitrique la proportion d'orthonitrotoluène est considérablement augmentée : il se fait jusque 88 0/0 d'ortho pour 12 0/0 de para (2) ; enfin, par l'action des oxydes de l'azote gazeux sur les vapeurs de toluène à 300-400°, il se forme 11 0/0 de meta et 89 0/0 d'orthonitrotoluène (3).

(1) Friswell. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1908.
(2) Pictet et Khotinsky. *Berichte* (1907).
(3) Chem. Fabrik Grünau Landshoff et Meyer. *D. R. P.*, 207170.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La nitration du toluène s'effectue comme celle du benzène et dans les mêmes appareils. Le produit obtenu est placé dans des vases refroidis par une machine à glace, dans ces conditions le paranitrotoluène cristallise. Les cristaux sont essorés et l'huile abondante dont on les sépare est soumise à une distillation fractionnée dans le vide. Cette huile est constituée par un mélange d'ortho et de para nitrotoluène dont la différence des points d'ébullition, 218° pour l'ortho et 234° pour le para, n'est pas suffisante à elle seule pour arriver à une séparation complète. La fraction de tête et celle de queue contiennent respectivement de l'ortho et du paranitrotoluène à peu près purs ; mais on obtient une notable portion moyenne constituée par un mélange suffisamment riche en dérivé para. Cette fraction est refroidie à son tour et donne du paranitrotoluène qui cristallise et des huiles que l'on ajoute à la distillation d'une opération suivante.

Il existe d'autres procédés de séparation mais ils ne sont pas entrés dans la pratique industrielle (1).

Orthonitrotoluène. — L'orthonitrotoluène que l'on obtient ainsi est un liquide ambré, bouillant à 218-219°, se solidifiant par refroidissement et fondant à — 10° 5. Cependant l'orthonitrotoluène pur du commerce renferme comme impuretés du métanitro et une petite quantité de paranitrotoluène. Quand on le refroidit entre — 5 et — 10° il cristallise partiellement et les cristaux qui constituent de l'orthonitroluène *pur* ne fondent

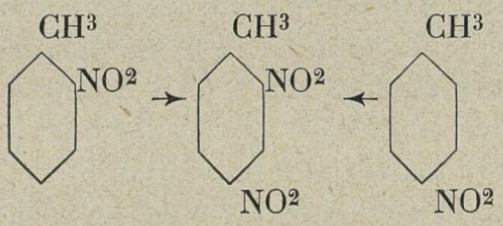
(1) *D. R. P.*, 78002.
D. R. P., 92991.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'à — 4° ; ce procédé permet de purifier le nitrotoluène (1).

Paranitrotoluène. — Cristallise en prismes jaunes fondant à 54° et bouillant à 224°, insolubles dans l'eau. Les deux nitrotoluènes sont entraînables à la vapeur d'eau, le premier dans la proportion de 3 0/0, le second dans la proportion de 2 0/0.

Dinitrotoluène. — Lorsqu'on nitre le toluène par le mélange sulfonitrique à chaud on obtient du dinitrotoluène 1.2.4. Le même produit se prépare en nitrant indifféremment l'ortho ou le para nitrotoluène.



Le dinitrotoluène 1.2.4 est un corps solide, cristallisé, fondant à 71°. Il est employé pour préparer la métatoluylènediamine et rentre dans la composition de certains explosifs.

Dérivés de la naphtaline

La naphtaline peut donner naissance à deux dérivés mononitrés : l'α nitro et la β nitronaphtaline : mais le premier seul se forme par la nitration de la naphta-

(1) *D. R. P.*, 158219. nov. 1903. (Farbwerke.) *B. F.*, 350200. F. VIII, 88.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

line ; l'isomère β se prépare par des méthodes indirectes.

α **Nitronaphtaline**. — Elle fut découverte par Laurent en 1835. Sa préparation industrielle a été décrite par Witt en 1887 (1). Dans un appareil en fonte muni d'un agitateur à palettes et pouvant être refroidi, on place un mélange de 200 kgr. d'acide azotique à 40° B^{é}, 200 kgr. d'acide sulfurique concentré et 600 kgr. d'acide résiduel d'une opération précédente. On projette par une ouverture pratiquée dans le couvercle qui recouvre l'appareil 250 kgr. de naphtaline pulvérisée; l'opération dure 1 jour et on règle l'introduction de naphtaline et l'affusion de l'eau dans l'enveloppe extérieure de manière à maintenir la masse à la température de 45-50°. Quand l'opération est terminée, on laisse écouler par le tuyau inférieur le liquide dans un bac en bois doublé de plomb ; par refroidissement la nitronaphtaline se concrète et forme un gâteau solide à la surface de l'acide On sépare le liquide sous-jacent et on purifie la nitronaphtaline en la faisant bouillir avec de l'eau qui dissout l'excès d'acide et entraîne la naphtaline, on refroidit brusquement par un jet d'eau froide qui précipite le dérivé nitré sous forme de granules solides. La nitronaphtaline pure s'obtient en dissolvant ces granules dans le cumène ou dans du naphte, filtrant, desséchant sur le chlorure de calcium et refroidissant. On obtient ainsi de beaux cristaux que l'on exprime à la presse hydraulique (2).

Propriétés. — La nitronaphtaline est insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool chaud. Elle forme de longues aiguilles fondant à 61° et bouillant à 304.

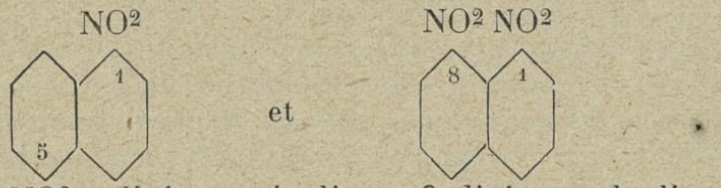
Dinitronaphtalines. — Il peut exister 10 dinitronaphtalines isomères. Lorsqu'on soumet l'α nitronaph-

(1) O. Witt 2. *Chemische Industrie* (1787).

(2) Wagner, Fischer et L. Gautier. *Traité de chimie industrielle*, t. II, p. 236. Masson, 1903.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

taline précédente à la nitration dans les conditions ordinaires, elle fournit un mélange de deux dinitronaphtalines, 1.5 et 1.8.



NO^2 α dinitronaphtaline β. dinitronaphtaline

Ces deux produits sont des matières premières importantes dans la fabrication de certains colorants. On les obtient facilement en traitant la naphtaline par l'acide nitrique à froid puis ajoutant de l'acide sulfurique au mélange et continuant la nitration à chaud. Le produit, lavé à l'eau, est agité avec du sulfure de carbone pour éliminer l'α nitronaphtaline, puis avec de l'acétone qui dissout le dérivé dinitré 1.8. On continue ce traitement jusqu'à ce que le point de fusion du résidu se soit élevé à 210-212°.

La dinitronaphtaline 1.5 forme des aiguilles jaunes fondant à 217°, la dinitronaphtaline 1.8 cristallise en tablettes rhombiques fondant à 170°.

Dérivés du phénol

Le phénol réagit déjà avec l'acide azotique étendu, à chaud pour donner un mélange d'ortho et de paranitrophénol. La proportion de dérivé para est d'autant plus grande que la température est plus basse.

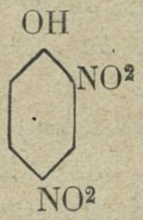
Nitration du phénol. — On ajoute à 1 p. de phénol une quantité d'eau suffisante pour le liquéfier et on fait arriver ce liquide lentement dans un mélange de 2 p. d'acide nitrique

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ordinaire étendu de 4 p. d'eau en maintenant la température vers 35°. Après 1 ou 2 heures, on décante l'huile, lave à l'eau et on sépare l'orthonitrophénol de l'isomère para en soumettant le produit à l'action d'un courant de vapeur d'eau : le dérivé ortho est seul entraîné et le dérivé para reste. Le rendement en orthonitrophénol représente 36 à 44 0/0 du poids de phénol.

L'orthonitrophénol cristallise en longues aiguilles jaunes fondant à 45° et bouillant à 214°, ses sels sont fortement colorés.

Le **paranitrophénol** forme des aiguilles presque incolores fondant à 114°, ses sels sont jaunes. La nitration de ces deux isomères fournit le même dinitrophénol dont la constitution se trouve par conséquent être celle d'un dérivé 1.2.4.



On la prépare en chauffant le phénol avec le mélange sulfonitrique à 130-140°. Il cristallise en tablettes fondant à 114°.

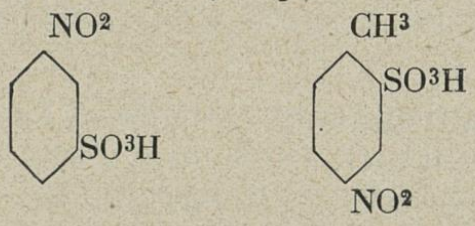
Dérivés nitrosulfoniques

Les acides nitrosulfoniques peuvent s'obtenir par deux méthodes : 1° par sulfonation des dérivés nitrés ; 2° par nitration des acides sulfoniques.

Ces deux méthodes peuvent conduire à des produits identiques ou à des isomères ; suivant les cas on emploiera l'une ou l'autre.

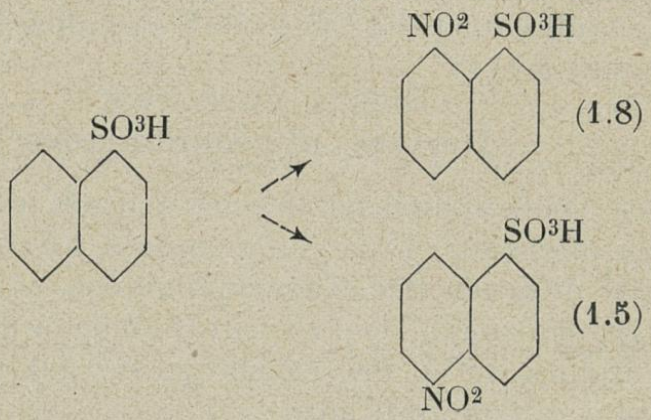
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La nitrobenzine est transformée par l'acide sulfurique fumant en acide *métanitrobenzène sulfonique*, le paranitrotoluène fournit par la sulfonation, l'*acide paranitrotoluène orthosulfonique :*



On voit par ces deux exemples que les groupes sulfoniques et nitrés ont une tendance à se placer en méta, dans les carbures benzéniques. Il n'en est plus de même dans la série naphtalénique. Les deux acides naphtaline monosulfoniques α et β sont transformés par la nitration en des acides nitrosulfoniques isomères dans lesquels le groupe nitré occupe la position α.

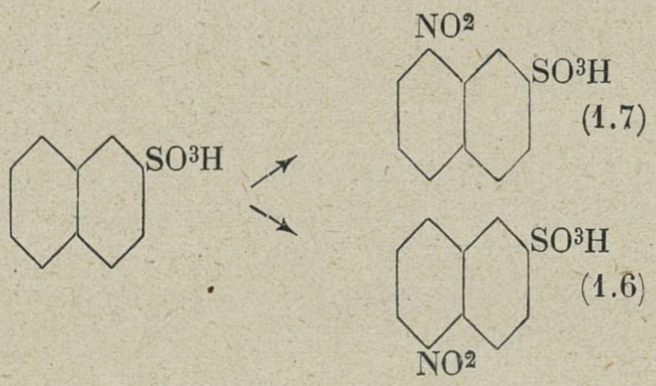
L'acide α sulfonique fournit un mélange d'acides nitrosulfoniques 1.8, 1.5 et 1.4 ; l'acide 1.8 forme environ 60 à 70 0/0 du mélange, l'acide 1.5 environ 20 0/0 et l'acide 1,4 n'y existe qu'en faible quantité.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

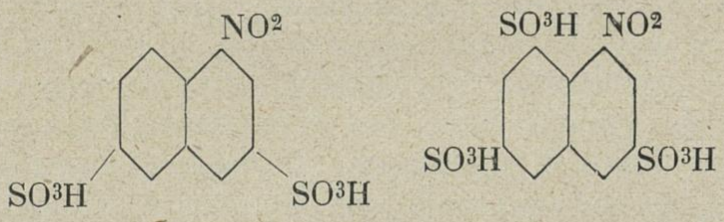
Ces acides ne sont généralement pas séparés, mais sont transformés par réduction en acides naphtylaminesulfoniques qui sont plus faciles à isoler.

La nitration de l'acide β sulfonique fournit un mélange en proportions égales d'acides 1.6 et 1.7.



Ces acides ont été obtenus par Clève et servent à préparer les acides α naphtylaminesulfoniques correspondants (1).

Les acides di et trisulfoniques peuvent également être nitrés ; parmi les acides, les plus importants se trouvent les acides nitrodisulfoniques 1.3.6 et nitrotrisulfoniques 1.3.6.8.



qui dérivent de l'acide 2.7 disulfonique et 1.3.6 trisulfonique.

(1) Clève 1. *D. R. P.*, 67017, et *Berichte*, 1886.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

§ IV. — *La Réduction*

Généralités. — On a donné le nom de réduction à la réaction qui s'effectue entre un composé chimique quelconque et l'hydrogène, soit libre, soit fourni à l'état naissant par des substances capables de libérer cet élément. Ces substances sont appelées des *réducteurs*. Lorsqu'il s'agit de composés aromatiques, selon leur nature, la réduction peut avoir pour effet la fixation d'hydrogène, l'élimination d'oxygène ou les deux actions simultanées. Nous n'envisagerons que la réduction des dérivés nitrés qui rentre dans ce dernier cas.

La réduction des dérivés nitrés conduit à des produits très différents suivant la nature du réducteur et les conditions de la réaction : on distingue à ce point de vue les réducteurs *acides*, *neutres* ou *alcalins*.

Les réducteurs acides les plus usuels sont : les métaux tels que le fer, le zinc, l'étain, en présence d'un acide minéral ou organique (acétique), l'hydrogène qui se dégage dans ces conditions réagit sur le dérivé nitré pour donner :

$$RNO^2 + H^6 = RNH^2 + 2H^2O$$

Le produit que l'on obtient ainsi renferme à la place du groupe nitré, un groupement NH^2 appelé *groupe amidé* et le composé formé est une *amine*. Dans les mêmes conditions un dérivé dinitré est transformé en *diamine*, et en général un polynitré en polyamine.

Les réducteurs neutres comprennent des corps comme la poudre de zinc, l'amalgame d'aluminium

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qui décomposent l'eau en se transformant en oxydes insolubles :

$$Zn + H^2O = ZnO + H^2$$

Dans ces conditions, la réduction des nitrés fournit des *hydroxylamines substituées*.

$$RNO^2 + H^4 = RNHOH + H^2O$$

Certains sels neutres, comme les sulfites alcalins, transforment les dérivés nitrés en amines, en même temps qu'il s'introduit un groupe SO^3H.

Les réducteurs alcalins ne réagissent pas tous d'une manière identique. Ainsi le zinc en poudre, en présence des alcalis caustiques transforme les dérivés nitrés en *azoxyques* (I) ou en *hydrazoïques* (II) :

$$(I)\quad 2(RNO^2) + H^6 = R-N(-O)-N-R + 3H^2O$$

$$(II)\quad 2(RNO^2) + H^{10} = R-NH-NH-R + 4H^2O$$

D'autres réducteurs alcalins comme l'oxyde ferreux (sulfate de fer et ammoniaque) exercent une action plus énergique et conduisent aux amines. Enfin les sulfures et les sulfhydrates alcalins réagissant sur les polynitrés exercent une action réductrice sélective qui peut être facilement limitée à un seul des groupes nitrés.

Il existe également des procédés *catalytiques* de réduction trouvés par MM. Sabatier et Senderens, et qui consistent à faire passer les vapeurs du corps à

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

réduire mélangées avec de l'hydrogène sur des métaux divisés (1).

Réduction électrolytique. — Le courant électrique décompose l'eau en ses éléments et l'hydrogène ainsi libéré au pôle négatif peut servir à la réduction. Les conditions dans lesquelles se fait l'électrolyse, notamment le milieu, la température, la nature de la cathode et la présence de certains sels exercent une très grande influence sur la nature des produits qui se forment (2). On consultera à ce sujet les traités spéciaux d'électrochimie.

Autres procédés. — Les amines peuvent encore s'obtenir à partir des dérivés hydroxylés qu'on chauffe en autoclave avec de l'ammoniaque et un agent de condensation. Cette réaction est plus ou moins facile suivant la nature du dérivé hydroxylé ; les agents de condensation les plus employés sont le chlorure de zinc, le chlorure de calcium et, depuis quelque temps, le sulfite d'ammoniaque. Ce composé convient particulièrement lorsqu'il s'agit de transformer un naphtol en naphtylamine. Il se forme dans ces conditions un éther sulfureux du naphtol qui, en présence d'ammoniaque, régénère le sulfite d'ammoniaque et fournit l'amine :

$$ROH + (NH^4)^2SO^3 = RO - SO^2 - NH^4 + NH^3 + H^2O$$
$$RO - SO^2 - NH^4 + 2NH^3 = RNH^2 + (NH^4)^2 SO^3$$

(1) SABATIER et SENDERENS. *D. R. P.*, 139407 (Senderens, d'Andoque et de Chefdebien).

(2) ELBS. *Zeitsch. f. Electrochemie*, t. V, p. 108. *D. R. P.*, 100233, 100234, 100610, 121835, 121899, 121900, 150800, etc.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans le cas des dérivés de la naphtaline, ces réactions s'effectuent vers 100°, mais pour éviter la perte d'ammoniaque, on opère dans un autoclave muni d'un agitateur si le phénol et l'amine dont on part sont insolubles dans l'ammoniaque étendu.

AMINES DÉRIVÉES DES CARBURES

Dérivés de la benzine

Aniline ou Phénylamine $C^6H^5NH^2$. — L'aniline fut découverte par Unverdorben en 1826 parmi les produits de la distillation sèche de l'indigo; en 1835. Runge l'isola du goudron de houille, mais ce n'est qu'en 1842 que l'aniline fut préparée par Zinin en réduisant la nitrobenzine par le sulhydrate d'ammoniaque. C'est M. Béchamp qui indiqua la préparation industrielle de l'aniline par la réduction de la nitrobenzine au moyen de tournure fer et d'acide acétique; ce procédé est encore appliqué aujourd'hui avec cette différence qu'on remplace l'acide acétique par l'acide chlorhydrique qui est moins cher. L'aniline valait en 1860, 30 francs le kgr., actuellement elle ne vaut pas plus que 1 fr. 20 (1).

La quantité d'acide chlorhydrique qui est employée pour réduire la nitrobenzine au moyen du fer est bien inférieure à celle qui serait théoriquement nécessaire d'après l'équation :

$$C^6H^5NO^2 + 3Fe + 6HCl = 3FeCl^2 + 3H^2O + C^6H^5NH^2$$

(1) G-F. Jaubert. *Histoire de l'industrie suisse des matières colorantes.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On s'explique ce fait en admettant que le chlorure ferreux formé dans l'action de la petite quantité d'acide ajouté :

$$Fe + 2HCl = FeCl^2 + 2H$$

joue lui-même le rôle de réducteur en donnant :

$$6FeCl^2 + 3H^2O = 4FeCl^3 + Fe^2O^3 + 3H^2$$

mais : $2FeCl^3 + Fe = 3FeCl^2$

ce qui regénère le chlorure ferreux lequel entre en réaction et sert théoriquement indéfiniment.

Fabrication de l'aniline. — On emploie des récipients en tôle dont la hauteur est d'environ 2 mètres et le diamètre 1 mètre à 1 m. 50 (fig. 3). Ces récipients portent une ouverture latérale à leur base permettant de les vider ; ils sont fermés par un couvercle percé de plusieurs ouvertures laissant passer l'axe de l'agitateur A ; l'ouverture B sert à introduire la tournure de fer et est fermée par une plaque de fonte ou par un bouchon de bois ; la tubulure C est raccordée à un serpentin. L'axe de l'agitateur est creux et permet l'introduction de vapeur d'eau pendant la marche de l'opération.

On introduit d'abord dans l'appareil environ 160 litres d'eau, 100 kilos de tournure de fer et 30 à 40 kgr. d'acide chlorhydrique puis on fait arriver en agitant continuellement 400 kgr. de nitrobenzine. Pour amorcer la réaction on introduit de la vapeur d'eau et on projette alors par petites portions 300 kgr. de tournure de fer. L'opération dure 8 heures et on s'arrange de manière à condenser les vapeurs qui s'échappent par un refrigérant à reflux. Quand l'opé-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ration est terminée on sature l'acide par de la chaux et on entraîne l'aniline formée par un jet de vapeur d'eau. Les vapeurs sont condensées par un serpentin réfrigérant et le liquide ainsi obtenu se sépare en deux

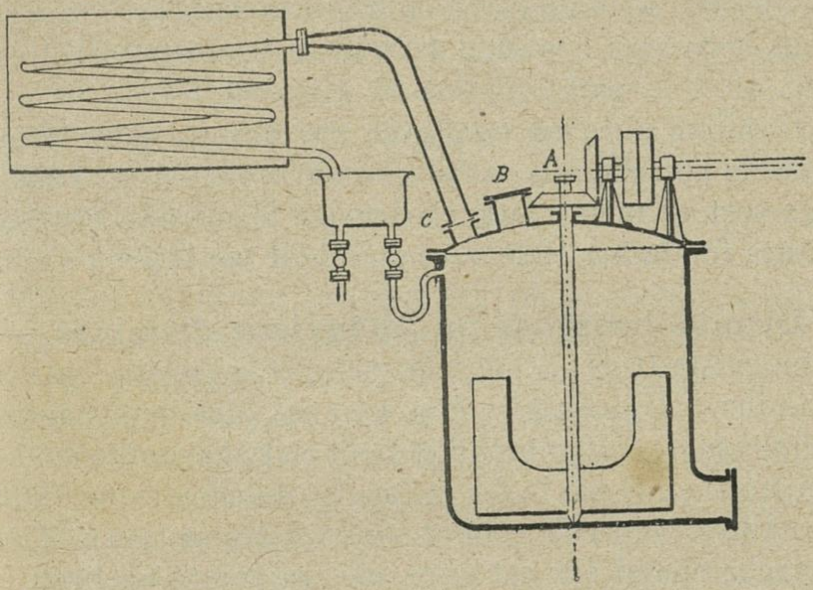


Fig. 3.

couches que l'on décante. On a d'une part de l'aniline et de l'autre de l'eau qui a dissout environ 2 à 3 0/0 d'aniline. Cette eau est utilisée pour produire la vapeur nécessaire à l'entraînement dans l'opération suivante, on récupère ainsi l'aniline qu'elle tenait en dissolution.

L'aniline décantée est purifiée par distillation. Le rendement est d'environ 67 0/0 du poids de nitrobenzine (théorie 76 0/0).

Propriétés. — L'aniline pure est un liquide, incolore, bouillant à 182°, fondant à — 8°, plus lourd que

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'eau d. = 1,026 à 15° dans laquelle elle est soluble à 3 0/0. A l'air l'aniline se colore lentement en brun. Au point de vue commercial on distingue l'aniline *pour bleu* qui est pure et l'aniline *pour rouge* qui est un mélange d'aniline et de toluidines dans les proportions suivantes : aniline 10 à 20 0/0, orthotoluidine 30 à 40 0/0, paratoluidine 25 à 40 0/0.

L'aniline pure est employée en teinture pour produire le noir d'aniline, son chlorhydrate ou *sel d'aniline* sert au même but. Ce dernier forme des cristaux blancs fondant à 192° devenant noir verdâtre à l'air.

Diamidobenzènes ou phénylène diamines. — Il en existe trois : l'*ortho*, la *méta*, et la *paraphénylène* diamine. Les deux dernières sont les plus importantes *Métaphénylènediamine*. S'obtient en réduisant la métadinitrobenzine par le fer et l'acide chlorhydrique. Elle cristallise, fond à 63° et bout sans décomposition à 277°. Blanche quand elle est pure, elle se colore en brun à l'air.

Paraphénylènediamine. — On peut l'obtenir par la réduction de la paranitraniline, mais industriellement on réduit l'amido azobenzène (voir page 131). Elle forme des cristaux blancs fondant à 147° et bouillant à 267°.

Dérivés du toluène

La réduction des dérivés nitrés du toluène fournit les toluidines correspondantes, mais on peut aussi séparer les bases qui se trouvent dans le produit de la réduction du nitrotoluène brut.

Pour cela, on a proposé d'effectuer la réduction

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

avec des sulfures alcalins qui n'attaquent que le dérivé para et laissent l'orthonitrotoluène inaltéré (1). On peut aussi réduire le mélange par le fer et l'acide chlorhydrique et séparer partiellement la paratoluidine par refroidissement. Dans ce cas, il est préférable d'isoler cette base sous forme de son *hydrate* qui se forme quand on agite le produit brut avec un peu moins que son poids de glace pilée ; l'hydrate est ensuite fondu et la paratoluidine purifiée par distillation (2). Enfin, il existe des procédés de séparation qui reposent sur la différence de solubilité de certains sels des toluidines tels que les phosphates, oxalates, etc. (3) sur l'action de l'acide nitreux (4).

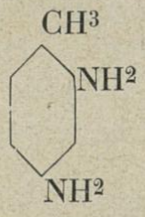
Propriétés des toluidines. — Les toluidines les plus importantes sont l'ortho et la paratoluidine.

L'*orthotoluidine* est un liquide incolore, bouillant à 199°, et se colorant en brun à l'air : elle est légèrement soluble dans l'eau.

La *paratoluidine* cristallise en feuillets incolores fondant à 45° et bouillant à 198°.

Toluylène diamine

La seule importante est la métatoluylène diamine



(1) Lœsner. *D. R. P.*, 78002. — Clayton Aniline Co. *D. R. P.*, 92991.
(2) Friswell, *loc. cit.*
(3) Lewy. *D. R. P.*, 22139.
(4) Wülfing. *D. R. P.*, 37932.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

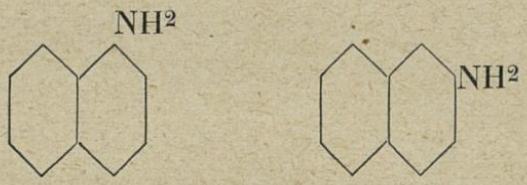
qui s'obtient par la réduction du dinitrotoluène 1.2.4. Elle forme des cristaux f. à 99°.

Dérivés des xylènes

La xylidine qui s'obtient par la réduction du nitroxylène technique est un mélange de 4 isomères dont la séparation est assez difficile et s'effectue de plusieurs manières (1).

Dérivés de la naphtaline

On connaît 2 mononitronaphtalines qui par réduction fournissent respectivement l'α et la β naphtylamine.



Comme on l'a vu, la nitronaphtaline α s'obtient facilement par nitration de la naphtaline, tandis que la β nitronaphtaline ne se prépare que difficilement et par des moyens détournés. Aussi ne serait-il pas pratique de fabriquer la β naphtylamine au moyen du dérivé β nitré ; il est plus avantageux de partir du β naphtol qui, lui, se prépare très facilement par la fusion alcaline de l'acide naphtaline β sulfonique.

α **Naphtylamine.** — Se fabrique par la réduction de l'α nitronaphtaline par le fer et l'acide chlorhydrique;

(1) *D. R. P.*, 39947, 71969, 87615. Voir aussi FRIEDLÄNDER 2 *Monatshefte* (1898).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la réaction, très vive, est modérée par l'addition progressive du dérivé nitré de manière à maintenir la température vers 50°. Quand la réaction est terminée, on sature par de la chaux et entraîne la base au moyen d'un courant de vapeur d'eau surchauffée ; on la purifie par distillation dans le vide. Elle cristallise en feuillets blancs f. à 50° et bouillant vers 100°. L'α naphtylamine technique renferme la plupart du temps une petite quantité d'isomère β (1). On peut les séparer par un traitement au xylène (2).

β **Naphtylamine.** — S'obtient industriellement en chauffant à l'autoclave pendant 1 jour à 200°, 10 p. de β naphtol avec 7,5 p. d'une solution concentrée d'ammoniaque. On élimine l'excès de naphtol par la soude et purifie par distillation dans le vide. La β naphtylamine cristallise en feuillets fondant à 112° et bouillant à 294°.

DÉRIVÉS SULFONÉS DES AMINES

Les acides amido sulfoniques peuvent s'obtenir par plusieurs procédés généraux :

1° Par la réduction des acides nitrosulfoniques ;

2° Par la sulfonation des amines ;

3° En chauffant les acides naphtolsulfoniques avec de l'ammoniaque.

Dans certains cas, il est possible de provoquer à

(1) Reverdin et Nœlting 1. *Sur la constitution de la naphtaline*, 1888, p. 35.

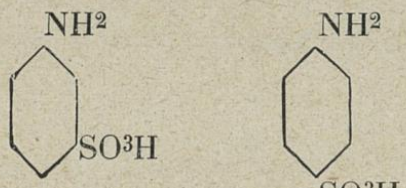
(2) *Patentanmeldung*, C. 14844 (1906).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la fois la réduction et la sulfonation, en traitant un dérivé nitré par un sulfite neutre (1).

Dérivés de l'aniline

Les deux plus importants sont les acides méta et para-amidobenzène-sulfoniques ou acides *métanilique* (I) et acide *sulfanilique* (II).



(I) (II)

Le premier se prépare en réduisant l'acide métanitrobenzène sulfonique. L'acide sulfanilique s'obtient en sulfonant l'aniline à 190° ou mieux en chauffant pendant quelques heures le sulfate d'aniline à 200-205°. Ce dernier procédé est industriel.

Dérivés des naphtylamines

Dérivés de l'α naphtylamine

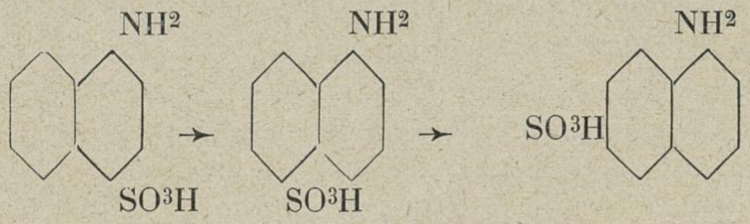
Tous les 7 acides α naphtylamine monosulfoniques isomères prévus par la théorie sont connus.

La sulfonation de l'α naphtylamine a été étudiée par Erdmann (2), il a trouvé qu'en traitant l'α naphtylamine par 5 p. d'acide sulfurique ordinaire vers

(1) PIRIA. *Liebig's Annalen* (1851).
(2) ERDMANN 1. *Liebig's Annalen* (1893).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

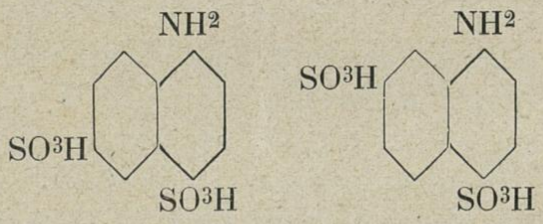
130°, elle fournit presque exclusivement l'acide 1.4 ou *acide naphtionique* lorsque la réaction est de courte durée. Si au contraire l'action de l'acide sulfurique se prolonge, l'acide 1.4 disparaît et fait place successivement aux isomères 1.5 et 1.6.



Acide naphtionique (1.4)

Il se forme quand on sulfone l'α naphtylamine, mais on le fabrique industriellement en chauffant le sulfate acide d'α naphtylamine pendant 8 heures à 170-180° (1). Il est bon d'ajouter au sulfate une certaine quantité d'acide oxalique.

L'acide naphtionique, sulfoné au moyen de 3 1/2 p. d'acide sulfurique fumant à 25 0/0 de SO^3 vers 30°C. fournit un mélange de deux acides naphtylamine disulfoniques 4.7 et 4.6.



Ces acides sont désignés sous le nom d'*acides de Dahl* (2).

(1) Neville et Winther. *Berichte* (1880).
(2) *D.R.P.*, 41957.

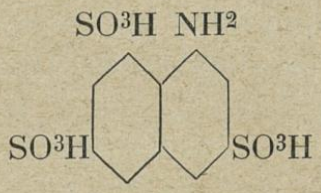
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Acides naphtylamine 1.6 et 1.7 sulfoniques

Ces acides se préparent par la réduction des acides nitro-sulfoniques correspondants. Généralement on soumet à la réduction le mélange des deux acides qui se forment simultanément dans la nitration de l'acide naphtaline β sulfonique (v. page 65). Ces acides naphtylamine sulfoniques. 1.6 et 1.7 sont désignés sous le nom d'*acides de Clève* (1).

Acides trisulfoniques

Parmi les acides α naphtylamine trisulfoniques le plus important est l'acide 1.3.6.8.



qui résulte de la réduction de l'acide nitronaphtaline trisulfonique correspondant (2).

Dérivés de la β naphtylamine

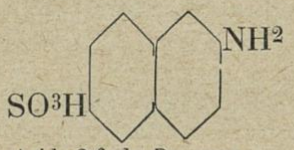
Quand on sulfone la β naphtylamine avec 3 fois son poids d'acide sulfurique ordinaire à une température voisine de 100° il se forme un mélange de 4 acides monosulfoniques. Ici encore, le groupe sulfonique se place toujours dans le noyau qui ne renferme pas le groupement NH^2. Les acides 2.8 et 2.5 constituent les produits principaux et les acides 2.6 et

(1) Clève 2. *Berichte* (1887).
(2) Koch. *D.R.P.*, 56058.

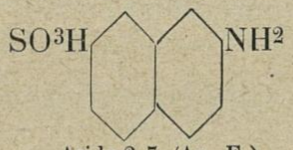
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2.7 ne se forment qu'en petites quantités ; leurs proportions relatives variant avec les conditions expérimentales (1).

La sulfonation au moyen d'acide sulfurique ordinaire vers 15-20° fournit presque exclusivement l'acide 2.5 tandis qu'en chauffant le sulfate de β naphtylamine vers 200-210° on obtient surtout l'acide 2.6. Cet acide, encore appelé *acide de Brœnner*, se prépare à l'état pur en chauffant l'acide β naphtolsulfonique de Schaeffer avec de l'ammoniaque sous pression (2).



Acide 2.6 de Brœnner.



Acide 2.7. (Ac. F.).

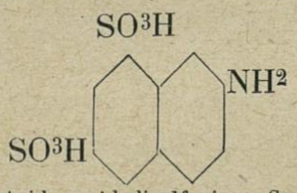
Dans les mêmes conditions l'acide β naphtolsulfonique 2.7 (acide F) fournit l'acide β naphtylaminesulfonique (3).

Acides β naphtylaminedisulfoniques

Les plus importants sont les acides β naphtylamine 3.6 et 6.8 disulfoniques appelés respectivement acides amidodisulfoniques R et G.



Acide amidodisulfonique R.



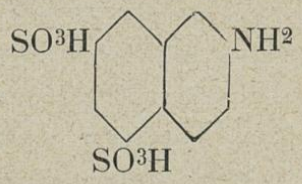
Acide amidodisulfonique G.

(1) Green 1. *Berichte* (1889). Dahl. *D.R.P.*, 29084, 32.276.
(2) Liebmann. *Moniteur Scientifique* (1885).
(3) Cassella et Cie. *D.R.P.*, 43740.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On les prépare en chauffant les acides β naphtol-disulfoniques correspondants avec de l'ammoniaque sous pression.

L'acide β *naphtylamine 5.7 disulfonique* s'obtient par



la sulfonation de l'acide naphtylaminesulfonique 2.5.

DÉRIVÉS HYDROXYLÉS DES AMINES

Les dérivés à la fois amidés et hydroxylés constituent les *amidophénols* et les *amidonaphtols* ; on les obtient par les procédés suivants :

1° En réduisant les dérivés nitrés des phénols ou des naphtols ;
2° En soumettant les acides amidosulfoniques à la fusion alcaline ;
3° En chauffant un di ou un polyphénol avec de l'ammoniaque sous pression ;
4° En réduisant les azoïques dérivés des phénols ou des naphtols.

Dérivés de la benzine

Amidophénols. — Existent au nombre de trois isomères, ortho, méta et para : on les prépare par l'un des trois procédés généraux décrits ci-dessus.

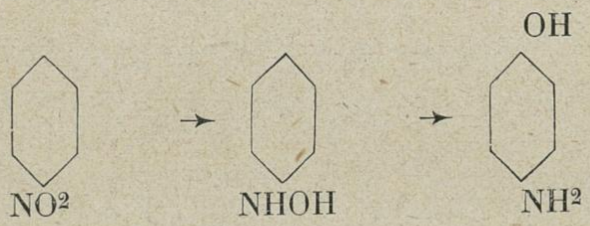
Orthoamidophénol. — S'obtient par la réduction du

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

nitrophénol correspondant au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. Il fond à 170°.

Métaamidophénol. — Peut se préparer par la fusion alcaline de l'acide métanilique (1), par la réduction du métanitrophénol ou encore en chauffant la résorcine avec du chlorhydrate d'ammoniaque à 200° en autoclave pendant 12 heures (2). Il fond à 120°.

Paraamidophénol. — Par la réduction du paranitrophénol au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. Un autre mode de préparation a été indiqué par R. Vidal, il consiste à réduire la nitrobenzine en milieu sulfurique par du zinc en poudre. Il se forme d'abord la phénylhydroxylamine qui se transpose sous l'influence de l'acide en p. amidophénol.



Enfin, on peut encore réduire le p. azophénol (3). Il fond à 184°.

DÉRIVÉS HYDROXYLÉS ET SULFONÉS DES AMINES

Ces acides renferment à la fois un groupe amidé un groupe hydroxylé et un ou plusieurs groupements sulfoniques. On les prépare :

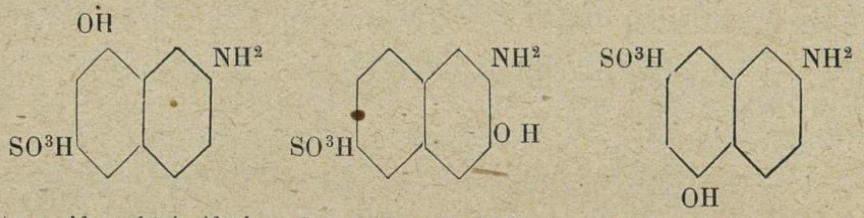
(1) *D.R.P.*, 44792.
(2) *D.R.P.*, 49060.
(3) *D.R.P.*, 82426.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1°) Par la fusion alcaline des acides di ou polysulfoniques des amines ;
2°) Par la réduction des azoïques dérivés des acides naphtolsulfoniques.

Les composés se rattachant à la naphtaline sont ceux qui présentent le plus d'intérêt, ce sont les :

Acides amidonaphtolsulfoniques. — Parmi les acides monosulfoniques, les acides 2. 8. 6., 2. 3. 6. et 2. 5. 7, sont les plus importants.



Ac. amidonaphtolsulfonique G. amidonaphtolsulfonique R. Ac. 2. 5. 7.

On prépare les deux premiers en fondant avec la soude les acides β naphtylaminedisulfoniques G et R. Le troisième s'obtient en soumettant l'acide β naphtylaminedisulfonique 2. 5. 7. à la fusion alcaline : on le désigne sous le nom d'acide J.

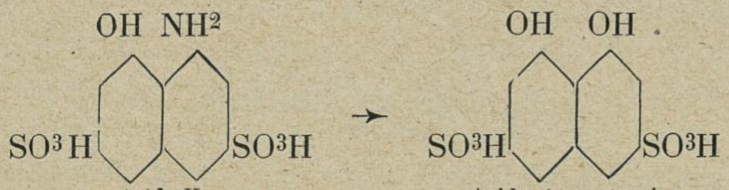
Parmi les acides *amidonaphtoldisulfoniques*, c'est l'acide 1. 8. 3. 6 ou acide H qui est le plus fréquemment utilisé. On le prépare en chauffant l'acide α naphtylamine 3. 6, 8 trisulfonique ou son anhydride interne l'acide naphtosultame disulfonique avec de la soude à 180° (1).

L'acide H chauffé avec la soude caustique subit lui-

(1) *D. R. P.*, 69722, 80668.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

même une transformation : son groupe amidé se trouve remplacé par un groupement hydroxyle et on obtient l'acide dioxynaphtaline disulfonique 1.8.3.6. ou *acide chromotropique*.



Acide H. Acide chromotropique

Cet acide dioxynaphtalinedisulfonique 1. 8. 3. 6. s'obtient également quand on chauffe avec la soude caustique les acides α naphtol ou α naphtylamine trisulfoniques 1. 8. 3. 6 (1).

DÉRIVÉS NITRÉS DES AMINES

Les nitroamines peuvent se préparer par deux procédés :

1° Par la réduction partielle des dérivés dinitrés.

2° Par la nitration des amines.

C'est cette seconde méthode qui est la plus généralement employée mais pour éviter que l'acide nitrique ne réagisse sur le groupe amidé de l'amine celui-ci doit être protégé. Pour cela on transforme l'amine en dérivés acidylés (2) ; la nitration peut alors s'effectuer

(1) *D. R. P.*, 67563, 68721, 69190, 75153.

(2) On appelle ainsi les produits résultant de la combinaison d'une amine avec un acide organique, formés avec élimination d'une molécule d'eau. Ainsi l'aniline et l'acide acétique donnent de l'*acétanilide*.

$$C^6H^5NH^2 + CH^3COOH = H^2O + C^6H^5NH(COCH^3)$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

comme à l'ordinaire et on obtient le dérivé nitré de l'acidylamine. Ce produit est facilement transformé en l'amine nitrée en le chauffant avec des alcalis ou des acides étendus qui éliminent le groupement acilé (saponification).

Dérivés de l'aniline

Il existe 3 nitranilines dont les deux plus importantes sont la méta et la paranitraniline.

Ortho nitraniline. — Se forme en même temps que la paranitraniline, elle fond à 71° 5.

Métanitraniline — Se prépare par la réduction partielle du dinitrobenzène. Cette réduction peut être effectuée par le fer et l'acide acétique (1), par le sulfhydrate d'ammoniaque (2), l'étain et l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique (3).

La métanitraniline fond à 114° et bout à 285°.

Paranitraniline. — $NO^2C^6H^4NH^2$. S'obtient en nitrant par le mélange sulfonitrique le dérivé acétylé de l'aniline (acétanilide). L'acétanilide finement pulvérisée est dissoute dans l'acide sulfurique concentré dans un appareil en fonte muni d'un agitateur ; on introduit lentement le mélange sulfonitrique en maintenant la température à 40-50°. Quand la nitration est terminée, on verse dans l'eau qui précipite la nitroacétanilide. Celle-ci est alors essorée et chauffée avec de la soude pour éliminer le groupement acétyle : la

(1) A. Wülfing. *D. R. P.*, 67018.
(2) Muspratt et Hofmann. *Liebig's Annalen* (1846).
(3) Anschütz et Heusler, *Berichte* (1886).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

paranitraniline se précipe par refroidissement tandis que l'orthonitraniline formée reste en solution. Il se forme dans ces conditions environ 60 0/0 par le dérivé para et 25 0/0 d'ortho (1).

La paranitraniline s'obtient encore en nitrant la benzylidène-aniline (2), ou en chauffant le p. nitrochlorobenzène avec de l'ammoniaque sous pression. La paranitraniline cristallise en aiguilles jaunes fondant à 147°.

Son principal emploi réside dans la production du rouge de paranitraniline sur tissus de coton (voir p. 137).

§ V. — ALCOYLATION

C'est l'opération par laquelle on remplace par un radical alcoolique l'atome d'hydrogène de la fonction acide des phénols ou des acides organiques, ou les atomes d'hydrogène du groupement amidé des amines.

L'alcoylation des phénols et des acides est quelquefois désignée sous le nom d'*éthérification* ; il convient cependant de réserver plutôt ce nom lorsqu'il s'agit des acides.

I. — Alcoylation des phénols

Pour alcoyler un phénol on le transforme en sel alcalin et on fait réagir sur celui-ci certains éthers de l'alcool dont on veut introduire le radical. Parmi ces éthers, se trouvent les *éthers simples* qui sont les dérivés halogénés des carbures saturés $C^nH^{2n+1}X$,

(1) Noelting 2 et Collin, *Berichte* (1884).
(2) Farbenfabriken Bayer, *D. R. P.*, 72173.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans lesquels X désigne le chlore, le brome ou l'iode ; certains éthers composés s'emploient également, par exemple on a trouvé dans le sulfate neutre de méthyle un agent d'alcoylation très commode. En effet, son point d'ébullition est suffisamment élevé (187°) pour que les réactions puissent se faire dans des appareils ouverts à la pression atmosphérique ; l'emploi des éthers halogénés, qui ont des points d'ébullition très bas, nécessite des appareils hermétiquement clos (autoclaves) dans lesquels la pression est quelquefois très élevée. Comme autres agents d'alcoylation on doit citer les éthers nitriques des alcools.

Dans le cas des éthers simples des alcools, la réaction s'exprime par l'équation générale :

$$C^6H^5ONa + C^nH^{2n+1}X = NaX + C^6H^5OC^nH^{2n+1}$$

dans laquelle X peut être du chlore, du brome, de l'iode, le groupe nitré, etc.

Si l'on utilise le sulfate de méthyle on a :

$$C^6H^5ONa + SO^2 < \begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix} = SO^2 < \begin{matrix} OCH^3 \\ ONa \end{matrix} + C^6H^5OCH^3$$

Le phénol est transformé en sel de sodium par les alcoolates alcalins en milieu alcoolique, on y ajoute un léger excès d'alcoylhalogène et on chauffe en vase clos. Quand on opère avec le sulfate de méthyle, on dissout le phénol dans un alcali caustique, on ajoute le sulfate et on agite. On reprend par de l'eau qui dissout les sels minéraux, on agite le produit avec la soude caustique qui dissout le phénol en excès et laisse son dérivé alcoylé insoluble. Celui-ci est alors purifié par distillation ou par cristallisation.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

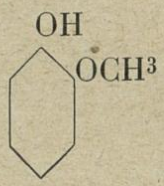
Dérivés du phénol

Anisol $C^6H^5OCH^3$. C'est un liquide incolore, bouillant à 152°.

Phénétol $C^6H^5OC^2H^5$. Liquide incolore, bouillant à 172°.

Dérivés des diphénols

Le plus important est le *gayacol* ou éther monométhylique de la pyrocatéchine.



On l'extrait de la créosote. Il cristallise en gros prismes fondant à 32° et sert en médecine comme base des médicaments antituberculeux.

II. — Alcoylation des amines

Dans une amine, on peut remplacer successivement un ou deux atomes d'hydrogène du groupe amidé par les radicaux alcooliques. Ainsi l'aniline peut donner successivement les monoalcoylanilines et les diacoylanilines :

$$C^6H^5NH^2 \rightarrow C^6H^5NHR \rightarrow C^6H^5N \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

On a donné le nom d'amines *primaires* à celles qui renferment le groupement NH^2.

Si dans ce groupement NH^2, on remplace un seul

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

atome d'hydrogène par un radical alcoolique, on obtient une *amine secondaire* ; si on remplace les deux, on obtient une *amine tertiaire*.

Ces dénominations subsistent quand on remplace dans une amine primaire les atomes d'hydrogène caractéristiques par des radicaux autres que des alcoyles ; les méthodes de préparation seules, sont différentes.

L'alcoylation des amines primaires en vue de la préparation d'amines secondaires est presque toujours accompagnée de la formation d'amine tertiaire. La séparation des deux bases ne peut pas, en général, se faire par la distillation fractionnée, la différence entre les points d'ébullition n'étant pas suffisante. Il arrive souvent que les sels des amines secondaires cristallisent plus facilement que ceux des amines tertiaires.

Les agents d'alcoylation utilisés industriellement sont les éthers chlorhydriques des alcools méthylique ou éthylique ; on les produit au moment même de la réaction en chauffant l'amine avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique sous pression dans des autoclaves ; on peut également employer le sulfate de méthyle.

Amines secondaires

Monométhylaniline $C^6H^5.NH.CH^3$. — On la prépare industriellement en chauffant pendant 2 à 3 heures, en autoclave à 180°, 55 p. de chlorhydrate d'aniline avec 16 p. d'alcool méthylique : la pression monte jusqu'à 25 atmosphères puis diminue. On sature par de la chaux et entraîne la base par de la vapeur d'eau ;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

le produit renferme environ 90 0/0 de monométhylaniline et 6 à 7 0/0 de diméthylaniline.

La monométhylaniline pure bout à 192°.

Monoéthylaniline $C^6H^5NHC^2H^5$. — Se prépare en chauffant 95 p. de chlorhydrate d'aniline avec 28 p. d'alcool à 180° dans un autoclave émaillé. Le chlorhydrate de monoéthylaniline cristallise.

Liquide incolore, bouillant à 204°.

Benzylaniline $C^6H^5NHCH^2C^6H^5$. — Se prépare en traitant l'aniline par le chlorure de benzyle. La benzylaniline est solide, fond à 33° et bout à 310°.

Diphénylamine $C^6H^5.NH.C^6H^5$. — La diphénylamine s'obtient industriellement par le procédé de De Laire, Girard et Chapoteaut qui consiste à chauffer à l'autoclave à 220-230°, de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline :

$$C^6H^5NH^2 + C^6H^5NH^2HCl = NH^3HCl + (C^6H^5)^2NH$$

On verse dans l'eau, ajoute HCl, qui dissout l'aniline et laisse la diphénylamine qui cristallise. Rendement, 60-70 0/0. Cristaux incolores, fondant à 54° et bouillant à 310°.

Amines tertiaires

Diméthylaniline $C^6H^5N(CH^3)^2$

Préparation industrielle. — Primitivement on préparait la diméthylaniline en chauffant du chlorhydrate d'aniline (ou de l'aniline et de l'acide chlorhydrique) avec de l'alcool méthylique vers 230-235°. Maintenant on a remplacé l'acide chlorhydrique par de l'acide

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sulfurique, ce qui permet de remplacer le chlorhydrate d'aniline cristallisé par l'aniline dont le prix est moindre, et ce qui a également l'avantage de préserver le couvercle de l'autoclave d'une attaque par l'acide volatil. L'intérieur de l'autoclave peut être émaillé ou non.

Voici, d'après J. Walter (1), comment on opère. On charge l'autoclave avec 80 kgr. d'aniline, 78 kgr. d'alcool et 8 kgr. d'acide sulfurique à 66° Bé et on chauffe 230-235° ; la pression monte à 28-32 atmosphères qu'on maintient pendant 3 heures et on laisse refroidir. En ouvrant un robinet on laisse échapper les gaz qui se condensent en passant dans un serpentin et fournissent de l'alcool. Le produit est alors transvasé par de l'air comprimé dans un appareil à distiller, on sature par de la soude et entraîne les bases par un courant de vapeur d'eau. On purifie la diméthylaniline par une rectification. Rendement : 92 0/0 de la théorie.

La diméthylaniline est un liquide incolore, bouillant à 198°.

Remarque. — La diméthylaniline commerciale renferme souvent de la monométhylaniline et de l'aniline inaltérée. La présence de cette dernière se reconnaît au moyen d'acide sulfurique étendu qui dissout les bases alcoylées mais donne un précipité de sulfate d'aniline insoluble. On reconnaît la monométhylaniline en mélangeant le produit avec de l'anhydride acétique qui produit une élévation de température, tandis qu'avec la diméthylaniline pure, il se produit au contraire un refroidissement dû à la dissolution.

(1) Walter, *Chem. Zeitg.* (1910).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On peut encore rechercher et doser la monométhylaniline en traitant le produit successivement par l'acide nitreux en présence d'acide chlorhydrique puis par l'éther. Le dérivé nitrosé de la monométhylaniline se dissout seul.

Méthylbenzylaniline. — Se prépare par l'action du chlorure de benzyle sur la monométhylaniline. Liquide bouillant à 310°.

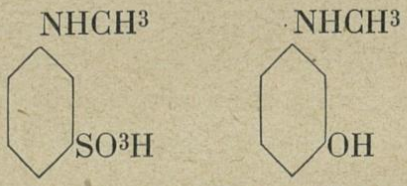
Éthylbenzylaniline. — Bout à 285° sous 710 m/m.

Dérivés alcoylés des amidophénols

Les seuls importants dans l'industrie des matières colorantes sont ceux qui dérivent du métaamidophénol. On les obtient en soumettant à la fusion alcaline les acides métasulfoniques des mono et dialcoylanilines.

Monométhylmétaamidophénol $C^6H^4 < {OH \atop NH.CH^3}$. —

Les propriétés et la préparation de ce composé sont indiquées dans un brevet de la Badische Anilin und Sodafabrik. (1) On fond avec la soude l'acide monométhylmétanilique.



Cet acide sulfonique s'obtient indifféremment en sulfonant la monométhylaniline ou en méthylant l'acide métanilique.

(1) *D.R.P.* 48151.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On prépare de la même manière le *monoéthylméta-amidophénol*; il cristallise et fond à 62°.

Diméthylméta-amidophénol $C^6H^4 < {OH \atop N(CH^3)^2}$. — Il se prépare par plusieurs procédés : en fondant avec les alcalis l'acide diméthylaniline sulfonique (1), ou encore en chauffant à l'autoclave de la résorcine avec de la diméthylamine (2).

Le diméthylmétaamidophénol forme de petits cristaux fondant à 87°.

Diéthylmétaamidophénol $C^6H^4 < {OH \atop N(C^2H^5)^2}$. — S'obtient comme le précédent.

(1) *D.R.P.* 44792.
(2) *D.R.P.* 49060.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

DEUXIÈME PARTIE

LES MATIÈRES COLORANTES

Généralités. — On démontre par l'expérience classique du prisme de Newton que la lumière blanche du soleil ou d'une source lumineuse artificielle (lampes à pétrole, à gaz, à incandescence, à arc) est formée par la superposition de rayons colorés que leur inégale réfraction permet de séparer lors de leur passage au travers du prisme. L'image colorée fournie de cette manière par un faisceau de lumière blanche a reçu le nom de *spectre* ; on peut y distinguer 7 nuances différentes qui sont : le violet, le bleu, l'indigo, le jaune, l'orangé et le rouge, et qu'on appelle *couleurs fondamentales*, car en les mélangeant en proportions convenables on peut constituer toute la diversité des nuances que présentent les objets qui nous entourent.

On dit qu'un corps est *transparent* quand la lumière peut le traverser sans subir un affaiblissement notable dans son intensité ; au contraire, on dit qu'un corps est *opaque* quand il s'oppose au passage de la lumière. On

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

exprime l'état intermédiaire entre ces deux extrêmes en disant qu'un corps est *translucide*. Dans la nature, la plupart des corps sont opaques, et lorsqu'ils sont éclairés par la lumière solaire celle-ci rebondit en quelque sorte sur leur surface et se trouve rejetée vers l'espace : on dit que la lumière est *réfléchie*. La réflexion dépend de l'état des surfaces, elle est d'autant meilleure que la surface est plus polie.

Lorsque la lumière est réfléchie par un corps, il peut se présenter plusieurs cas :

1° L'objet réfléchit la lumière solaire sans altérer les proportions des diverses couleurs du spectre ; l'objet apparaît à notre œil comme étant *blanc*;

2° L'objet éclairé absorbe entièrement toute la lumière qu'il reçoit ; nous disons qu'il est *noir* ;

3° L'objet éclairé ne réfléchit qu'une partie des rayons colorés qui constituent la lumière blanche et absorbe l'autre partie. L'objet nous paraît *coloré*.

Newton appelle *couleur complémentaire* d'une autre celle qu'il faut lui ajouter pour que leur superposition produise la sensation du blanc. Les corps colorés se rencontrent aussi bien parmi les éléments chimiques que parmi leurs combinaisons ; ainsi l'iode, le soufre, le brome, le phosphore, etc., sont colorés quoique de nature élémentaire ; certains métaux fournissent des sels diversement colorés, tels sont : le fer, le chrome, le cuivre, le nickel ; d'autres au contraire donnent des sels pour la plupart incolores.

Les composés de la chimie dite organique, c'est à dire ceux qui résultent de la combinaison du carbone avec l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre sont en

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

majorité des corps incolores ou blancs. Il est donc d'autant plus curieux d'en trouver parmi eux un certain nombre qui sont doués d'une coloration extrêmement intense et brillante. Par l'étude minutieuse de ces phénomènes de coloration on a pu reconnaître qu'entre un composé organique incolore et un composé fortement coloré qui en dérive, l'analyse ne décèle souvent qu'une très faible différence dans la composition centésimale. Bien plus, on connaît des exemples de corps colorés ayant exactement la même composition que d'autres qui cependant sont parfaitement incolores. Il est donc légitime de considérer que la cause de ces différences profondes réside surtout dans la manière dont les atomes se trouvent liés les uns avec les autres ; en un mot, la coloration dépend de la structure de l'édifice moléculaire.

Pour employer la comparaison classique, on peut dire que s'il est possible de construire avec un nombre de briques donné des édifices d'aspects très divers, de même on peut combiner entre eux les atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène, etc., de façon à obtenir un nombre presque illimité de composés dont les propriétés seront très différentes. Certains seront incolores, d'autres seront colorés suivant l'arrangement intime des atomes. On est arrivé à représenter schématiquement ces arrangements par des formules dites de *constitution* qui ont permis entre autre, de mettre en relief une certaine relation entre la coloration d'une substance organique et les liaisons des atomes qui la constituent. En examinant les formules de constitution des corps colorés on remarque la présence constante de certains groupements atomiques

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

auxquels on a songé par suite à attribuer la cause même de la coloration.

En 1876, O. N. Witt (1) a essayé de donner une théorie générale de ces phénomènes et a proposé de désigner ces groupements spéciaux sous le nom de *groupements chromophores*. Pour qu'un groupement chromophore puisse exercer toute son action il faut qu'il se trouve dans une substance organique riche en atomes de carbone, c'est pour cette raison que les corps colorés se rencontrent davantage parmi les dérivés des carbures du type de la benzine, de la naphtaline, de l'anthracène, qu'on désigne sous le nom de carbures aromatiques.

Si par un procédé quelconque on arrive à introduire un groupe chromophore dans la molécule d'un composé aromatique, on obtient un corps plus ou moins coloré que Witt appelle une *molécule chromogène*.

Ainsi l'azobenzène, l'anthraquinone, la quinone sont des chromogènes, ils sont colorés par suite de la présence des groupements chromophores.

$$N=N,\ CO,\ \text{etc.}$$

$$C^6H^5-N=N-C^6H^5, \qquad C^6H^4\begin{<}CO\\CO\end{>}C^6H^4$$

Les molécules chromogènes fournissent des corps incolores lorsqu'on les réduit. Prenons par exemple l'azobenzène et la quinone : ils fixent deux atomes d'hydrogène en se décolorant :

(1) Witt 3, *Berichte* (1876).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

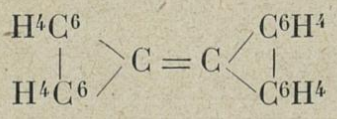
$$\underset{\text{coloré}}{C^6H^5-N=N-C^6H^5} + H^2 = \underset{\text{incolore}}{C^6H^5-NH-NH-C^6H^5}$$

$$\underset{\text{quinone colorée}}{C^6H^4O^2} + H^2 = \underset{\text{hydroquinone incolore}}{C^6H^6O^2}$$

Ces transformations sont réversibles car l'hydrazobenzène et l'hydroquinone regénèrent par oxydation les corps colorés dont ils proviennent. Dans la majorité des cas on peut ainsi passer du corps coloré au corps incolore et inversement ; de tels produits de réduction ont reçu le nom de *leucodérivés*. Quelquefois, au contraire la réduction détruit complètement les corps colorés et les produits incolores qui en résultent sont incapables de régénérer le composé primitif par l'oxydation ; ces produits de réduction ne constituent plus des leucodérivés.

La disparition de la coloration par le simple fait de la fixation d'hydrogène sur le chromophore montre que les affinités réciproques des atomes qui le constituent ne sont pas entièrement saturées, ces affinités existent à l'état latent. Dans le langage chimique on exprime ce fait en disant que les groupements chromophores sont des groupements *non saturés*, et dans nos formules on indique les valences latentes par un double ou un triple tiret qu'on appelle *double* ou *triple liaison*.

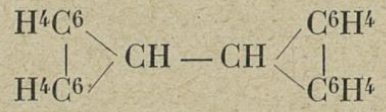
On connaît des hydrocarbures non saturés qui sont colorés, tels sont le dibiphénylène-éthène :



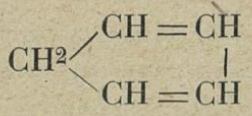
qui présente une coloration rouge. Par la réduction

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

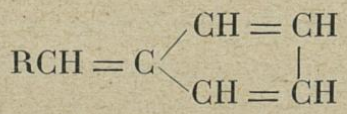
il fixe deux atomes d'hydrogène et devient un carbure saturé :



qui est incolore. Le cyclopentadiène se combine aux

 aldéhydes pour donner

des composés fortement colorés : les *fulgides*.

 dont la substance

mère a reçu le nom de *fulvène* ; il en est de même d'une foule d'autres composés. Mais d'une manière générale, pour obtenir des corps très colorés il faudra s'adresser de préférence à des composés renfermant outre du carbone et de l'hydrogène, d'autres éléments tels que l'oxygène, le soufre, l'azote.

Notions de teinture. — Nous venons de voir quelles semblent être les conditions pour qu'un corps organique soit coloré. Un corps étant coloré, il ne s'en suit pas forcément qu'il constitue une *matière colorante*. On appelle ainsi toute substance colorée susceptible de pouvoir être fixée sur les fibres textiles d'une façon plus ou moins permanente par les procédés de la teinture ou de l'impression. La façon la plus simple de teindre une fibre consiste à la plonger dans une solution étendue de la matière colorante

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

à $\frac{1}{1000}$ ou $\frac{1}{5000}$ par exemple additionnée d'acide ou de sels appropriés et de chauffer au voisinage de l'ébullition. Dans certains cas la matière colorante se précipite sur la fibre et la colore uniformément ; si la coloration ne disparaît pas par des lavages à l'eau, on dit que la fibre est teinte. Les teintures sont plus ou moins solides suivant la nature du colorant et son affinité pour la fibre considérée. Cette affinité est essentiellement variable d'une matière colorante à l'autre et de plus un même colorant possède souvent des affinités très différentes pour les diverses fibres textiles. Tandis que la plupart des matières colorantes solubles teignent les fibres animales (laine et soie) dans des conditions convenables, il n'en existe qu'un nombre relativement restreint qui teignent avec la même facilité les fibres végétales (coton, lin, jute, etc.). Lorsque l'affinité d'une matière colorante pour une fibre donnée est insuffisante pour fournir des teintures solides on procède par un artifice : on a recours au *mordançage*. Le mordançage consiste à fixer préalablement sur la fibre une substance appelée *mordant* pouvant former avec la matière colorante du bain lors de la teinture une combinaison insoluble et colorée, appelée *laque* qui par suite reste adhérente à la fibre. L'insolubilité de ces laques leur confère une grande stabilité vis à vis des divers agents physiques et chimiques, aussi les teintures obtenues avec l'aide des mordants sont-elles très solides. C'est à elles qu'on s'adresse lorsqu'il s'agit d'obtenir des teintures résistantes. Les colo-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

rants naturels, campèche, garance, cochenille, dont l'usage remonte très loin dans l'histoire de la civilisation sont précisément des colorants à mordants.

Les mordants peuvent être divisés en *mordants métalliques* et en *mordants organiques*. Les premiers sont constitués par les oxydes de certains métaux dont les plus importants, par suite de leur usage fréquent, sont l'oxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de chrome. Ce sont les mordants *usuels* ; au contraire les oxydes de zirconium, de lanthane, de glucinium, de titane, etc., constituent les mordants *spéciaux* étudiés par MM. A. Scheurer et Brylinski. Une même matière colorante donne avec les divers mordants des laques dont la coloration est très différente : ainsi la garance donne sur alumine une laque rouge, sur chrome une laque grenat et sur fer une laque violette. D'où le nom de *colorants polygénétiques* qu'on donne quelquefois aux colorants à mordants métalliques.

Les mordants organiques comprennent les diverses variétés de tannins et aussi les mordants gras (huile pour rouge turc) dont le rôle dans la fixation des colorants n'est pas encore très bien établi. Le principal mordant organique est le tannin, il est utilisé pour la teinture des fibres végétales. Le tannin possède en effet la propriété de former des laques avec un grand nombre de matières colorantes qui par elles-mêmes n'ont aucune affinité pour les fibres végétales. Il suffit donc de mordancer la fibre avec du tannin et de la teindre ensuite pour provoquer le dépôt uniforme de la laque colorée.

Si on laisse en contact les fibres végétales avec une solution aqueuse de tannin pendant un temps suffi-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sant, les cellules végétales s'imprègnent de tannin ; en les plongeant ensuite dans le bain renfermant la matière colorante, celle-ci pénétrant à son tour à travers les membranes cellulaires, formera dans l'intérieur de la fibre une laque insoluble ; la fibre sera teinte. Les laques ainsi obtenues ne présentent qu'une insolubilité relative ; on obtient au contraire des laques colorées plus résistantes en combinant à la fois le tannin à la matière colorante et à l'oxyde d'antimoine. Pour cela, on fait passer successivement la fibre dans un bain de tannin puis d'émétique, après un lavage, il reste sur la fibre du tannate d'antimoine qui servira de mordant.

On peut donc diviser les matières colorantes solubles en deux groupes ; celles qui teignent les fibres textiles sans l'addition de mordants, ce sont les colorants *substantifs* et celles qui nécessitent l'emploi de mordants, ce sont les colorants *adjectifs*. On a réservé plus spécialement le nom de *colorants directs ou substantifs* aux matières colorantes qui teignent le coton et les fibres végétales sans l'intervention d'un mordant. Tandis que la teinture des fibres préalablement mordancées est incontestablement due à un phénomène chimique, à une combinaison, la teinture de ces mêmes fibres, avec les colorants substantifs est un phénomène beaucoup plus complexe. Ici, les actions physiques ; l'adhérence, la capillarité, l'absorption et l'électrisation de contact, viennent s'ajouter et se superposer aux phénomènes chimiques de combinaison du colorant avec la substance de la fibre.

Quant aux matières colorantes insolubles, leur emploi nécessite des procédés spéciaux qui seront

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

décrits à propos de leur étude (indigo, colorants sulfurés, noir d'aniline).

Conditions pour qu'un corps coloré devienne une matière colorante. — En étudiant les diverses matières colorantes solubles dans l'eau, on constate qu'elles sont toutes de nature saline ; les unes sont constituées par la combinaison de bases organiques avec des acides minéraux (ou quelquefois organiques) les autres résultent de la combinaison d'acides organiques colorés combinés à des bases minérales. Les premières sont dites *matières colorantes basiques*, les secondes sont les *matières colorantes acides*. C'est un fait constant qu'on rencontre chez toutes les matières colorantes l'une ou l'autre de ces deux fonctions plus ou moins prononcée, et comme règle générale on peut dire que les propriétés tinctoriales d'une matière colorante seront d'autant meilleures que la fonction acide ou la fonction basique sera plus nettement manifestée. Au contraire un composé neutre, dans lequel ces deux tendances se contrebalancent est un colorant de qualité inférieure.

Si, à une molécule colorée, c'est à dire chromogène, on communique une fonction acide ou basique en y introduisant des groupements appropriés, on doit s'attendre à obtenir une matière colorante. C'est en effet ce qui arrive et Witt a donné à de tels groupements le nom d'*auxochromes*. En résumé : *l'introduction d'un chromophore dans une molécule organique fournit un composé coloré : un chromogène et celui-ci deviendra une matière colorante si on introduit en certains endroits de sa molécule des auxochromes convenablement choisis.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les groupements auxochromes sont des groupes salifiables, comme OH, SO^3H, COOH, qui sont acides, NH^2, NHR, NR^2, qui sont basiques. Parmi ces auxochromes les groupes COOH et SO^3H, introduits dans une molécule chromogène lui communiquent des propriétés tinctoriales sans modifier sa nuance ; au contraire la présence du groupement acide OH, ou des groupements basiques NH^2 NR^2 exercent une action très nette à la fois sur les propriétés tinctoriales et sur la nuance du produit.

Il est à remarquer, d'après ce qui précède, qu'il ne semble pas impossible que les fibres textiles présentent aussi une certaine affinité pour des substances organiques dénuées de coloration. Autrement dit on peut concevoir également la fixation de corps incolores sur les fibres par suite d'une teinture *incolore*. En effet, le coton et les fibres végétales possèdent une affinité assez prononcée pour le tannin et pour le β naphtol, dissous dans la soude ; la laine, plongée dans une solution étendue et chaude d'acide chromotropique l'absorbe comme elle le ferait d'une matière colorante.

Les divers groupements chromophores

Les groupements chromophores sont très nombreux et exercent une action plus ou moins intense. Ils sont presque tous des groupements non saturés et par suite polyvalents : le groupe nitré NO^2 seul est monovalent et la réduction le détruit entièrement sans donner de leucodérivé.

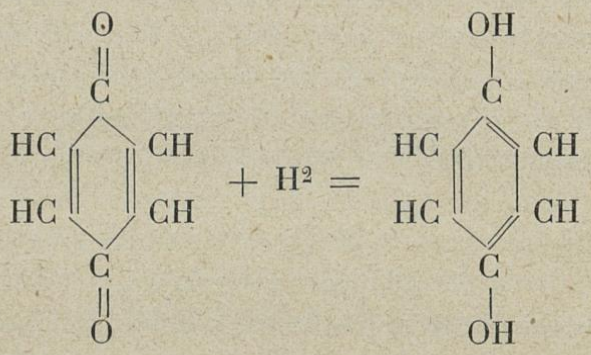
Un des groupements chromophores qui se rencontre le plus fréquemment est le groupement carbonyle CO

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tel qu'il existe dans la quinone. La quinone $C^6H^4O^2$ est un composé coloré en jaune, la réduction la transforme en hydroquinone $C^6H^6O^2$ incolore et cette transformation est reversible, c'est à dire que l'hydroquinone est sensible à l'oxygène qui régénère la quinone :

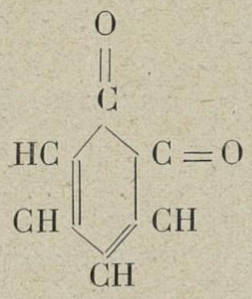
$$C^6H^4O^2 \underset{O}{\overset{H^2}{\rightleftharpoons}} C^6H^6O^2$$

On admet que ces transformations sont accompagnées d'un changement dans la liaison des atomes, ce qu'on exprime ainsi :

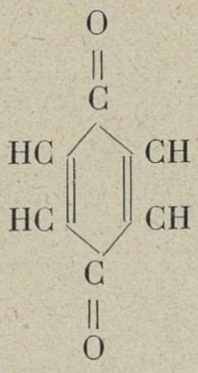


L'hydroquinone devient ainsi le leucodérivé de la quinone. On a essayé de ramener le phénomène de la réduction des matières colorantes en leurs leucodérivés incolores et celui de la régénération des colorants par l'oxydation de ces leuco dérivés, à un processus analogue à celui de l'exemple précédent. C'est à dire qu'on admet dans les molécules colorantes la présence d'un groupement identique ou très voisin de celui qui existe dans la quinone. On connaît deux espèces de quinones : les orthoquinones et les paraquinones.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



orthoquinone



paraquinone

Suivant qu'on admettra la présence de l'un ou l'autre groupement, la matière colorante sera dite *orthoquinonique* ou *paraquinonique*.

La théorie quinonique des matières colorantes a l'avantage de mettre en évidence la différence qui doit exister entre la structure d'une matière colorante et celle de son leuco dérivé ; elle fait également ressortir le caractère non saturé des groupements chromophores ainsi que l'influence exercée par la position qu'occupent les auxochromes dans la molécule. Ceux-ci sont généralement en situation ortho ou para.

Cependant, d'après les recherches récentes de M. Willstaetter, il semble que certaines matières colorantes doivent leur coloration à la présence d'une combinaison de la molécule quinonique avec son produit de réduction ; elles se rattachent ainsi aux *quinhydrones* (1). Il serait prématuré d'affirmer que c'est là un fait général.

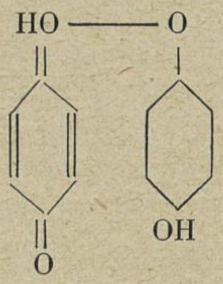
(1) La quinhydrone est le produit d'addition d'une molécule de quinone et d'hydroquinone ; elle est fortement colorée et

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On peut étudier les différentes matières colorantes en les classant d'après la fonction chromophore qu'elles renferment. Nous les étudierons dans l'ordre suivant :

I. Colorants nitrés.
II. Colorants nitrosés ou quinone-oximes.
III. Colorants azoïques.
IV. Hydrazones.
V. Colorants stilbéniques.
VI. Colorants dérivés du diphénylméthane.
VII. Colorants dérivés du triphénylméthane.
VIII. Colorants dérivés du xanthène.
IX. Acridines.
X. Colorants dérivés de l'anthracène.
XI. Colorants dérivés de la quinone-imide. (indamines, indophénols, oxazines, thiazines-azines).
XII. Indigo et colorants indigoïdes.
XIII. Colorants dérivés du thiazol.
XIV. Colorants sulfurés.
XV. Noir d'aniline.

en admettant la tétravalence de l'oxygène, sa constitution peut s'exprimer par la formule :



(RICHTER, *Berichte*, XLIII, p. 3683) (1910).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

I. MATIÈRES COLORANTES NITRÉES

Généralités. — Les matières colorantes nitrées renferment le chromophore NO^2 ; les dérivés mononitrés des carbures sont incolores ou peu colorés, mais l'intensité de la coloration croît avec le nombre des groupes nitrés qu'on introduit. Pour transformer ces chromogènes en matières colorantes, il faut y introduire des groupes auxochromes. Le choix de ces derniers peut facilement être déterminé par les considérations suivantes. Le chromophore nitré communique un caractère acide aux molécules qui le renferment. On a vu que les propriétés tinctoriales d'un colorant seront d'autant meilleures que son caractère acide ou basique sera plus nettement accusé. Il conviendra par conséquent d'introduire de préférence des auxochromes tels que OH, SO^3H, dont le caractère acide viendra s'ajouter à celui du chromophore lui-même. Au contraire, les auxochromes basiques tels que NH^2, NHR, NR^2, verraient leur influence contrariée par l'acidité du groupement NO^2 et la valeur tinctoriale du produit se trouverait diminuée. Aussi, est-on obligé, dans ce cas, de faire prédominer la fonction acide en introduisant dans la molécule un assez grand nombre de groupes nitrés.

C'est pour ces raisons que les colorants nitrés sont constitués pour la plupart par les dérivés nitrés des phénols, des naphtols ou de leurs acides sulfoniques. Les mononitrophénols forment des sels colorés, mais ils ne teignent pas, le pouvoir tinctorial n'apparaît que chez les di ou les trinitrophénols. La position

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

relative des groupes OH et NO^2 exerce une grande influence, c'est lorsque ces deux fonctions se trouvent en ortho ou en para que leur influence réciproque est la plus favorable ; aussi peut-on considérer ces colorants comme des dérivés de l'ortho ou du para-nitrophénol.

Orangé Victoria

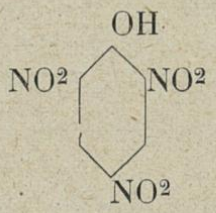
C'est un mélange des sels de potassium du dinitroorthocrésol et du dinitroparacrésol qui s'obtient en nitrant les acides crésolsulfoniques. Il teint la laine et la soie en jaune.

Flavaurine ou Jaune nouveau

C'est l'acide dinitrophénol sulfonique 1. 2. 6. 4. obtenu en nitrant l'acide orthonitrophénol parasulfonique.

Acide picrique

L'acide picrique est le trinitrophénol 1. 2. 4. 6.



C'est le plus ancien des colorants artificiels. Il s'obtient en traitant un grand nombre de matières organiques par l'acide nitrique (cuir, peau, aloès, etc.). Woulfe, en 1771, le prépara en faisant agir l'acide nitrique sur l'indigo et remarqua déjà qu'il possède

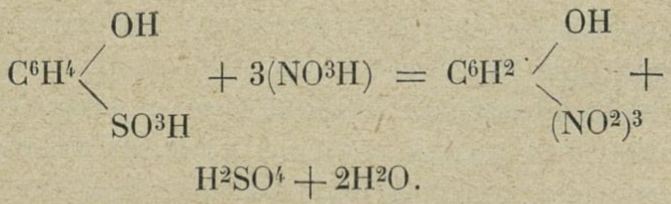
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la propriété de teindre la soie en jaune ; Welter, en 1799, le prépara à l'état cristallisé, par l'action de l'acide azotique sur la laine et la soie. Sa saveur très amère lui a fait donner le nom de jaune amer de Welter, ou d'acide picrique (de πικρος qui veut dire amer). Laurent, en 1842, a montré qu'il est constitué par du trinitrophénol.

On peut préparer l'acide picrique par la nitration du phénol ou d'un grand nombre de ses dérivés : orthonitrophénol, paranitrophénol, dinitrophénol, acide phénolsulfonique. Ce dernier procédé a été indiqué par Schmidt et Glutz (1) et est utilisé industriellement.

On mélange dans des appareils en fonte munis d'agitateurs, comme ceux qui servent à fabriquer la nitrobenzine, parties égales de phénol et d'acide sulfurique de densité 1,84 et l'on chauffe à 100°. Il se forme, dans ces conditions, l'acide phénolparasulfonique ; on y fait arriver alors en agitant constamment, un excès d'acide nitrique. Par refroidissement, le produit se prend en une masse cristalline ; on essore, lave à l'eau et on purifie par recristallisation.

La réaction de l'acide nitrique sur l'acide phénolsulfonique est la suivante :

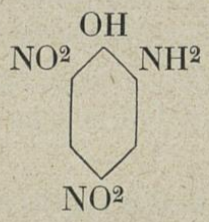


$$C^6H^4(OH)(SO^3H) + 3(NO^3H) = C^6H^2(OH)(NO^2)^3 + H^2SO^4 + 2H^2O.$$

(1) *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1115.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PROPRIÉTÉS. — L'acide picrique cristallise en feuillets jaunes fondant à 122°5, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Il forme des sels colorés et le sel de potassium se distingue par sa faible solubilité dans l'eau. L'acide picrique traité par les agents réducteurs alcalins, comme le sulfure d'ammonium donne facilement l'*acide picramique* ou dinitroamidophénol



qui est employé dans la fabrication de certains azoïques.

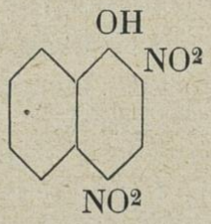
Lorsqu'on traite le picrate de potassium par une solution de cyanure de potassium il se produit une coloration rouge intense par suite de la formation de l'acide *isopurpurique*. On a utilisé pendant un certain temps sous le nom de «*grenat soluble*» le sel ammoniacal de cet acide ; il servait à la teinture de la laine et de la soie en rouge brun.

L'acide picrique servait autrefois à teindre la laine et la soie en jaune, ces teintures étaient très peu solides au lavage et à la lumière. C'est ce qui fait que l'acide picrique n'est plus guère employé que mélangé en petite quantité aux autres couleurs pour les nuancer. Par contre, ses propriétés explosives en font une importante matière première pour la confection des explosifs. Il est utilisé à l'état fondu pour remplir les obus et

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

constitue alors la *mélinite* ; la lyddite, la roburite, etc., sont des produits très voisins.

Jaune de Martius ou dinitro α naphtol



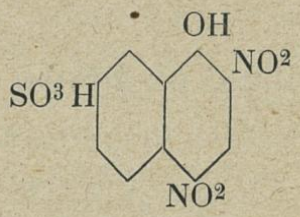
Encore appelé *jaune de Manchester*, *jaune de naphtylamine*, *jaune de naphtaline*. Fabriqué industriellement en 1864 par Martius (1) en traitant l'α naphtol ou l'α diazonaphtaline par l'acide nitrique. Il se forme aussi en nitrant l'α naphtylamine, les nitrosonaphtols, l'acide naphtol-disulfonique 1. 2. 4. C'est ce dernier procédé qui est actuellement employé industriellement (2) ; les groupes sulfoniques sont éliminés et remplacés par des groupes nitrés.

Le jaune de Martius cristallise en aiguilles jaunes fondant à 138°, ses sels alcalins sont très stables car c'est un acide énergique qui décompose les carbonates. Il teint la laine et la soie en jaune vif peu solide au lavage et à la chaleur par suite de sa volatilité. Son principal usage réside dans la coloration des pâtes alimentaires (nouilles, macaroni).

(1) *E. P.*, 2785 de 1864.
(2) Darmstaetter et Wichelhaus, *Liebig's Annalen* (1869).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Jaune de naphtol S



ou *jaune acide*, *citronine A*. etc. C'est le dérivé sulfoné du précédent et il s'obtient en nitrant l'acide α naphtoltrisulfonique 1.2.4.7. Dans cette réaction les groupes sulfo situés en 2 et 4 sont remplacés par NO^2 (1). Un autre mode de préparation consiste à sulfoner l'α naphtol de manière à obtenir un mélange d'acides 1.2.7. et 1.4.7. naphtoldisulfoniques qui sont ensuite traités par l'acide nitreux et l'acide nitrique (2).

Le produit commercial est constitué par le sel de potassium, il teint la laine et la soie en jaune brillant.

Aurantia

C'est le dérivé hexanitré de la diphénylamine :

$$(NO^2)^3C^6H^2 — NH — C^6H^2(NO^2)^3.$$

La fonction basique de la diphénylamine est dominée par l'acidité des 6 groupements nitrés qui sont accumulés dans la molécule, de sorte que l'hexanitro-

(1) Badische anilin und Sodafabrik *D. R. P.*, 10785, 28 déc. 1879.

(2) *D. R. P.*, 20716.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

diphénylamine est un véritable acide dont l'hydrogène lié à l'azote peut être remplacé par les métaux pour donner des sels.

L'hexanitrodiphénylamine a été découverte par Kopp en 1873, qui lui donna le nom de « Kaisergelb ». Elle cristallise dans l'acide acétique en prismes jaune citron fondant à 238°, ses sels sont fortement colorés; le produit commercial est constitué par le sel ammoniacal cristallisé en aiguilles brun-rouge. L'aurantia teint la laine et la soie en orangé mais depuis la découverte des azoïques elle n'est plus utilisée.

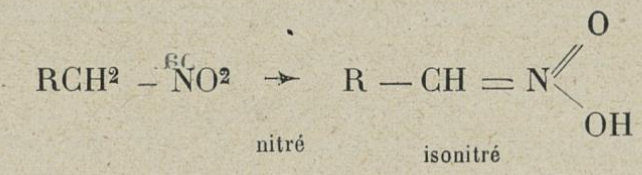
Constitution des colorants nitrés

On sait que l'introduction d'un groupement nitré dans la molécule d'un hydrocarbure, communique aux atomes d'hydrogène liés au même atome de carbone des propriétés acides. C'est ainsi que le nitrométhane, le nitroéthane, le phénylnitrométhane, etc., se dissolvent dans les alcalis et forment de véritables sels. V. Meyer avait d'abord admis que dans ces sels, l'atome métallique est substitué à l'hydrogène et par suite lié directement au carbone,

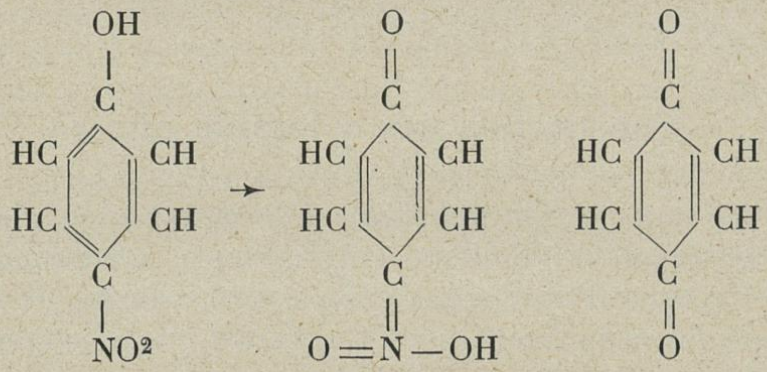
$$CH^3 — CH^2 — NO^2 \rightarrow CH^3 — CHNa — NO^2$$

L'étude de ces dérivés, a montré que les sels alcalins se rattachent à une forme isomérique du nitrocarbure qui prend naissance lors de la salification. On a donné à ces formes tautomères le nom d'*isonitrés* et on a réussi depuis à isoler un certain nombre de dérivés isonitrés dont la constitution est exprimée par :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Les nitrophénols forment avec les alcalis deux séries de sels, les uns incolores, les autres colorés. M. Hantzsch (1) explique ce fait en considérant les sels colorés comme dérivés d'isonitrés auxquels il a donné le nom d'*acinitrophénols*.



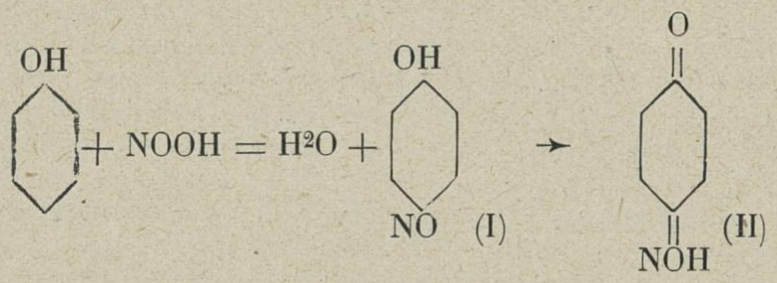
Les acinitrophénols peuvent, on le voit, être considérés comme des dérivés de la quinone. Il en est de même de toutes les matières colorantes de ce groupe.

II. COLORANTS NITROSÉS OU QUINONE-OXIMES

Lorsqu'on fait agir l'acide nitreux naissant sur un phénol, il se forme un dérivé nitrosé dans lequel le groupe nitrosé occupe la position para ou ortho par rapport à la fonction phénolique.

(1) Hantzsch. 1 *Berichte*. (1906).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

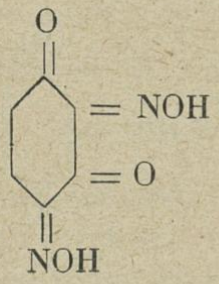


Les nitrosophénols s'obtiennent encore par l'action de l'hydroxylamine sur les quinones, ce qui permet de considérer les nitrosophénols comme les oximes de ces quinones : de là, le nom de quinone-oximes. On admet que le nitrosophénol vrai (I) se transpose immédiatement en oxime de la quinone (II). Le fait que les nitrosophénols sont convertis par l'hydroxylamine en dioximes constitue une autre preuve enfaveur de la formule II. Il existe donc des paraquinone-oximes et des orthoquinone-oximes ; ce sont des corps colorés dont les sels possèdent une coloration plus intense. Les orthoquinone-oximes ont la propriété de former des laques insolubles avec les oxydes métalliques. Ce sont des colorants qui teignent sur mordants métalliques ; le mordant le plus utilisé est l'oxyde de fer qui produit des colorations vertes très intenses. Les colorants les plus importants de ce groupe sont :

La **dinitrosorésorcine** qui s'obtient en traitant la résorcine en solution aqueuse par l'acide nitreux naissant.

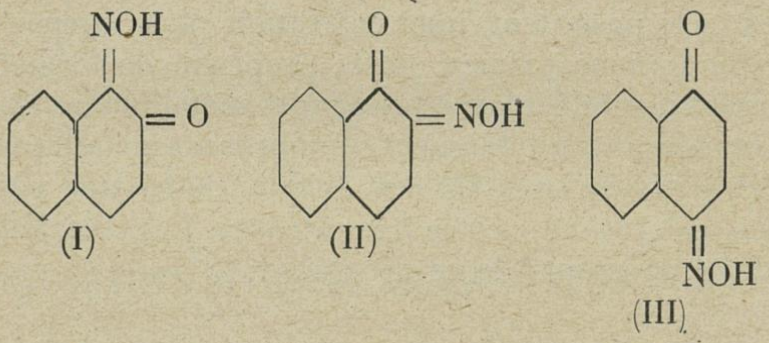
Elle cristallise en feuillets bruns fondant à 115°. Sa constitution est exprimée par la formule

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Elle donne sur mordant de fer des nuances vert olive et se trouve dans le commerce sous le nom de *vert solide*, *vert russe*, *vert d'Alsace*.

Nitrosonaphtols. — Les naphtols donnent avec l'acide nitreux naissant des nitrosonaphtols ; le β naphtol donne l'α *nitroso* β *naphtol* (I), tandis que l'α naphtol fournit deux nitrosés, *le* β *nitroso-*α *naphtol* (II) et *l'*α *nitroso-*α *naphtol* (III).



Le composé (I) s'appelle la *gambine* G *ou* Y *en pâte*, le composé (II) est la *gambine* R en pâte : ils donnent tous deux une coloration verte sur mordant de fer.

La *dioxine* résulte de la nitrosation de la 2.7 dioxy-naphtaline. Enfin le *vert naphtol* s'obtient en nitrosant l'acide β naphtol-monosulfonique de Schaeffer.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Nitrosodiméthylaniline NO — C^6H^4 — $N(CH^3)^2$.

Les amines tertiaires réagissent aussi avec l'acide nitreux naissant pour donner des dérivés nitrosés qui ne sont pas des colorants, mais qui constituent des produits intermédiaires importants. On prépare la nitrosodiméthylaniline de la manière suivante :

On dissout 200 gr. de diméthylaniline dans 500 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué avec 500 à 600 cm^3 d'eau et on laisse tomber lentement par un entonnoir à robinet plongeant dans le liquide, une solution concentrée de 115 gr. de nitrite de sodium dans l'eau. Le vase dans lequel se fait la réaction plonge dans un mélange réfrigérant (glace-sel) et il est bon de vérifier par un thermomètre que la température ne dépasse pas 5-10°. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se dépose en petites aiguilles jaunes qui sont essorées, lavées avec un peu d'eau et séchées à basse température. Pour presque tous les usages le chlorhydrate peut remplacer la base libre qui s'obtient en décomposant ce sel par un alcali et qui forme des cristaux verts Fa85°.

Diméthylparaphénylènediamine NH^2 — C^6H^4 — $N(CH^3)^2$.

Le chlorhydrate précédent peut servir directement à la préparation de cette diamine qui est très importante. Pour cela, on ajoute lentement par petites portions 50 gr. de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline à un mélange refroidi de 150 cm^3 d'HCl concentré et de 50 gr. d'étain en grenaille. La nitrosodiméthylaniline se dissout et la solution peu colorée ou même incolore si la température a été maintenue suffisamment basse est abandonnée pendant 24 heures ; il se dépose le chlorostannate de la diamine en cristaux denses qu'on essore et qu'on décompose par de la soude caustique concentrée et froide. La diamine se sépare sous forme d'huile qui se colore rapidement à l'air, on la rassemble avec de la benzine, décante, lave et concentre la solution benzénique. Le résidu est distillé dans le vide et fournit la *diméthylparaphénylènediamine* sous forme d'un liquide incolore se solidifiant en une masse cristalline blanche fondant à 41° et bouillant à 262° 3.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

III. COLORANTS AZOÏQUES

Les composés azoïques renferment le chromophore —N=N—. Quand on traite un sel d'une amine aromatique primaire par de l'acide nitreux naissant, il y a formation d'un composé *diazoïque*, d'après l'équation :

$$RNH^2HCl + NO^2H = 2H^2O + R - N = N - Cl$$

Ce diazoïque est incolore ; il se combine aux amines et aux phénols dérivés de la benzine ou de la naphtaline ou leurs produits de substitution, nitrés, halogénés, sulfonés, etc., pour donner naissance à des matières colorantes très intenses et très nombreuses aux nuances des plus variées.

Historique. — La réaction de l'acide nitreux sur les amines appelée *diazotation* a été découverte par P. Griess et dès 1864 il montra que les diazoïques se combinent aux amines; plus tard, Kékulé et Hidegh combinèrent les diazoïques aux phénols. Mais avant que Griess eut soupçonné l'immense généralité de sa méthode, il avait déjà réussi à préparer l'amidoazobenzène ou jaune d'aniline par la réaction de l'acide nitreux sur l'aniline (1859). En 1865, Martius appliqua la diazotation aux diamines et notamment à la métaphénylènediamine, ce qui le conduisit à une matière colorante brune, le brun phénylène fabriqué industriellement dès 1866. En 1875, Caro et Witt combinent les dérivés azoïques des amines primaires aux diamines et obtiennent les *chrysoïdines*. Vers la même époque, Roussin en France, Griess et Witt en Angleterre, préparent les orangés I et II, dans lesquels ils utilisent

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pour la première fois le naphtol, corps encore difficile à se procurer.

A partir de ce moment, le nombre et la diversité des couleurs azoïques augmentent rapidement ; on diazote les acides sulfoniques des amines les plus variées et on les combine aux nombreux acides sulfoniques isomères dérivés des naphtols et des naphtylamines. Ainsi apparaissent en 1878, les Ponceaux des Farbwerke de Hoechst (Meister, Lucius et Brüning) les Substituts d'orseille de Roussin et Poirrier, etc. Puis on constate que les colorants azoïques contenant un groupement amidé peuvent être diazotés à leur tour et fournir ainsi des colorants nouveaux renfermant deux fois le chromophore N = N — ; ce sont les *disazoïques* dont le premier terme est l'Ecarlate de Biebrich préparé par Nietzki en 1879; le nombre des combinaisons possibles est ainsi considérablement augmenté. En 1884 se produit une découverte remarquable : Boettiger en diazotant la benzidine (1) et la combinant à l'acide naphtionique obtient une matière colorante rouge teignant directement le coton contrairement à tous les colorants azoïques connus jusqu'alors qui ne teignaient que les fibres animales. Cette matière colorante, appelée Rouge Congo fut préparée par l'Aktiengesellschaft de Berlin ; la benzidine et ses divers homologues combinés aux acides naphtolsulfoniques fournissent d'innombrables produits colorants. En 1887, Green découvre une nouvelle série de colorants

(1) La benzidine résulte de la transposition moléculaire que subit l'hydrazobenzène sous l'influence des acides

$$C^6H^5 — NH — NHC^6H^5 \rightarrow NH^2C^6H^4C^6H^4NH^2$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

substantifs dérivés de la primuline ; certains de ces colorants peuvent même se préparer directement sur la fibre. Il en résulte l'introduction d'une nouvelle technique dans la teinture, celle des couleurs *ingrain* qui conduit à celle des couleurs azoïques insolubles préparées directement sur fibre comme le rouge de paranitraniline, le bordeaux d'α naphtylamine, etc. Puis on s'efforce de compliquer davantage la molécule des azoïques, on prépare des trisazoïques des polyazoïques, composés contenant le chromophore 3 fois, 4 fois, etc.

On prépare aussi des matières colorantes foncées, des bruns, des noirs, pour laine ou pour coton. Actuellement on semble abandonner ces méthodes compliquées pour revenir aux monoazoïques dérivés des orthoamidophénols substitués ; ceux-ci fournissent des matières colorantes à mordants qui sont utilisées d'une manière particulière. On teint la laine comme d'habitude et on la traite ensuite par une solution de bichromate de potassium ; la nuance subit alors un changement remarquable, elle fonce et devient très solide et on peut obtenir de cette manière des noirs très résistants. Ce sont les couleurs azoïques *chromables*.

Le nombre des colorants azoïques actuellement connus se chiffre par milliers, mais il ne présente qu'une faible fraction de ceux dont l'existence est théoriquement possible. M. Bülow a calculé qu'il peut en exister environ 3.160.000.

Préparation des azoïques. — La préparation des azoïques comprend plusieurs opérations qui sont :

1° La diazotation de l'amine primaire ;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2° La combinaison du diazoïque avec une amine ou un phénol, appelée souvent la *copulation*;

3° La précipitation de la matière colorante de la solution où elle a pris naissance.

Les conditions dans lesquelles ces diverses opérations doivent être accomplies se trouvent déjà décrites dans le brevet anglais de Griess du 4 octobre 1877 (1).

1° La *diazotation* est l'opération par laquelle on transforme le sel d'une amine en sel correspondant du diazoïque en faisant agir sur lui l'acide nitreux naissant, produit par la décomposition du nitrite de sodium par l'acide chlorhydrique étendu :

$$RNH^2HCl + NaNO^2 + HCl = NaCl + 2H^2O + RN = NCl \quad (2)$$

Cette réaction est généralement quantitative et rapide, souvent même elle est instantanée. Lorsqu'il s'agit de diazoter une amine simple, comme l'aniline, l'orthotoluidine, il est indispensable d'ajouter un grand excès d'acide minéral. Si on ne prend pas cette précaution il se produit une réaction secondaire due à la combinaison du diazoïque formé avec une portion de l'amine encore intacte. Dans le cas de l'aniline on aurait formation de *diazoamido-benzène*.

(1) Identique au brevet allemand 3224.

(2) On admet aujourd'hui que dans ces composés qui sont de véritables sels, l'azote devient pentavalent, on les écrit alors

$$R-N-Cl$$
$$\|\|$$
$$N$$

et on les nomme *sels de diazonium*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$C^6H^5.N=N.Cl+H^2N.C^6H^5=HCl+C^6H^5.N=N.NHC^6H^5$$

On constate la présence de ce produit par la coloration jaune de la solution et la formation d'un précipité jaune. On évite cette action secondaire en maintenant la liqueur suffisamment acide par exemple en ajoutant 3 à 4 molécules d'acide chlorhydrique au lieu des deux théoriquement nécessaires.

La diazotation doit se faire à basse température, au voisinage de 0°, car les composés azoïques se décomposent plus ou moins facilement suivant les cas lorsqu'on chauffe leurs solutions. Certains dérivés diazoïques se décomposent déjà à quelques degrés au dessus de 0°, d'autres au contraire sont stables jusqu'au voisinage de 100° (diazo de la primuline). La décomposition a lieu avec dégagement d'azote et on obtient un phénol :

$$C^6H^5.N=N.Cl+H^2O=HCl+N^2+C^6H^5OH.$$

C'est donc un procédé qui permet de préparer un phénol à partir d'une amine.

Industriellement, on verse dans une cuve, munie d'un agitateur mécanique, la solution étendue de l'amine à diazoter additionnée de l'acide minéral nécessaire (2, 3 ou 4 molécules). On refroidit cette solution par de la glace ou dans les installations plus perfectionnées en faisant circuler dans un serpentin plongé dans la cuve, de l'eau salée refroidie vers -10° par une machine à glace. Quand la température est suffisamment basse, on fait arriver en mince filet la solution de nitrite de sodium, on surveille les progrès

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de la diazotation à l'aide de papier à filtrer imprégné d'iodure de potassium et d'amidon (1). L'acide nitreux en excès est décelé par la tache bordée de violet foncé

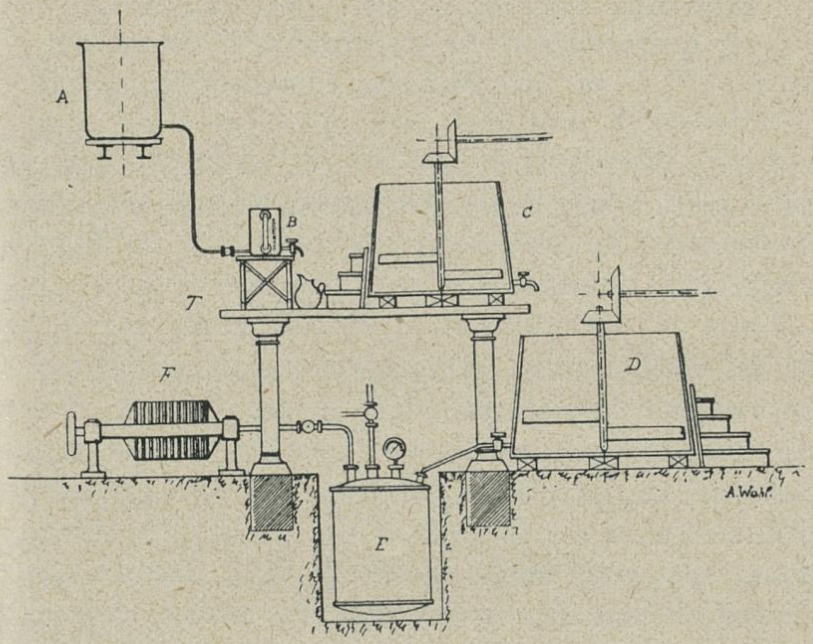


Figure 3

A. Bac à nitrite de sodium. — B. Jauge pour mesurer le nitrite. — C. Cuve à diazotation. — D. Cuve à copulation. — E. Monte-jus. — F. Filtre-presse. — T. Tribune.

que produit une goutte de la solution quand on la dépose sur ce papier.

Lorsqu'il s'agit de diazoter des amines dont les sels sont peu solubles, comme les naphtylamines, la benzidine, etc., il suffit de les réduire en poudre très fine

(1) On remplace avantageusement l'iodure de potassium par l'iodure de zinc qui, par des propriétés antiseptiques, empêche l'amidon de s'altérer.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et de les mettre en suspension dans l'acide étendu ; l'addition de nitrite provoque leur dissolution par suite de la formation du diazoïque.

2° *Combinaison du diazoïque avec les amines ou les phénols. Copulation*

Cette opération se fait un peu différemment, suivant qu'il s'agit de la combinaison avec un phénol, un naphtol ou leurs acides sulfoniques ou bien s'il s'agit de la combinaison avec une amine.

Dans le premier cas (phénols, naphtols ou leurs acides sulfoniques) la copulation doit s'effectuer en liqueur alcaline. Pour cela, le produit est dissous dans un excès de soude caustique ou carbonatée et on fait arriver dans cette solution le diazoïque préparé comme on l'a vu. L'excès d'alcali doit être calculé de manière à maintenir jusqu'au bout le liquide alcalin. Quand il s'agit de copuler avec une amine, celle-ci est dissoute dans un acide étendu et la combinaison est faite en milieu neutre ou acide, pour les acides amidosulfoniques, on les dissout dans les alcalis et la combinaison est faite en liqueur neutre ou acétique.

Industriellement, le produit à copuler est convenablement dissous et sa solution placée dans une cuve située à un niveau inférieur à celle qui contient le diazoïque ; on y fait couler celui-ci en ouvrant un robinet. La cuve est munie d'un agitateur mécanique qui fonctionne durant l'opération. La formation de la matière colorante commence aussitôt et est plus ou moins rapide, souvent elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur. On laisse en contact plus ou moins

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

longtemps et on achève la réaction en chauffant légèrement.

3° *Précipitation de la matière colorante*

Rarement la matière colorante se sépare d'elle-même, on la précipite par l'addition de chlorure de sodium, méthode déjà préconisée par Griess. Quelquefois, lorsque l'acide libre du colorant est insoluble dans l'eau, on le précipite par addition d'un acide minéral. Ces méthodes sont générales et s'appliquent dans tous les cas.

Industriellement on projette dans la solution colorée chaude, du sel marin solide qui se dissout rapidement par agitation ; bientôt le colorant se précipite en cristaux ou en granules plus ou moins denses, on suit les progrès de la précipitation en déposant une goutte du liquide sur du papier à filtre. On constate que le précipité est entouré d'une auréole plus ou moins colorée ; lorsque la coloration de celle-ci ne diminue plus on cesse l'addition du sel. On continue l'agitation jusqu'à complet refroidissement et on passe au filtre presse comme il a été dit pour la séparation des acides sulfoniques (v. page 34). Les gâteaux sont séchés ensuite à l'étuve. Ces étuves sont constituées par des chambres en briques chauffées par des serpentins à vapeur dans lesquelles on dispose les plateaux renfermant la couleur à sécher. Ce mode de dessication est assez long ; on préfère maintenant utiliser les *étuves à vide*. Les plateaux contenant le précipité sont empilés dans un cylindre horizontal pouvant être fermé hermétiquement ; des tuyaux de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

vapeur disposés dans le fond permettent d'élever la température à l'intérieur, pendant qu'on y fait le vide au moyen d'une pompe.

La matière colorante une fois desséchée est pulvérisée dans des moulins dont il existe de nombreux modèles. Un des plus simples consiste en un cylindre horizontal en fonte mobile autour de son axe dans lequel on place la matière colorante à broyer ainsi qu'un certain nombre de boulets en fonte. Après 1 ou 2 jours de rotation la couleur est réduite en poudre impalpable.

La dernière opération consiste à ramener la matière colorante au *type commercial* c'est à dire à la concentration voulue pour être livrée au commerce. Pour cela on fait des essais de teinture comparatifs et on effectue la dilution nécessaire en y ajoutant du sel, du sulfate de soude, de la dextrine, etc. en quantité déterminée.

Classification des azoïques

Suivant qu'un azoïque renferme une ou plusieurs fois le chromophore — N=N — on le désigne sous le nom de *monoazoïque*, *disazoïque*, *trisazoïque*, *polyazoïques*.

MONOAZOÏQUES

Le composé monoazoïque le plus simple est l'*azobenzène* :

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^5$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

C'est un corps coloré en rouge, mais dénué de toute propriété tinctoriale. C'est un chromogène au premier chef et il suffit d'y introduire des groupes salifiables ou auxochromes pour obtenir des matières colorantes. Ainsi son acide sulfonique est déjà un colorant faible possédant une légère affinité pour la laine. Les dérivés amidés, alkylamidés, hydroxylés de l'azobenzène sont des matières colorantes réelles ; on les prépare en faisant agir un diazoïque quelconque sur un composé amidé, hydroxylé ou un dérivé de ceux-ci. On peut donc représenter les colorants monoazoïques par la formule générale :

$$X - N = N - Y$$

dans laquelle X représente le radical de l'amine qui a servi à préparer le diazoïque et Y le radical de l'amine ou du phénol qui a été copulé à ce diazoïque.

Propriétés. — Les monoazoïques possèdent une réaction acide ou basique suivant la nature des auxochromes qu'ils renferment ; ceux qui dérivent des phénols ou de leurs acides sulfoniques sont solubles dans les alcalis. Souvent la solution alcaline présente une couleur différente de celle du corps primitif ; cette propriété trouve son application chez les réactifs indicateurs (hélianthine).

L'acide sulfurique concentré dissout les azoïques en formant des solutions colorées.

L'acide nitrique concentré décompose les azoïques et cette réaction a été utilisé pour rechercher leur constitution (1). Ainsi :

(1) Schmidt 2. *Berichte.* (1905).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$SO^3HC^6H^4 . N = N . C^6H^4 . N(CH^3)^2 + 2NO^3H =$$
$$2H^2O + C^6H^3(NO^2)^2 N(CH^3)^2 + SO^3 . C^6H^4 . N = N .$$

Une des réactions les plus importantes est celle produite par les réducteurs : le colorant est complètement détruit suivant l'équation :

$$X - N = N - Y + H^4 = X(NH^2) + NH^2(Y)$$

On régénère l'amine dont dérivait le diazoïque et le composé Y qui avait été copulé avec ce diazoïque se trouve transformé en dérivé amidé. Cette réaction peut donc servir à déterminer la composition et même la constitution des couleurs azoïques (1). Les réducteurs qui conviennent le mieux sont : le zinc et l'acide chlorhydrique, le zinc et l'ammoniaque, le zinc et la soude, l'étain et l'acide chlorhydrique, le protochlorure d'étain, le chlorure de titane (2), l'hydrosulfite de sodium (3), etc.

Pour faciliter l'étude des matières colorantes monoazoïques :

$$X - N = N - Y$$

nous considérerons deux groupes :

1° Ceux qui résultent de la combinaison du diazoïque d'une amine quelconque XNH^2 avec un dérivé hydroxylé ou amidé d'un hydrocarbure benzénique. Dans ce cas Y représentera une amine, un phénol ou leurs dérivés ;

(1) Witt 4. *Berichte.* (1886 et 1888).
(2) Knecht et Hibbert, *Berichte.* (1905).
(3) Grandmougin. *Berichte.* (1906).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2° Ceux qui résultent de la combinaison d'un diazoïque d'une amine quelconque avec un dérivé hydroxylé ou amidé de la naphtaline ; dans ce cas, Y représentera une naphtylamine, un naphtol, leurs acides sulfoniques ou d'autres de leurs dérivés.

D'une manière générale, quand Y est un composé hydroxylé, on dit que l'azoïque est un *oxyazoïque ;* quand Y est une amine, l'azoïque s'appelle *amidoazoïque.*

Monoazoïques X—N=N— Y dans lesquels Y est un dérivé benzénique

Constitution. — La combinaison d'un diazoïque avec les amines ou les phénols est régie par un certain nombre de règles.

I. La combinaison s'effectue en para par rapport aux groupements auxochromes OH, NH^2, NR^2 lorsque cette position est libre.

II. Si la position para est occupée, la combinaison se fait en ortho.

III. Si les positions ortho et para sont toutes deux occupées, la copulation ne se fait pas.

Remarque. — Ces règles supportent quelques exceptions. On connaît des cas où la position para étant occupée, la copulation ne se fait pas quoique la situation ortho soit libre. Ainsi, la diméthylparatoluidine, la diméthylparabromaniline, l'acide diméthylsulfanilique ne se combinent pas aux diazoïques (1). D'autres fois, lorsque la position para est occupée par un grou-

(1) Scharwin et Kaljanow. *Berichte.* (1908).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pement instable, celui-ci peut être éliminé pendant la copulation qui se fait alors en para. Par exemple, l'acide paraoxybenzoïque, l'acide diméthylparaamidobenzoïque et même le tétraméthyldiamidodiphénylméthane se combinent avec les diazoïques en situation para avec élimination respective d'acide carbonique et d'aldéhyde formique (1).

I. Oxyazoïques

Le plus simple est l'*oxyazobenzène*.

$$C^6H^5 . N = N . C^6H^4 . OH$$

On le prépare en combinant un sel de diazonium avec le phénol en milieu alcalin, ou en condensant l'aniline avec le nitrosophénol. Il cristallise en aiguilles orangées fondant à 151°. Traité par l'acide sulfurique fumant, il donne un acide monosulfonique

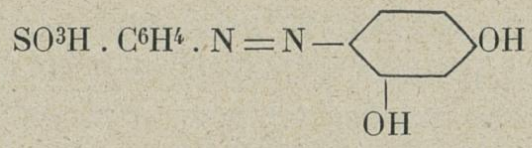
$$SO^3H . C^6H^4 . N = N . C^6H^4 . OH$$

qui s'obtient également en copulant l'acide diazosulfanilique avec le phénol. Son sel de sodium constitue la Tropéoline Y et teint la laine en brun jaune assez terne.

Dioxyazobenzènes. — Il peut exister un dioxyazobenzène symétrique obtenu en oxydant l'hydrazoïque correspondant ; il ne présente pas d'intérêt. Le dioxyazobenzène dissymétrique se prépare en combinant un sel de diazonium avec la résorcine ; l'acide sulfurique fumant le transforme en un acide parasulfonique:

(1) LIMPRICHT et FITZE. *Liebig's Annalen* (1891).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



qui s'obtient aussi en copulant l'acide diazosulfanilique avec la résorcine. Le sel de sodium constitue la *Tropéoline O* ou *Jaune de résorcine*. Elle teint la laine en jaune rougeâtre.

II. Amidoazoïques

L'*amidoazobenzène*, le plus simple d'entre eux, s'obtient par une réaction particulière : la transposition moléculaire du diazoamidobenzène en présence d'un excès d'aniline.

On dissout 1. molécule de chlorydrate d'aniline dans environ 5 à 6 molécules d'aniline; à ce mélange chauffé vers 30-40°, on ajoute une solution concentrée d'un peu moins d'une molécule de nitrite de sodium. On laisse 2 heures à 40°, puis 12 heures à la température ordinaire et on acidifie par un excès d'HCl. Le chlorydrate d'amidoazobenzène se précipite en aiguilles noires. Il a été utilisé sous le nom de *jaune d'aniline* (1861-1863) dans la teinture de la laine. Aujourd'hui il sert de matière première à la préparation de la paraphénylène diamine qui s'obtient par réduction (1).

$$C^6H^5 . N = N . C^6H^4 . NH^2 + H^4 = C^6H^5NH^2 + C^6H^4 . (NH^2)^2$$

Traité par l'acide sulfurique fumant, il donne un

(1) Voir Schulz, *Chemie des Steinkolenteers*, t. I, p. 87.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

mélange d'acides mono et disulfonique dont les sels de sodium constituent le *Jaune acide G*, le *Jaune nouveau*, le *Jaune solide* (voir pour plus de détails le *Dictionnaire* de Würtz) (1).

Diméthylamidoazobenzène

$C^6H^5 — N = N — C^6H^4 — N(CH^3)^2$

S'obtient en combinant un sel de diazonium à la diméthylaniline; la base libre cristallise en feuillets jaunes qui ont servi à colorer le beurre (Buttergelb), le chlorhydrate forme des aiguilles violettes. L'acide sulfonique qui résulte de la combinaison de l'acide diazosulfanilique avec la diméthylaniline constitue l'*Hélianthine*. Ses sels alcalins s'appellent *Orangé III* (Poirrier), *Tropéoline D*, *Méthylorange*. Ils teignent la laine en jaune et servent de réactifs indicateurs.

Phénylamidoazobenzène

$C^6H^5 — N = N — C^6H^4 — NH — C^6H^5$

L'acide sulfonique a été découvert presque simultanément par Witt, Griess et Roussin (1876-1877), en combinant l'acide diazosulfanilique à la diphénylamine. Les sels alcalins portent les noms de *Orangé IV* (Poirrier), *Diphénylorange*, *Jaune nouveau*, etc. De la même manière, l'acide diazométanilique fournit le *Jaune métanile*, dont la nuance est plus jaune. Knecht en nitrant l'orangé de diphénylamine a obtenu des dérivés nitrés : *Jaune azoïque*, *Azoflavine S*, *Jaune indien*, *Citronine*, etc.

(1) *Dict.* de WURTZ, 2e suppl., p 1313, article Colorantes (matières).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Diamidoazobenzène. — Il existe des dérivés symétriques, et dissymétriques ; ces derniers sont les plus importants.

Chrysoïdine

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^3 < \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$$

Découverte par Caro et Witt en 1875-1876 en copulant le chlorure de diazobenzène avec la metaphénylènediamine. La base libre cristallise en aiguilles jaunes et forme 2 séries de sels dont les monoacides seuls sont stables. La chrysoïdine du commerce est constituée par le chlorhydrate, cristaux octaédriques teignant la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en orangé.

Triamidoazobenzène

$$NH^2 - C^6H^4 - N = N - C^6H^3 < \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$$

Découvert par Martius en 1864 en traitant la métaphénylènediamine par l'acide nitreux naissant ; fut fabriqué en Angleterre par Dale en 1866. Dans cette réaction il se forme un mélange de triamidoazobenzène et d'un diazoïque (1) dont les chlorhydrates constituent le produit commercial *Brun Bismarck*, *Vésuvine*, *Brun Phénylène*, *Brun de Manchester*.

C'est un colorant basique teignant la laine, le cuir, le coton tanné, en brun, il s'emploie encore de nos jours.

On a trouvé depuis que dans l'action de l'acide

(1) Täuber 1. *Berichte* (1897) Schulz 3 *ibid.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

nitreux sur la méthaphénylènediamine il se fait aussi de la nitrosophénylènediamine (1).

Monoazoïques X — N = N — Y dans lesquels Y représente un dérivé de la naphtaline

Constitution. — Ces colorants résultent de la combinaison d'un diazoïque quelconque avec un naphtol, une naphtylamine ou leurs dérivés. Ici encore, cette combinaison est régie par des règles qui sont les suivantes :

I. — Dans le cas de l'α naphtol, de l'α naphtylamine ou de leurs acides sulfoniques, la copulation se fait en para (α) par rapport aux groupes OH, ou NH^2, à condition que cette position soit libre et que la position β immédiatement voisine de celle-ci le soit également. Si l'une ou l'autre de ces situations est occupée la copulation se fera en ortho (β) par rapport aux groupes OH ou NH^2. Enfin, si cette dernière position est elle-même occupée, la copulation n'a pas lieu.

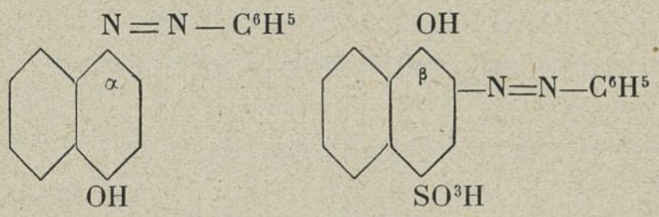
Exemples : *a*) le chlorure de diazobenzène se combine à l'α naphtol pour donner le benzène azo α naphtol (I);

b) le chlorure de diazobenzène se combine à l'acide α naphtol sulfonique de Neville-Winther pour donner l'azoïque (II);

c) le chlorure de diazobenzène se combine à l'acide chromotropique pour donner le colorant (III).

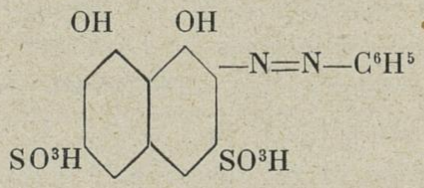
(1) Tauber 2 *Berichte.* (1900).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



I.

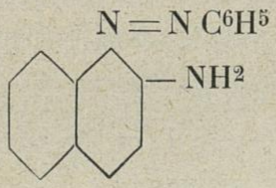
(II)



(III)

II. Dans le cas du β naphtol, de la β naphtylamine ou de leurs acides sulfoniques, la copulation se fait en situation α voisine des groupes OH ou NH^2 mais jamais elle n'a lieu en β. Si la position α voisine n'est pas libre, la combinaison ne se fait pas.

Exemple : la β naphtylamine combinée au chlorure de diazobenzène donne :



Il en résulte que les dérivés de l'α naphtol et de l'α naphtylamine peuvent donner naissance à des paraoxy ou des para amidoazoïques et à des ortho oxy ou des ortho amidoazoïques suivant que le groupe azoïque s'est mis en para ou en ortho par rapport aux auxochromes ; les dérivés de la β naphylamine ou du β. naphtol seront toujours des orthoazoïques.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En général, ce sont les dérivés ortho qui possèdent les meilleures propriétés tinctoriales.

Oxyazoïques

Les azoïques qui résultent de la combinaison des diazoïques non sulfonés avec les naphtols sont insolubles dans l'eau ; quelques-uns ont été utilisés pour colorer les graisses et les savons ou sont fixés sur fibre par des procédés spéciaux. Pour avoir des colorants solubles, il est nécessaire d'introduire dans la molécule un ou plusieurs groupes sulfoniques. La sulfonation directe conduirait à des mélanges d'isomères complexes ; on préfère donc opérer autrement en appliquant l'un ou l'autre des procédés suivants :

1° Combinaison d'un acide diazosulfonique avec un naphtol ;
2° Combinaison d'un diazoïque avec les acides naphtolsulfoniques ;
3° Combinaison d'un acide diazosulfonique avec les acides naphtolsulfoniques.

Ces méthodes conduisent à un nombre considérable de matières colorantes dont quelques unes sont décrites dans les tableaux suivants :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dérivés de l'α naphtol

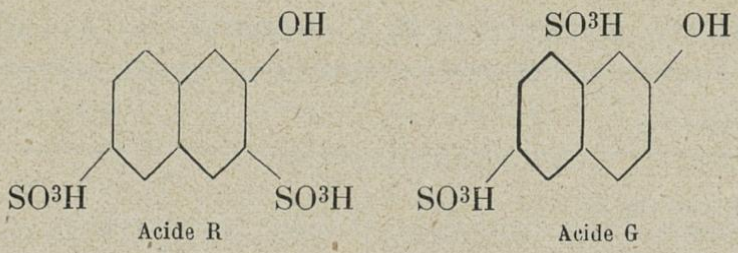
NOM DE LA MATIÈRE COLORANTE	AMINE DIAZOTÉE	COPULÉE A	NUANCE SUR LAINE
Tropéoline 000 ou Orangé I.	Ac. sulfanilique.	α naphtol.	Orangé.
Tropéoline 0000 ou Azococcine.	Aniline.	Acide N. W.	Rouge brique.
Azococcine 2 R.	Xylidine.	Acide N. W.	Rouge
Brun Soudan.	α naphtylamine.	α naphtol.	
Azorubine S.	Ac. naphtionique.	Acide N. W.	Rouge.
Azoéosine	O. anisidine.	Acide N. W.	Rouge violacé.

Dérivés du β naphtol

Certains azoïques insolubles dérivés du β naphtol ont acquis une grande importance ; tels sont le paranitrobenzène-azo-β naphtol ou *Rouge de Paranitraniline* et la naphtaline-azo-β naphtol ou *Bordeaux d'α naphtylamine*. La teinture avec ces colorants insolubles s'effectue en imprégnant (foulardant) d'abord le coton d'une solution de naphtolate de soude puis après dessication plongeant le tissu dans une dissolution de diazoparanitraniline ou de diazonaphtaline. La couleur se développe instantanément.

Pour obtenir des produits solubles, c'est l'acide crocéique, comme acide monosulfonique, et surtout les acides disulfoniques R et G qui sont les plus utilisés. Il est à remarquer qu'un même diazoïque fournit des colorants dont la nuance est très différente suivant qu'il est combiné à l'acide R ou à l'acide G quoique ces deux dérivés ne diffèrent que par la position d'un seul groupement sulfonique.

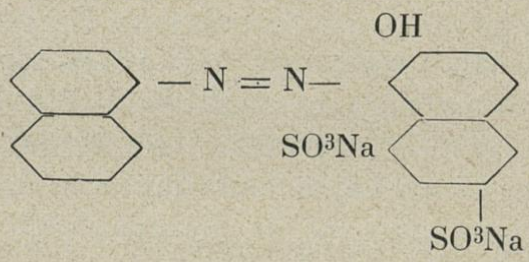
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



En général, les nuances obtenues avec l'acide β naphtoldisulfonique R tirent plus vers la partie violette du spectre; tandis que l'acide G fournit avec les diazoïques de la série benzénique des orangés, l'acide R donne des rouges (1).

Les colorants ainsi obtenus sont très nombreux ; c'est à ce groupe qu'appartiennent les *Ponceaux*, les *Ecarlates*, etc. (Voir le tableau ci-contre) (2).

EXEMPLE. — *Préparation du Ponceau cristallisé.*



(1) C'est précisément à cause de ce fait que ces acides ont été désignés sous les noms d'acides R et G. Ce sont les premières lettres des mots allemands Rot (rouge) et Gelb (jaune).

(2) Dans ce tableau et dans les suivants les lettres entre crochets désignent les initiales des maisons qui fabriquent ces colorants. (Voir pages 8 et 9).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

NOM DE LA MATIÈRE COLORANTE	AMINE DIAZOTÉE	COPULÉE A	NUANCE SUR LAINE
Ponceau 4 GB. [B. A. S. F.]			
Orangé Crocéine, Orangé brillant.	Aniline.	Acide de Schæffer	orangé.
Orangé G [A] [M. L. B.] [B. A. S. F.]	Aniline.	Acide G.	jaune orangé
Ponceau 2 G [A] [M. B. L.] [B. A. S. F.]	Aniline.	Acide R.	orangé rouge
Orangé III.	M. nitraniline.	Acide R.	orangé.
Ponceau G.	Toluidine.	Acide G.	orangé.
Ponceau RT.	Toluidine.	Acide R.	jaune orangé
Écarlate GR.	Xylidine.	Ac. de Schæffer.	rouge jaune
Ponceau 2 R [A].	Xylidine.	Acide R.	rouge.
Ponceau G.	Xylidine.	Acide G.	jaune orangé
Ponceau 3 R [M. L. B.]	ψ cumidine.	Acide R.	rouge.
Bordeaux B [M. L. B.]	α naphtylamine.	Acide R.	rouge.
Ponceau cristallisé [C].	α naphtylamine.	Acide G.	rouge.
Orangé II.	Ac. sulfanilique.	β naphtol.	orangé.
Roccelline.	Ac. naphtionique	β naphtol.	rouge.
Ponceau brillant.	Ac. naphtionique	Acide G.	rouge.
Azorubine 2 B.	Ac. naphtionique	Acide R.	rouge.
Crocéine 3 BX. [By].	Ac. naphtionique	Acide Crocéique.	rouge.

On peut diazoter l'α naphtylamine en la mettant simplement en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu et ajoutant une solution de nitrite de sodium mais si on veut dissoudre l'α naphtylamine dans l'acide étendu avant de diazoter il faut au préalable préparer le chlorhydrate d'α naphtylamine. Pour cela on dissout par exemple 100 grammes de base dans 400 à 500 grammes d'alcool chaud, on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique concentré ; le chlorhy-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

drate se dépose en paillettes argentines qu'on essore après complet refroidissement.

On dissout 18 parties de ce chlorhydrate dans 500 p. d'eau additionnée de 200 p. d'acide chlorhydrique au 1/10 et lorsque tout est dissous on refroidit à 0° avec de la glace et diazote en ajoutant une solution de 7 p. de nitrite de sodium dans 50 parties d'eau. Après environ 10 à 15 minutes, on verse cette liqueur dans une solution de 40 p. de sel G dissous dans 700 p. d'eau additionnée de 8 p. de soude caustique. La matière colorante se forme lentement et se précipite sous forme cristallisée ; on laisse reposer et sépare par essorage.

On peut aussi diazoter le chlorhydrate d'α naphtylamine en le mettant en suspension dans 200 p. d'HCl au 1/10 et ajoutant à 0° 100 p. d'une dissolution de nitrite de sodium à 7 gr. par litre, le sel de naphtylamine se dissout lentement et la suite de l'opération est alors la même.

Dérivés amidoazoïques

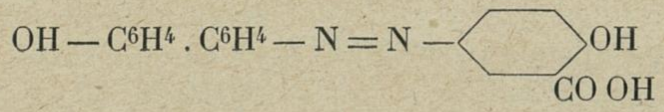
N'ont qu'un intérêt secondaire, le seul intéressant c'est le colorant rouge appelé *Substitut d'orseille*, découvert par Roussin et Poirrier en 1878 en combinant la diazoparanitraniline avec l'acide naphtionique.

Monoazoïques teignant sur mordants

La combinaison des dérivés diazoïques des acides amido-carboxyliques avec les amines et les phénols, ainsi que la combinaison des diazoïques avec ces acides,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fournissent des monoazoïques teignant la laine mordancée au chrome. Cette propriété de teindre sur mordants se rencontre à un plus haut degré chez les colorants dérivés de l'acide salicylique. Les *Jaunes d'alizarine* R. et G. G. (Höchst) résultent de la combinaison de l'acide salicylique respectivement avec le para et le métanitrodiazobenzène ; les *Jaunes diamants* s'obtiennent en copulant les acides diazobenzoïques avec l'acide salicylique. La *Flavine diamant* (Bayer) a pour constitution :

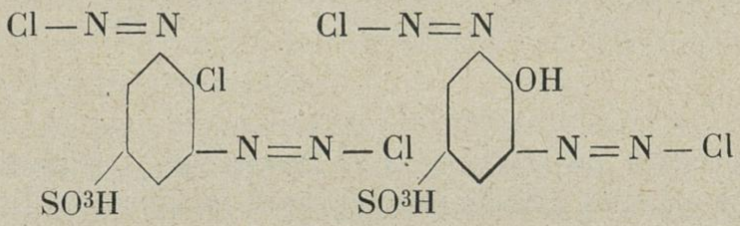


et se prépare en tetrazotant la benzidine, copulant avec 1 molécules d'acide salicylique et faisant bouillir avec de l'eau. La propriété de teindre sur mordant peut être attribuée au voisinage de la fonction OH et du carbonyle ; elle se retrouve en effet chez les monoazoïques dérivés des acides α naphtol-β carbonique et β-naphtol α carbonique.

Monoazoïques pouvant être chromés. — Cette catégorie particulière de monoazoïques a acquis une très grande importance dans la teinture de la laine. Elle comprend les oxymonoazoïques préparés à partir de l'orthoamidophénol (ou naphtol) ou de leurs dérivés de substitution. Ces colorants teignent la laine en bain acide, en nuances assez ternes mais qui sont transformées en nuances foncées brunes, bleues ou noires très belles et très solides lorsqu'on traite la fibre teinte par une solution de bichromate de potasse étendue et chaude. On prépare ces colorants en diazotant un dé-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

rivé ortho ou parasubstitué de l'orthoamidophénol ou de l'orthoamidonaphtol et en le combinant de préférence au β naphtol. On a également préparé des disazoïques dérivés du dioxydiamidophénol qui s'obtiennent par un procédé assez inattendu découvert à la B. A. S. F. (1). Si on diazote l'acide diamidochlorobenzènesulfonique et qu'on traite le tetrazoïque par un sel alcalin il échange son atome de chlore contre une fonction phénolique ; il suffit ensuite de copuler comme d'habitude.



Voici quelques-uns des monoazoïques chromables (2).

Noir d'alizarine à l'acide R [M. L. B].	Nitroorthoamidophénolsulfonique + β naphtol.
Noir diamant [By].	Orthoamidophénolsulfonique + dioxynaphtaline.
Noir d'anthracène au chrome [C].	Acide amidonaphtolsulfonique R + β naphtol.
Noir palatin au chrome [B. A. S. F.]	Acide o. o. amidophénol. p. sulfo. β naphtol.

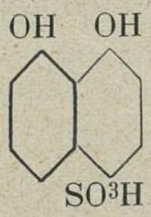
(1) Badische Anilin. u. Sodafabrik' *D. R. P.*, 138.268, 139.327. *E. P.* 20551 de 1901. *E. P* 16811 de 1901.

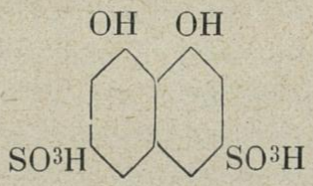
(2) D'après Nietzki, *Chemie der org. Farbstoffe*, 5e éd, p. 69. (1906).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dioxyazoïques

Ils résultent de la combinaison des diazoïques avec les dioxynaphtalines ou leurs acides sulfoniques. Les dioxynaphtalines les plus importantes à ce point de vue dont les isomères 1. 5. et 2. 7.; les acides sulfoniques les plus utilisés sont ceux dans lesquels les groupes OH sont en situation 1. 8. appelée position *péri* (acides péridioxynaphtalinesulfoniques). Parmi les acides monosulfoniques c'est l'acide S (1) et parmi les acides disulfoniques c'est l'acide chromotropique qui offrent le plus d'intérêt.





L'acide S, combiné aux diazobenzène ou diazotoluènes ou leurs acides sulfoniques donne une série

(1) L'*acide* S se prépare à partir de l'acide naphtaline α sulfonique qui est nitré et réduit : on obtient un mélange d'acides α naphtylaminesulphoniques 1. 5 et 1. 8 que l'on sépare ; l'acide 1. 8 naphtylaminesulfonique (acide de Schöllkopf) est sulfoné ce qui fournit l'acide naphtylamine 4. 8 disulfonique : (D. R. P. 40571). Le sel de sodium de cet acide est chauffé à l'autoclave avec de l'eau à 180° ou bien on le diazote et fait bouillir avec de l'eau le dérivé diazoïque, *D. R. P.*, 57 388 et 74 644.) Enfin l'acide α naphtol. 4. 8. disulfonique ainsi obtenu est fondu avec la soude (*D. R. P.*, 54 116).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de colorants appelés les *azofuchsines*. L'acide chromotropique donne les *chromotropes* ; ces colorants teignent la laine et ces teintures sont chromables. La nuance qui primitivement était rouge ou violette devient après chromage noire ou noir bleuâtre intense.

DISAZOIQUES

Les colorants disazoïques sont ceux qui renferment dans leur molécule deux fois le chromophore :

$$—N=N—$$

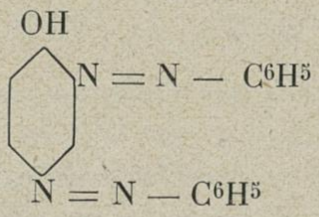
On appelle *disazoïques primaires* ceux qui résultent de la combinaison de deux molécules d'un diazoïque avec une seule molécule d'une amine ou d'un phénol. La caractéristique de ces composés c'est que les deux groupes chromophores $—N=N—$ sont liés au noyau qui porte les auxochromes.

Les *disazoïques secondaires* possèdent les chromophores et les auxochromes dans des noyaux différents. On peut les obtenir : 1° en diazotant un amidoazoïque et le combinant à une molécule d'une amine ou d'un phénol on a alors un *disazoïque secondaire non symétrique* ; 2° en tétrazotant une diamine et combinant à 2 mol. d'une amine ou d'un phénol on a un *disazoïque secondaire symétrique*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

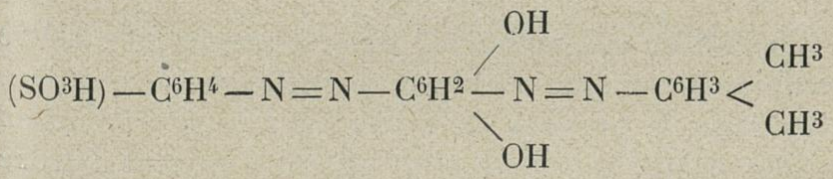
a. Disazoïques primaires

Phénolbisdiazobenzène



A été découvert par Griess parmi les produits de l'action du carbonate de sodium ou de baryum sur le nitrate de diazobenzène. Plus tard Griess l'a obtenu en combinant le nitrate de diazobenzène avec le benzène azophénol. Feuillets jaunes fondant à 131°. Les diazotoluènes fournissent des composés homologues.

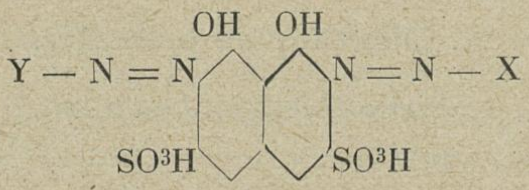
La résorcine, l'α naphtol, la chrysoïdine peuvent également être combinés à 2 molécules d'un diazoïque; ces deux molécules pouvant être identiques ou différentes. Ainsi la résorcine combinée à 1 mol. de diazoxylène et 1 mol. d'acide diazolsulfanilique donne le *Brun de résorcine* [Aktiengesellschaft].



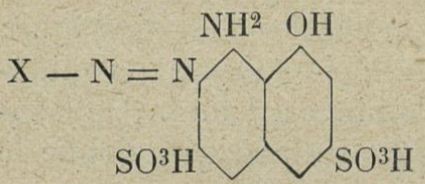
Les acides péridioxy ou périamidonaphtolsulfoniques donnent naissance à une immense variété de composés disazoïques.

Ainsi l'acide chromotropique peut être combiné à 2 molécules diazoïques pour donner des colorants de la forme.

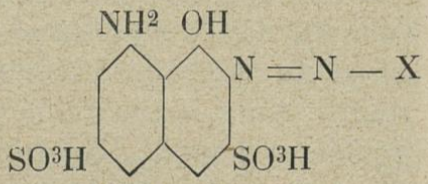
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Avec l'acide H il se présente une particularité. Lorsque la copulation se fait en milieu alcalin le groupe azoïque vient se placer dans le noyau naphtalique en position β voisine de l'hydroxyle ; si au contraire la copulation se fait en milieu acide, c'est dans la position β voisine du groupe amidé que vient se placer le groupement azoïque. Il en résulte qu'un même diazoïque fournira avec l'acide H deux colorants différents suivant que la combinaison aura eu lieu en milieu acide ou alcalin.

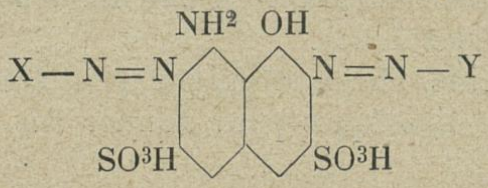


Milieu acide

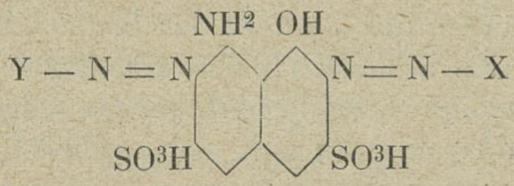


Milieu alcalin

Chacun de ces monoazoïques est susceptible d'être combiné à son tour avec une nouvelle molécule d'un diazoïque, le premier en milieu alcalin, le second en milieu acide. Donc, on peut obtenir, suivant l'ordre dans lequel on opère, deux disazoïques isomères :

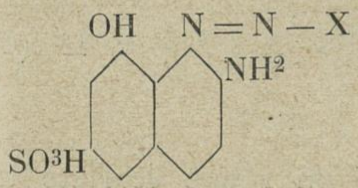


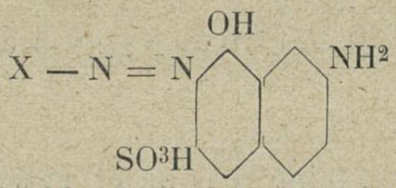
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



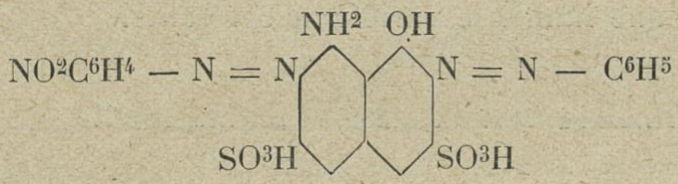
Les nuances des isomères ainsi préparés sont différentes.

L'acide amidonaphtolsulfonique G, se comporte comme l'acide H, en milieu acide la copulation se fait en ortho par rapport à NH^2, et en milieu alcalin, en ortho par rapport à OH.





Le *Bleu-noir naphtol* de Cassella est un colorant important de ce groupe, obtenu en combinant la diazoparanitraniline à l'acide H en milieu acide puis avec une mol. de diazobenzène en milieu alcalin :



b. Disazoïques secondaires dissymétriques

S'obtiennent par la diazotation d'un amidoazoïque et combinaison avec les composants usuels (amines ou phénols).

Les amidoazoïques de la série benzénique fournissent des rouges, des écarlates et des bordeaux ; ceux de la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

série naphtalénique donnent des bruns, des bleus et des noirs très intenses. Il faut remarquer que parmi les amidoazoïques, seuls ceux qui possèdent le groupement amidé en para sont susceptibles d'être diazotés; les orthoamidoazoïques ne le sont pas. Tous ces colorants sont des acides sulfoniques; le type en est fourni par l'*Écarlate de Biebrich*, découvert par Nietzki en 1879 et fabriqué par la maison Kalle de Biebrich (1). Il résulte de la diazotation de l'acide amidoazobenzènedisulfonique et combinaison avec le β naphtol :

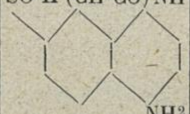
$$SO^3H - C^6H^4 - N=N - C^6H^3(SO^3H) - N=N - C^{10}H^7(OH)_{(\beta)}$$

Il teint la laine et la soie en rouge écarlate très vif.

On peut remplacer l'amidoazobenzène ou ses acides sulfoniques par d'autres amidoazoïques ainsi que le β naphtol par ses acides sulfoniques : on obtient ainsi une immense variété de colorants.

(1) Nietzki 1. *Berichte*, (1880) et *D.R.P.*, 18027.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

NOM DU COLORANT	AMINE DIAZOTÉE	COPULÉE A	REDIAZOTÉ ET COPULÉ A
Soudan III [A] (1).	Amidoazobenzène	β naphol.	
Rouge pour drap G [By].	Amidoazobenzène	Acide N. — W.	
Crocéine brillante [C].	Amidoazobenzène	Acide G.	
Rouge pour drap B [By].	Amidoazotoluène	Acide R.	
Rouge orseille A [By].	Amidoazoxylène.	Acide R.	
Ecarlate pour drap G [K].	Amidoazobenzène monosulfonique	β naphtol.	
Ecarlate de Biebrich [K].	Amidoazobenzène disulfonique.	β naphtol.	
Orseilline [By].	Amidoazotoluène sulfonique.	Acide N. W.	
Noir naphtylamine D [C].	α naphtylamine disulfonique.	α naphtylamine.	α naphtylamine.
Noir naphtol [C].	Ac. β naphtylamine di sulfonique G.	α naphtylamine.	Acide R.
Noir jais [By].	Amidobenzène-disulfo.	α naphtylamine.	Phényl α naphtylamine.
Noir de Biebrich breveté [K] 4 *NA*.	Ac. naphtionique	Ac. de Clève.	α naphtylamine.
Noir naphtaline acide [By].	Ac. métanilique.	Ac. de Clève.	α naphtylamine.
Noir diaminogène [C].		α naphtylamine.	Acide amidonaphtolsulfo G.

(1) Ces lettres indiquent les maisons qui fabriquent ces matières colorantes (voir page 8).

Les noirs azoïques sont des produits qui ont acquis une grande importance dans la teinture de la laine ; ils remplacent le campèche qui jusqu'alors était exclusivement employé pour teindre la laine en noir. Le premier d'entre eux fut le bleu-noir de la Badische

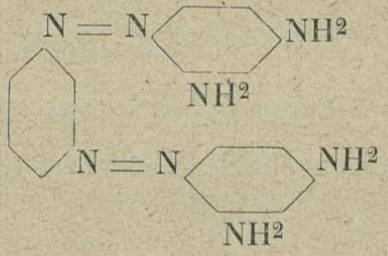
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Anilin und Sodafabrik (1883), suivi du Noir naphtol de Cassella.

c. Disazoïques secondaires symétriques

Ils résultent de la combinaison de deux molécules d'une amine ou d'un phénol avec le produit de la diazotation d'une molécule de diamine. Tandis qu'une monamine fournit à la diazotation un diazoïque, une diamine fournit un *tétrazoïque*.

Le disazoïque le plus anciennement connu est celui qui se trouve mélangé au triamidoazobenzène dans le *Brun Bismarck*, il provient de la combinaison de la tétrazométaphénylènediamine avec 2 molécules de métaphénylène diamine.



Lorsqu'il existe des difficultés particulières dans la préparation ou la tétrazotation de la diamine, on peut tourner la difficulté de la manière suivante : on diazote une monoamine nitrée et on copule à un composant quelconque (amine ou phénol), le nitromonoazoïque est traité par les sulfures alcalins qui ne s'attaquent qu'au groupe nitré et le transforment en groupe amidé, celui-ci est alors diazoté et copulé à une nouvelle molécule.

Un autre procédé consiste à diazoter le dérivé mo-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

noacylé de la diamine, de copuler le diazoïque à une amine ou un phénol et de traiter par les alcalis le monoacylamidoazoïque ainsi obtenu ; le groupement acylé est saponifié et l'amidoazoïque est diazoté et combiné à son tour avec une amine ou un phénol.

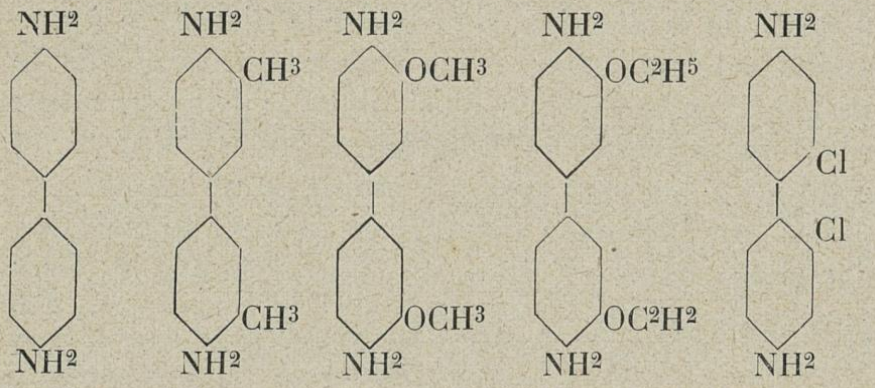
Ces procédés ont l'avantage de pouvoir fournir des composés *mixtes* c'est-à-dire dans lesquels les deux molécules qui ont été copulées au tétrazoïque sont différentes ; la forme générale de ces produits est la suivante :

$$X-N=N-\text{Diamine}-N=N-Y$$

Colorants directs pour coton. — Jusqu'en 1883, on ne connaissait pas de colorant azoïque capable de teindre le coton et les fibres végétales sans l'emploi d'un mordant. A cette époque, Bœttiger découvrit que la benzidine, tétrazotée et combinée à l'acide naphtionique fournit un rouge teignant le coton directement : c'est le *Rouge Congo*.

La propriété de donner des colorants substantifs ou directs pour coton appartient à tous les azoïques dérivés de la benzidine ou de quelques-uns de ses produits de substitution : la *tolidine*, obtenue à partir de l'o. nitrotoluène comme la benzidine l'est à partir de la nitrobenzine, la *dianisidine* dérivée de l'orthonitroanisol, la *diphénétidine* dérivée de l'o. nitrophénétol dont les constitutions sont exprimées par :

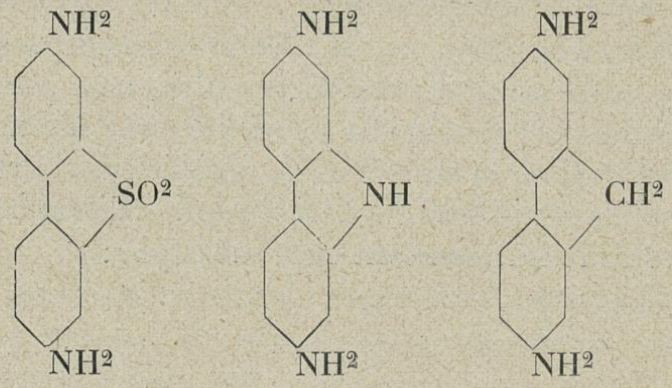
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Benzidine — Tolidine — Dianisidine — Diphénétidine — Meta dichlorobenzidine

Il est tout à fait remarquable que les dérivés méta substitués de la benzidine, tels que la métadichlorobenzidine, etc., fournissent des colorants diazoïques qui ne *sont pas substantifs*. Tous les colorants préparés au moyen des dérivés ortho substitués sont au contraire substantifs (pour coton).

La substantivité réapparaît si le groupement méta substitué est divalent comme dans la benzidine sulfone, le diamidofluorène, le carbazol, etc.



Benzidine sulfone — Diamido carbazol — Diamido fluorène

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les bases précédentes sont toutes des paradiamines dérivées du diphényle. On a trouvé un grand nombre d'autres paradiamines pouvant également conduire à des diazoïques pour coton.

Ce sont :

La paraphénylène diamine (1),

$$NH^2 — C^6H^4 — NH^2$$

Le diamidostilbène (2),

$$NH^2 — C^6H^4 — CH = CH — C^6H^4 — NH^2$$

L'acide diamidostilbène disulfonique (3),

$$NH^2 — C^6H^3(SO^3H) — CH = CH — C^6H^3(SO^3H) — HN^2$$

La diamidodiphénylamine,

$$NH^2 — C^6H^4 — NH — C^6H^4 — NH^2$$

La diamidodiphénylurée (4),

$$NH^2 — C^6H^4 — NH — CO — NH — C^6H^4 — NH^2$$

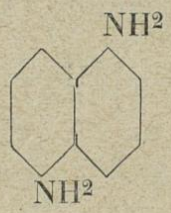
La diamidodiphénythiourée,

$$NH^2 — C^6H^4 — NH — CS — NH — C^6H^4 — NH^2$$

(1) *D. R. P.*, 42011 et 42814.
(2) Bender 1. *Berichte*. (1886) et *D. R. P.*, 39756.
(3) *Ibid.*, *D. R. P.*, 38735.
(4) *D. R. P.*, 46.737.

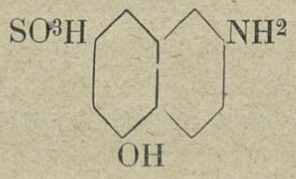
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Toutes les paradiamines ne fournissent pas des colorants substantifs, exemple : le paradiamidodiphénylméthane et le paradiamidodibenzyle n'en donnent pas. Au contraire, la naphtylène diamine 1.5 ou ses acides sulfoniques



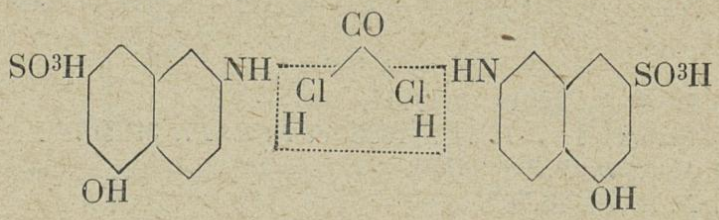
donnent des diazoïques pour coton.

Les causes qui déterminent la substantivité sont encore fort mal connues ainsi les colorants obtenus en combinant l'acide 2. 5. 7 amidonaphtolsulfonique



ou ses dérivés avec les diazoïques jouissent également de la propriété de teindre le coton directement.

Ainsi, l'urée obtenue en condensant cet acide avec le gaz phosgène d'après la réaction :



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

est la base d'une série nombreuse de matières colorantes parmi lesquelles on rencontre le *Benzoorange solide S*, les *Benzoécarlates*, etc. (Muller, *Z. angew. ch.* t. XXIII, p. 1489, 1910).

Copulation des tétrazoïques. — La tétrazobenzidine et la plupart des tétrazoïques des autres paradiamines (diamidostilbène) ne se combinent pas instantanément avec les deux molécules de l'amine ou du phénol avec lesquels on les met en présence. En milieu alcalin, ou en présence d'acide acétique ou d'acétate de sodium, la tétrazobenzidine se combine d'abord à une molécule d'amine ou de phénol ; il faut chauffer légèrement pour réaliser la combinaison avec la seconde molécule. Ceci permet de préparer des diazoïques mixtes de la forme :

$$X-N=N-C^6H^4-C^6H^4-N=N-Y$$

en nombre considérable.

Il faut aussi se rappeler que la copulation avec les acides amidonaphtolsulfoniques se fait différemment suivant que le milieu est alcalin ou acide : c'est surtout dans le cas des diazoïques secondaires symétriques que ce fait a trouvé de nombreuses applications.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

NOM DE LA MATIÈRE COLORANTE	BASE TÉTRAZOTÉE	COMBINÉE A
Rouge Congo [A].	Benzidine.	2 mol. ac. naphtionique.
Congo-Corinthe G [A].	Benzidine.	1 mol. ac. naphtionique. 1 mol. acide N. W.
Violet diamine N [C].	Benzidine.	2 mol. ac. amidonaphtol-sulfonique G (sol. acide).
Brun diamine V [C].	Benzidine.	1 mol. ac. amidonaphtol-sulfo G (alcalin) + m. phénylènediamine.
Ecarlate diamine [C].	Benzidine.	1 mol. ac. β naphtoldi-sulfo G. 1 mol. phénol. et éthylation.
Benzoorange R [By].	Benzidine.	1 mol. ac. salicylique. 1 mol. ac naphtionique.
Noir diamine RO [C].	Benzidine.	2 mol. ac. amidonaphtol-sulfo G en sol. alcaline.
Rouge anthracène [By].	o. nitrobenzidine.	1 mol. ac. salicylique. 1 mol. acide N. W.
Bleu diamine BB [C].	Benzidine.	2 mol. ac. H. en milieu alcalin.
Brun diamine [M].	Benzidine.	1 mol. ac. salicylique. 1 mol. ac. amidonaphtol-sulfo G.
Benzo purpurine 4B [By Lev].	Tolidine.	2 mol. ac. naphtionique.
Bleu diamine 3 B [C].	Tolidine.	2 mol. acide H.
Bleu diamine BX [C].	Tolidine.	1 mol. ac. H. en sol. alcaline. 1 mol. ac. N. W.
Bleu dianile G.	Dianisidine.	2 mol. ac. chromotropique.
Noir diamine 30 [C].	Ethxoybenzidine.	2 mol. ac. amidonaphtol. sulfonique G en sol. alcaline.
Benzopurpurine 10 B. [By Lev]	Dianisidine.	2 mol. ac. naphtionique.
Pourpre de Hesse N [L].	Diamidostilbène disulfo	2 mol. β naphtylamine.
Orangé Pyramine [By].	Ac. Benzidinedisulfo.	2 mol. nitro. m. phénylènediamine.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

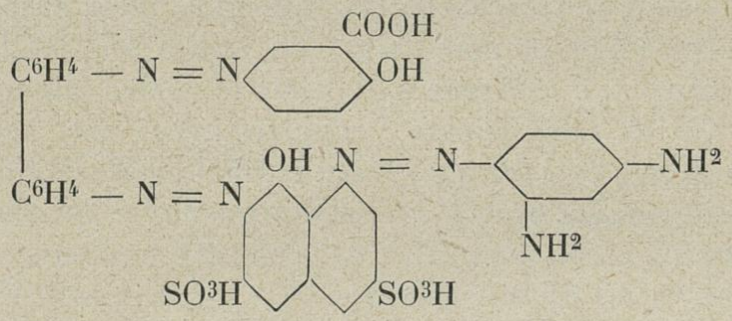
TRISAZOIQUES

Renferment le groupe N = N trois fois. Ce sont, en général, des colorants très intenses et dont les nuances tirent vers le bleu, le vert foncé ou le noir. On peut les obtenir par plusieurs procédés :

1° On prépare un disazoïque secondaire symétrique qui renferme un groupe NH^2 diazotable. Il suffit pour cela que ce groupement amidé ne se trouve pas en ortho par rapport au chromophore N = N —. On diazote et copule le diazodisazoïque ainsi obtenu :

Exemple : *Bronze diamine G* [C].

On combine la tétrazobenzidine à 1 molécule d'acide salicylique, et 1 molécule d'acide amidonaphtol disulfonique H (milieu alcalin), diazote et copule à la métaphénylène diamine.



Un grand nombre de ces colorants sont obtenus en remplaçant d'une part la benzidine par d'autres diamines et l'acide H par l'α naphtylamine ou les acides de Clève ;

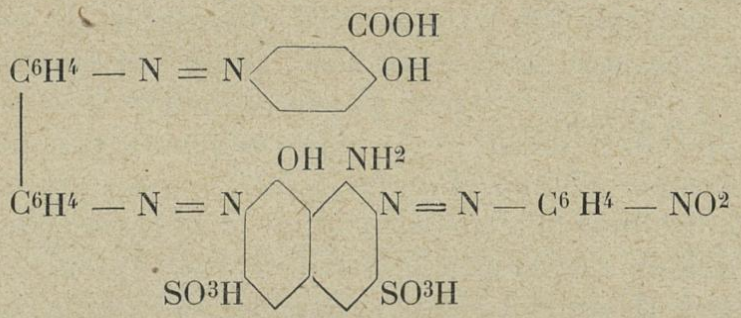
2° On prépare un disazoïque secondaire symétrique mixte en combinant une tétrazodiamine, d'une part à une molécule quelconque et d'autre part à 1 molécule

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'un phénol ou une diamine susceptible d'être copulée à un autre diazoïque.

Exemple : *Vert diamine* [C].

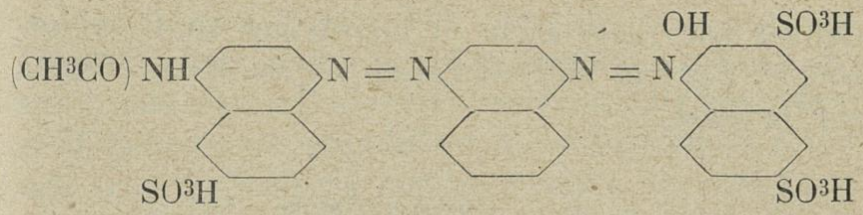
On copule la tétrazobenzidine avec 1 molécule d'acide salicylique et 1 molécule d'acide H en milieu alcalin. La réaction terminée on combine à ce colorant une molécule de diazoparanitraniline en milieu acide.



On a vu que s'il existe des difficultés pour préparer la tétrazodiamine nécessaire, on utilise une méthode détournée qui consiste à diazoter le dérivé monoacétylé de la paradiamine, copuler avec une amine, diazoter et copuler à nouveau et finalement saponifier le groupement acétylé. L'amidodisazoïque est diazoté et copulé à son tour. C'est par cette méthode que sont préparés les *diaminogènes*.

Les acétylnaphtylènediaminesulfoniques sont diazotées, copulées à l'α naphtylamine, le colorant rediazoté et combiné à un acide naphtoldisulfonique ou amidonaphtoldisulfonique. Avec l'acide R, on obtient le disazoïque.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Après élimination du groupe acétyle, on a le *Bleu diaminogène* G. [C] qui peut être diazoté et copulé à nouveau. Les colorants du type diaminogène qui renferment le reste d'une paradiamine teignent le coton directement et ces teintures sont susceptibles d'être diazotées sur fibre et combinées aux phénols ou naphtols : les colorants ainsi produits sont des trisazoïques.

NOM DU COLORANT	COMPOSITION
Benzo olive [By].	Benzidine → Acide salicylique. α naphtylamine — acide H.
Benzo bleu-noir R [By].	Tolidine → Ac. naphtolsulfonique. N. W. α naphtylamine — acide N. W.
Vert Diamine B [C].	Benzidine → acide H — p. nitraniline. Acide salicylique.
Azocorinthe [O].	Tolidine → Résorcine — ac. naphtionique. Ac. amidophénolsulfonique.

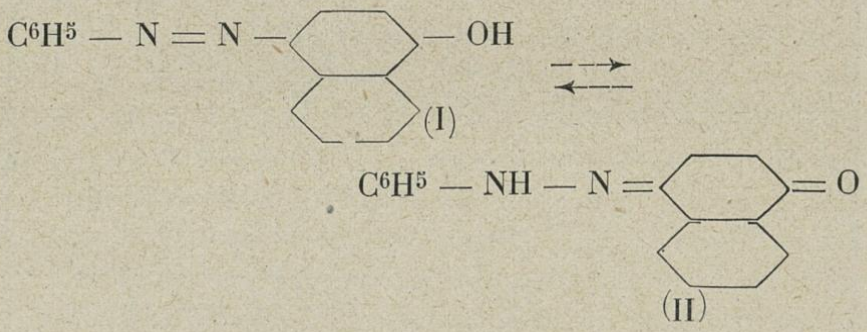
Il est facile à comprendre qu'un trisazoïque renfermant encore une fraction NH^2 diazotable pourra

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

donner par diazotation et copulation un tétrakisazoïque. Souvent cette dernière copulation s'effectue sur la fibre.

IV. — HYDRAZONES

Elles résultent de l'action de l'hydrazine ou des hydrazines substituées sur les aldéhydes et les cétones. Les plus importantes sont les *phénylhydrazones* obtenues à partir de la phénylhydrazine, de ses dérivés, nitrés, sulfonés, etc. ; ce sont des corps colorés dont certains constituent de véritables matières colorantes. Il existe une relation très étroite entre les phénylhydrazones et les colorants azoïques ; ainsi la benzène azo α naptol est identique avec la phénylhydrazone de l'α naphtoquinone, obtenue en traitant cette quinone par la phénylhydrazine.



L'identité de ces deux substances indique que dans l'un des cas la réaction a été accompagnée d'une transposition moléculaire ; dans le sens de gauche à droite ou vice versa.

On avait pensé d'abord à attribuer aux azoïques

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

une constitution quinonique. Les différences constatées chez les orthooxy ou orthoamidoazoïques et leurs isomères para avaient fait ranger les dérivés ortho parmi les hydrazones tandis qu'on considérait les colorants paraoxy ou para amidés comme de véritables azoïques (1). Cependant les travaux de Goldschmid et Lœw-Berr, Mac-Pherson, Wilstaetter et Véraguth, R. Auwers pour ne citer que les plus récents ont montré que les ortho et les paraoxyazoïques ont une constitution analogue et que selon toute vraisemblance elle n'est pas quinonique.

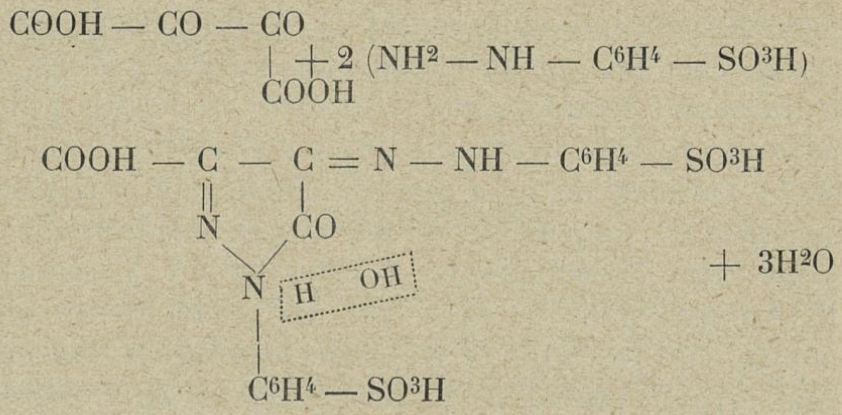
Les hydrazones utilisées comme matières colorantes sont généralement cycliques : le *jaune d'isatine* est le sel de Na de la parasulfophénylhydrazone de l'isatine, le *rouge de phénanthrène* est le sel de sodium de la parasulfodiphénylhydrazone de la phénanthrène quinone.

Tartrazine

La matière colorante de cette série qui présente le plus d'intérêt est la tartrazine. Elle a été découverte par Ziegler et Locher (2) en 1884 en traitant l'acide dioxytartrique par l'acide phénylhydrazine parasulfonique. On avait d'abord admis que la matière colorante est une diphénylhydrazone, mais les travaux d'Anschütz (3), Gnehm et Benda, ont montré que c'est une pyrazolone.

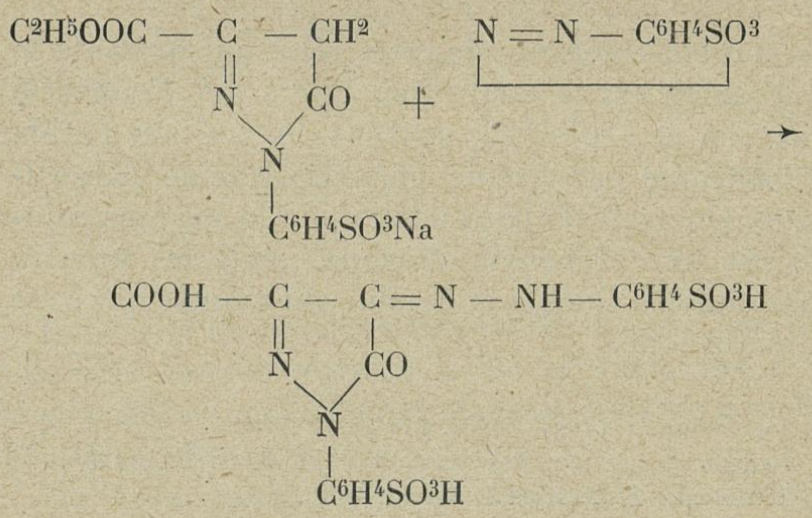
(1) Goldschmidt et Lœw-Berr. *Berichte*, (1905).
(2) Ziegler et Locher. *Berichte* (1887) et *D. R. P.*, 34294.
(3) Anschütz. 2. *Liebig's Annalen* (1896).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Il suffit de chauffer l'acide phénylhydrazine sulfonique avec du dioxytartrate de sodium et un peu d'eau.

La tartrazine s'obtient encore, en partant de l'éther oxalacétique sur lequel on fait agir d'abord l'acide phénylhydrazinesulfonique ce qui donne une pyrazolone puis on combine celle-ci à l'acide diazosulfanilique et on saponifie la fonction carboxéthyle.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'azoïque qui se forme, s'isomérisant vraisemblablement en hydrazone. La tartrazine commerciale constitue le sel de sodium : poudre jaune orangé, teignant la laine en belle nuance jaune verdâtre. Si on remplace la phénylhydrazine sulfonique par d'autres dérivés et l'éther oxalacétique par des composés analogues on obtient d'autres matières colorantes de ce groupe.

V. DÉRIVÉS DU STILBÈNE

Le stilbène ou diphényléthylène

$$C^6H^5 — CH = CH — C^6H^5$$

est un hydrocarbure auquel se rattachent un certain nombre de matières colorantes déjà assez anciennes. En 1883, Walter obtint un colorant jaune orangé en chauffant l'acide paranitrotoluènesulfonique avec la soude caustique (1). Bender montra que ce produit dérive du stilbène, car par la réduction il fournit l'acide diamidostilbènedisulfonique :

$$(SO^3H)\ NH^2\ C^6H^3 — CH = CH — C^6H^3\ NH^2\ (SO^3H)$$

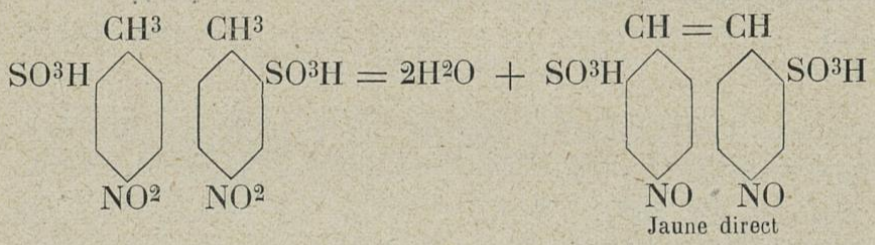
Suivant les conditions dans lesquelles s'effectue le traitement de l'acide paranitrotoluènesulfonique par la soude on peut avoir des produits différents. La soude étendue et bouillante donne le *jaune soleil* ou *Curcumine* S. (2) la soude concentrée agissant vers

(1) Walter 1. *Bull. Soc. Mulhouse.* (1887).
(2) G. Schultz 4 et Bender. *Berichte* (1886).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

80° fournit le *jaune direct* G. (Kalle) (1). Tous ces produits teignent le coton directement en jaune orangé ; soumis à l'action des oxydants, ils donnent des colorants de nuance plus verdâtre, *Jaune d'or mikado*, au contraire par réduction la nuance devient orangé rouge : *Orangé mikado* de Léonhardt, etc (2).

D'après Fischer et Hepp, le jaune soleil serait l'azoxystilbènedisulfonique, le jaune direct le dinitrosostilbène disulfonique. Ils résulteraient de la condensation de deux molécules de l'acide paranitrotoluènesulfonique avec oxydation intramoléculaire.



Jaune direct

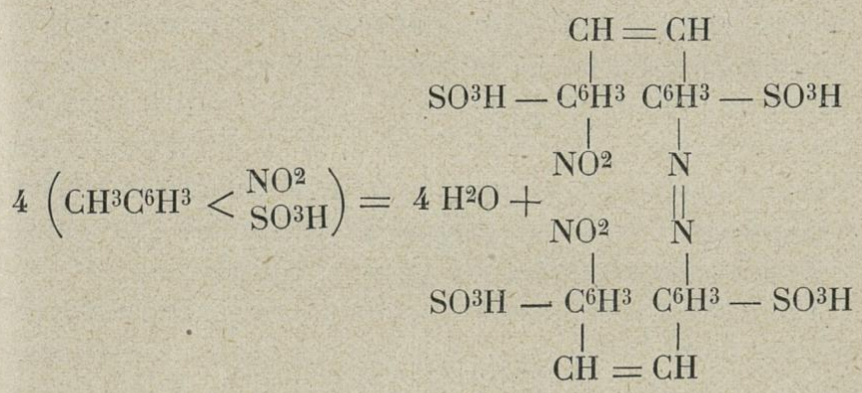
L'oxydation transformerait ce dérivé en acide dinitrostilbènedisulfonique qui serait le *jaune mikado*. Cette constitution est devenue inadmissible depuis que le véritable acide dinitrostilbènedisulfonique a été préparé par Green et Wahl en oxydant l'acide paranitrotoluène sulfonique au moyen de l'hypochlorite de sodium (3) ; c'est un corps faiblement coloré en jaune ne teignant pas le coton.

L'oxydation alcaline donne suivant les conditions à côté de l'acide dinitrostilbènedisulfonique plus ou

(1) O. Fischer et Hepp. 1. *Berichte*. (1893 et 1895).
(2) *D. R. P.*, 46252, 48528.
(3) Green 2 et Wahl. *Berichte*. (1897).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

moins d'acide dinitrodibenzyldisulfonique et tous deux fournissent des matières colorantes sous l'influence des réducteurs alcalins. Ces colorants semblent identiques aux couleurs mikado et portent les noms de *jaunes et orangés stilbène*. La constitution de ces produits a été établie par Green et ses collaborateurs (1) en étudiant les diverses aldéhydes qu'ils fournissent par l'oxydation permanganique. Les jaunes renferment deux noyaux stilbéniques liés par un groupe azoïque.



Lorsqu'on traite le paranitrotoluènesulfo par la soude en présence de composés amidés comme le paraamidophénol, la paraphénylènediamine, la benzidine, la dehydrothiotoluidine, etc., on obtient de nouveaux colorants qui se nomment : *polychromine*, *jaune arnica*, *orangé Chicago*, *curcuphénine*, etc.

(1) Green 3 Madzen et Scholefield. *Chem. Loc.* (1904).
Green 4 Davies et Horsfall. *Ibid.* (1907).
Green 5 Baddiley. *Ibid.* (1908).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Exemples de préparation

Acide paranitrotoluènesulfonique

$$NO^2 - C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ SO^3H & (2) \end{cases}$$

On prépare 2 kgr. d'acide sulfurique fumant à 30 0/0 de SO^3 qu'on chauffe vers 60-65° et on y projette lentement et en agitant constamment 500 gr. de paranitrotoluène. Lorsque tout est ajouté on chauffe encore jusqu'à ce qu'une goutte du liquide se dissolve entièrement quand on la laisse tomber dans l'eau et qu'on ne perçoive plus l'odeur du dérivé nitré primitif. On verse alors lentement dans 8 à 10 litres d'eau froide et on ajoute du sel jusqu'à ce que le dérivé sodique de l'acide sulfonique se précipite. On laisse refroidir, essore et sèche.

Pour avoir le sel de sodium pur il faut le faire recristalliser dans l'eau mais pour la transformation en matière colorante cela est inutile. Il suffira de connaître la quantité de sel pur qui se trouve dans le produit obtenu, pour cela on détermine combien il renferme de NaCl, ce qui est facile en incinérant un poids connu du produit avec de l'acide sulfurique concentré et pesant le sulfate de soude formé ; on a alors deux équations qui permettent de résoudre le problème.

Jaune direct

On chauffe à 80° 5 parties d'une lessive de soude caustique à 17° Bé et on y projette 1 partie du sel de sodium de l'acide sulfonique précédent ; la masse

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

s'épaissit et se colore en brun orangé ; au bout de quelque temps on verse dans 20 fois son poids d'eau, laisse déposer et filtre.

VI. — COLORANTS DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE

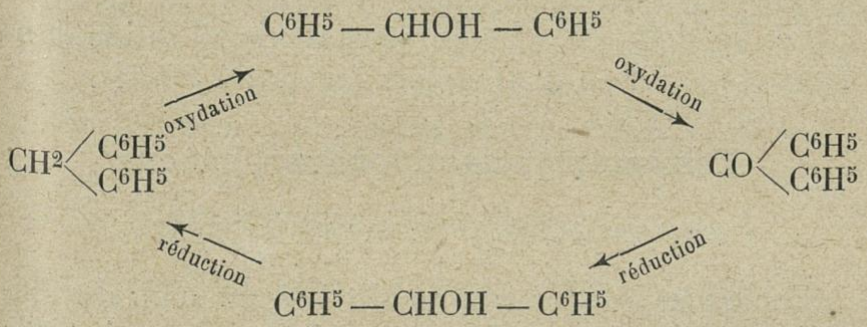
Le *diphénylméthane* est un hydrocarbure :

$$C^6H^5 — CH^2 — C^6H^5$$

auquel se rattachent, d'une façon plus ou moins directe un certain nombre de matières colorantes. Cet hydrocarbure donne, à l'oxydation, une cétone : la *benzophénone*

$$C^6H^5 — CO — C^6H^5$$

et celle-ci soumise à la réduction fournit d'abord un alcool secondaire : le *diphénylcarbinol* ou *benzhydrol* puis, par une réduction plus avancée, elle régénère le diphénylméthane :



Ces composés sont incolores ; les matières colorantes s'obtiennent en partant de leurs dérivés amidés ou alcoylamidés. Ceux-ci présentent le même cycle de réactions que les précédents. Les seuls dérivés amidés

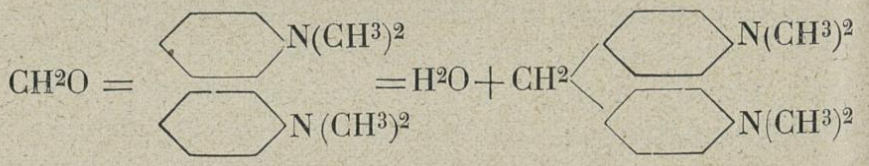
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

intéressants sont ceux dans lesquels les groupes amidés ou alcoylamidés sont en situation para, comme par exemple le *tétraméthyldiamidodiphénylméthane*, la *tétraméthyldiamidobenzophénone*, le *tétraméthyldiamidodiphénylcarbinol*.

Tétraméthyldiamidodiphénylméthane

$$N(CH^3)^2 - C^6H^4 - CH^2 - C^6H^4 - N(CH^3)^2$$

Il se prépare par une réaction très simple qui consiste à traiter une dissolution de diméthylaniline dans l'acide chlorhydrique étendu par l'aldéhyde formique : 1 molécule d'aldéhyde se condense avec 2 molécules d'amine tertiaire et la soudure se fait en para.



Le produit est purifié par recristallisation dans l'alcool ; il forme des feuillets fondant à 90-91°.

Tétraméthyldiamidobenzophénone

$$(CH^3)^2N - C^6H^4 - CO - C^6H^4 - N(CH^3)^2$$

Encore appelé cétone de Michler du nom du chimiste qui l'a découverte en 1876 (1), en traitant la diméthylaniline par l'oxychlorure de carbone. Ce pro-

(1) W. MICHLER 1. *Berichte* (1876). W. MICHLER 2 et DUPERTUIS *Ibid.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

cédé est encore appliqué aujourd'hui, il consiste à faire absorber le gaz par la diméthylaniline jusqu'à ce que l'augmentation de poids corresponde à 1 molécule d'oxychlorure pour 2 molécules de diméthylaniline ; le produit est alors chauffé en autoclave, versé dans l'eau et séparé de la diméthylaniline en excès par un courant de vapeur d'eau.

$$COCl^2 + 2C^6H^5N(CH^3)^2 = 2HCl + CO < \begin{matrix} C^6H^4 - N(CH^3)^2 \\ C^6H^4 - N(CH^3)^2 \end{matrix}$$

La condensation se fait exclusivement en para par rapport à l'azote ; il se forme comme produits accessoires de l'acide diméthylamidobenzoïque et de l'hexaméthyltriamidodibenzoylbenzène.

$$(CH^3)^2N - C^6H^4 - CO - \underset{\displaystyle N(CH^3)^2}{\overset{|}{C^6H^3}} - CO - C^6H^4 - N(CH^3)^2$$

La cétone de Michler cristallise en feuillets grisâtres fondant à 179°, solubles dans les acides avec une coloration jaune ; elle teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en jaune pâle.

Tétraméthyldiamidobenzhydrol

$$(CH^3)^2N - C^6H^4 - CHOH - C^6H^4 - N(CH^3)^2$$

Encore appelé *hydrol de Michler*. On peut l'obtenir par oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylméthane ou par la réduction de la cétone de Michler en milieu alcalin. Le premier procédé a l'avantage de dispenser de la préparation de la cétone de Michler et

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'éviter par conséquent la manipulation de l'oxychlorure de carbone qui est toxique.

L'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylméthane s'effectue en solution acétique au moyen de la quantité théorique de bioxyde de plomb (1).

La réduction alcaline de la cétone de Michler se fait facilement par l'amalgame de sodium en milieu alcoolique bouillant (2) ou par le zinc en poudre et la soude caustique au sein de l'alcool amylique bouillant (3). Plus récemment on a proposé le calcium et l'alcool (4).

L'hydrol de Michler se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, forme des prismes f. à 96° ; chauffé en solution alcoolique il se transforme en un produit de déshydratation. Il se dissout dans les acides avec une magnifique coloration bleu violacée, instable, et teint la laine et la soie en bleu fugace.

Auramine

$C^{17}H^{21}N^3$

C'est la seule matière colorante, importante du groupe du diphénylméthane. Découverte par Kern et Caro en 1883 en fondant la cétone de Michler avec du chlorhydrate d'ammoniaque et du clorure de zinc. (5)

(1) — *D. R. P.*, 79250.
(2) Michler et Dupertuis. *Loc. cit.*
(3) B. A. S. F. *D. R. P.*, 27032.
(4) Marschalk et Nicolajewski. *Berichte*. (1910).
(5) B. A. S. F. 29060 (1886), 38433 (1886), 31936 (1886).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - N(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4 - N(CH^3)^2 \end{array} + NH^3 = H^2O + NH = \begin{array}{l} C^6H^4 - N(CH^3)^2 \\ | \\ C \\ | \\ C^6H^4 - N(CH^3)^2 \end{array}$$

Dans le but d'éviter l'emploi de l'oxychlorure de carbone, Walter en 1887 (1) et Sandmeyer en 1893 (2) préparèrent l'auramine en faisant passer un courant d'ammoniac dans un mélange fondu de tétraméthyldiamidodiphénylméthane et de soufre.

Il se forme dans ces conditions la thiocétone qui réagit avec l'ammoniaque.

L'auramine s'obtient encore en traitant par la diméthylaniline le produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la para diméthylbenzoylméthylaniline (3).

La base libre de l'auramine est incolore, ses sels sont colorés et cristallisent facilement ; le produit commercial est formé par le chlorhydrate de la base. C'est un colorant basique teignant la laine, la soie, et le coton mordancé au tannin en jaune ; on l'emploie aussi pour colorer le papier.

La réduction fournit la leucoauramine $C^{17}H^{23}N^3$.

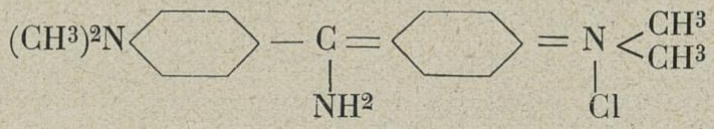
Il existe une série d'auramines qui s'obtiennent à partir des homologues de la cétone de Michler ou des amidoditolylméthanes ; par exemple l'*auramine G.* est

(1) Walter 2. *Bull. Soc. Ind. Mulhouse* (1895).
(2) Geigy. *D. R. P.*, 53614 et 58277.
(3) Farbwerke Hoechst, *D. R. P.*, 41751 et 44077.

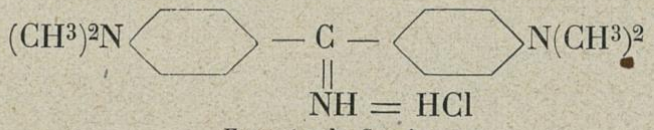
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

obtenue au moyen du diméthylditolylméthane, le soufre et l'ammoniaque (1).

La constitution des auramines a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (2) ; on semble d'accord aujourd'hui pour attribuer à l'auramine ordinaire la constitution exprimée par l'une ou l'autre des deux formules :



Formule de Stock



Formule de Graebe

L'auramine est le *chlorhydrate de tétraméthyldiamidodiphénylimine*, si on la considère comme possédant la constitution admise par Graebe. Cette formule semble corroborée par la facile hydrolyse du colorant par les acides étendus qui fournit de la cétone de Michler et de l'ammoniaque. Cependant, il existe d'autres raisons pour lesquelles certains auteurs ont cru devoir attribuer à l'auramine une constitution quinonique (voir Nietzki (3). Il y aurait peut-être encore une autre manière de représenter l'auramine : on sait en effet que la cétone de Michler est un colorant faible qui se colore en jaune intense au contact

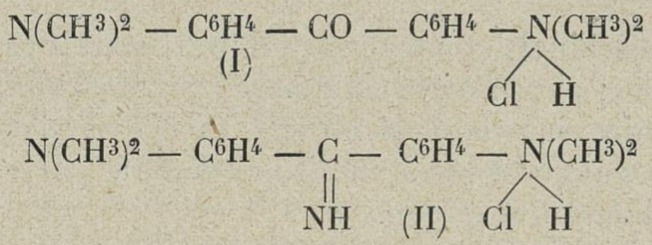
(1) B. A. S. F., *D. R. P.*, 67478.

(2) Graebe 1. *Berichte* (1887). — Kehrmann 1. *Berichte* (1887). — Stock. *Journ. prakt. Chem.* (1893)

(3) Nietzki. *Chimie des organ. Farbstoffe*. 5e édition, p. 131.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des acides. Il est vraisemblable que dans le cas du chlorhydrate le sel possède la constitution (I) ; par analogie, le chlorhydrate de l'imine correspondante c'est à dire de l'auramine devrait avoir une constitution (II).

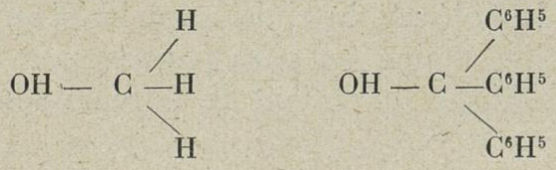


L'auramine est un colorant basique employé surtout dans l'impression du coton avec un mordant au tannin.

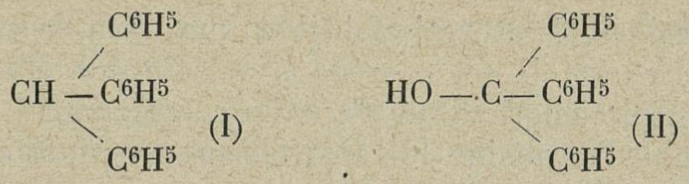
VII. — TRIPHÉNYLMÉTHANE

Généralités. — Le triphénylméthane et ses homologues supérieurs : diphényltotylméthane, phényl-ditolylméthane, etc., sont des hydrocarbures incolores et cristallisés qui fournissent un grand nombre de matières colorantes. Celles-ci dérivent des produits d'oxydation de ces carbures c'est à dire des *carbinols*. Considérons le triphénylméthane (I) dont le carbinol est le triphénylcarbinol (1) (II).

(1) Kolbe a donné le nom de carbinol à l'alcool méthylique ou esprit de bois le plus simple des alcools. On voit que le triphénylcarbinol est de l'alcool méthylique dans lequel 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 radicaux phénylés C^6H^5.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Les carbinols comme les carbures sont des corps incolores; pour arriver aux matières colorantes il faut introduire dans la molécule des carbinols des groupements auxochromes en situation para par rapport au carbone méthanique.

On aura ainsi deux groupes de colorants :

1° ceux dans lesquels les auxochromes sont des fonctions NH^2 et NR^2 ;

2° ceux dans lesquels les auxochromes sont des fonctions OH.

On peut donc diviser les colorants du triphénylméthane en *dérivés amidés* (et *alcoylamidés*) et en *dérivés hydroxylés*.

Les dérivés amidés comprennent: *le vert malachite*, *les fuchsines* et *leurs produits de substitution*.

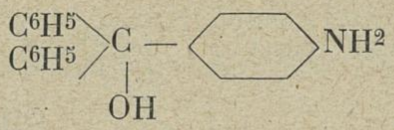
Les dérivés hydroxylés comprennent les *aurines*.

Enfin on rattache aussi au triphénylméthane les colorants dérivés de l'acide phtalique, *phtaléines* et *rhodamines*.

I. — DÉRIVÉS AMIDÉS

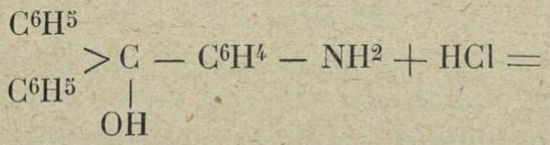
Si dans la molécule du triphénylcarbinol on introduit une fonction amine en para par rapport au carbone méthanique on obtient le paraamidotriphénylcarbinol.

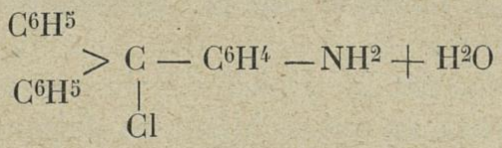
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Ce composé est incolore mais il donne avec les acides minéraux des sels colorés en rouge orangé et possédant un très faible pouvoir tinctorial. Ces sels colorés se forment par la réaction d'une molécule de base sur une molécule d'acide avec élimination d'une molécule d'eau. Il y a deux manières d'envisager cette réaction.

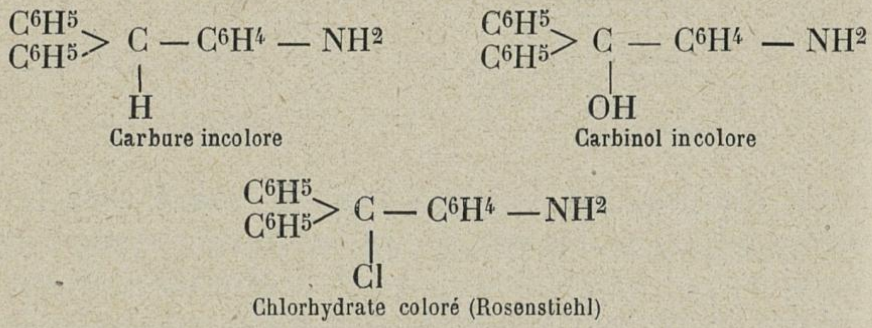
La plus simple c'est la suivante :





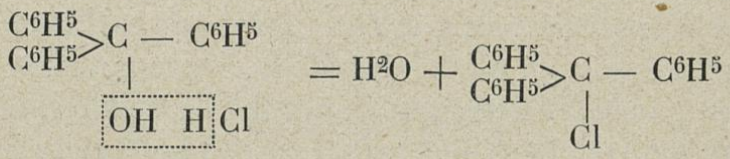
dans laquelle on voit que l'hydroxyle du carbinol a été remplacé par un atome de chlore. Cette notation proposée par M. Rosenstiehl pour tous les sels colorés des dérivés du triphénylméthane a été combattue et presque abandonnée depuis malgré son apparente simplicité. C'est que si l'on compare entre elles les formules du chlorhydrate, du carbinol et celle du carbure que l'on obtient en réduisant le carbinol, on constate une très grande analogie dans la constitution :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



les deux premiers sont incolores, le chlorhydrate seul est coloré et cependant il ne diffère du carbure incolore que par la substitution de Cl à H; or, si dans un hydrocarbure on remplace un ou plusieurs atomes d'hydrogène par du chlore, le dérivé qu'on obtient est en général encore incolore. C'est ainsi que la benzine et le toluène par exemple donnent des dérivés chlorés incolores; le méthane CH^4 est un gaz incolore, ses dérivés mono, di et trichlorés (chloroforme) sont incolores. La notation de M. Rosenstiehl paraît donc insuffisante.

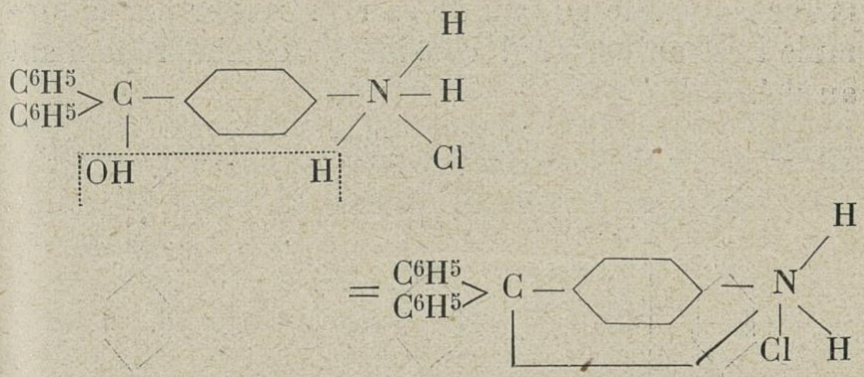
D'autre part le triphénylcarbinol et le triphénylchlorométhane, qui s'obtient en faisant agir l'acide chlorhydrique sec sur lui sont tous deux incolores,



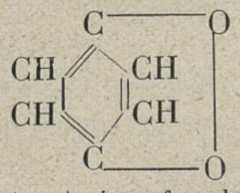
la coloration n'apparaît que s'il y a dans la molécule une fonction amine en situation para. Il semble donc, puisque ce groupement amidé est nécessaire à la formation d'un sel coloré, qu'il doive participer à la réaction. On peut admettre que l'acide se fixe

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

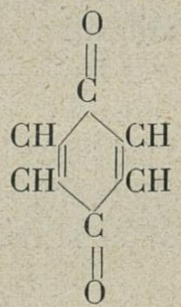
d'abord sur le groupement amidé basique pour donner un sel normal qui se deshydrate ensuite.



Le sel coloré serait alors le chlorhydrate d'une base $C^{19}H^{15}N$ différant du carbinol par une molécule d'eau en moins mais qui n'a pu être isolée jusqu'ici et à laquelle MM. Baeyer et Viliger ont donné le nom de *fuchsonimine* (1). La formule précédente a été proposée par MM. Fischer pour tous les colorants amidés du triphénylméthane ; elle a l'avantage de considérer ces colorants comme des dérivés de la quinone. Depuis les travaux de Fischer la constitution de la quinone elle-même a été modifiée ; on lui attribue actuellement la formule B.



A — Ancienne formule

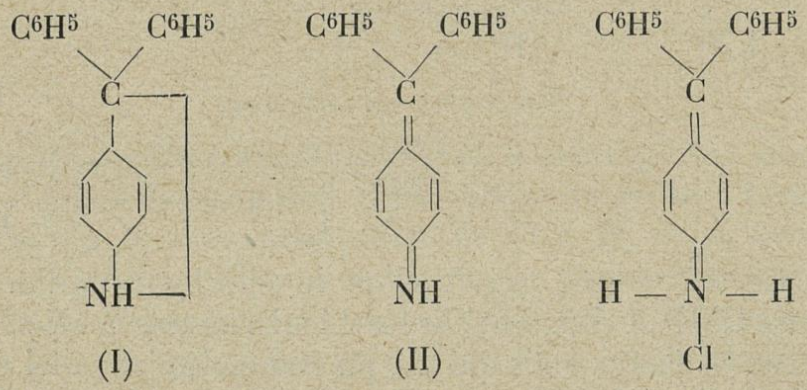


B — Nouvelle formule

(1) Baeyer et Villiger. *Berichte*. (1904).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Nietzki a modifié dans le même sens la constitution des matières colorantes du triphénylméthane et la fuchsonimine au lieu de se représenter par la formule I est aujourd'hui considérée comme répondant au shéma (II).



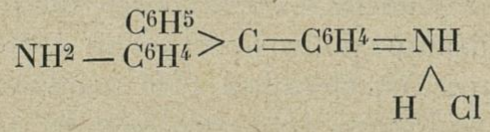
Son chlorhydrate se nomme le *chlorure de fuchsonimonium*. Cette notation quinonique représente les carbinols et leurs sels par des formules entièrement différentes. Il paraît logique d'admettre en effet que lors de la transformation du carbinol incolore en sel coloré, il s'est produit dans l'intérieur de la molécule une modification très profonde dans les liaisons des atomes et leurs arrangements relatifs. Cette modification dans les liaisons atomiques est précisément mise en évidence dans ces nouvelles formules qui ont de plus l'avantage de faire rentrer les colorants de ce groupe dans la théorie quinonique (1).

(1) Consulter A. Wahl. *Revue générale des sciences*, 1905, p. 558. (Les idées actuelles sur la constitution des colorants du triphénylméthane).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dérivés diamidés du triphénylméthane

Le chlorure de fuchsonimonium est un colorant très faible, mais c'est une molécule chromogène, car si l'on introduit un nouveau groupement amidé en para par rapport au carbone méthanique on aura un colorant violet : le *violet de Dœbner* ou chlorure d'amino fuchsonimonium.



C'est le plus simple des dérivés diamidés du triphénylméthane. Il fut découvert par Dœbner, en 1878, en chauffant du trichlorure de benzyle avec de l'aniline et de la nitrobenzine (1). Il n'a plus d'importance aujourd'hui, mais son dérivé tétraméthylé constitue au contraire une matière colorante qui a présenté un très grand intérêt, c'est le *vert malachite*.

Vert malachite

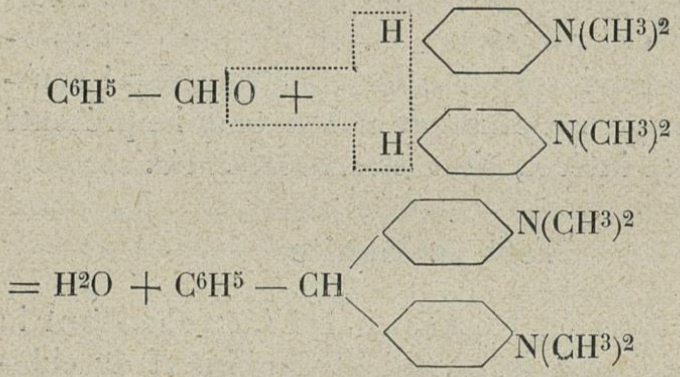
Découvert par O. Fischer en 1877, en chauffant la benzaldéhyde avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc et oxydant le produit de la réaction (2). En 1878, Dœbner obtint le même colorant en chauffant le trichlorure de benzyle avec de la diméthylaniline et du $ZnCl^2$ (3). Ce dernier procédé a été remplacé par

(1) Dœbner 1. *Berichte*. (1882).
(2) E. et O. Fischer 2. *Berichte*. (1878 et 1879).
(3) Dœbner 2. *Berichte*. (1878). *D. R. P.*, 4322, 4988, 18959.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

celui à la benzaldéhyde qui a lui-même été légèrement modifié.

Fabrication industrielle. — Elle comprend trois opérations : condensation, oxydation et précipitation de la matière colorante. La condensation s'effectue maintenant en chauffant dans une marmite en fonte émaillée, munie d'un agitateur, un mélange de 1 molécule de benzaldéhyde avec 2 molécules de diméthylaniline et une quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique insuffisante pour neutraliser entièrement la base organique. On chauffe à 100° pendant 24 heures. Dans ces conditions, la benzaldéhyde se condense avec la diméthylaniline pour donner du *tétraméthylparadiamidotriphénylméthane*.



La réaction terminée, (1) on rend la masse alcaline par de la soude et on élimine par un courant de vapeur

(1) Il est nécessaire d'employer pour cette condensation une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, car avec un excès d'acide la condensation se ferait molécule à molécule pour donner du diméthylamidobenzhydrol :

$$N(CH^3)^2 — C^6H^5 + CHO - C^6H^5 = (CH^3)^2N — C^6H^4 CHOH — C^6H^5$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'eau l'excès d'aldéhyde et de diméthylaniline qui n'ont pas réagi : le produit de la condensation se dépose sous forme d'huile colorée qui se solidifie par refroidissement, on le lave plusieurs fois à l'eau froide et il est alors suffisamment pur pour pouvoir être utilisé directement. Le tétraméthyldiamidotriphénylméthane à l'état pur cristallise en feuillets ou en aiguilles incolores, ses sels sont également incolores. Cette propriété est commune à tous les carbures se rattachant au triphénylméthane : on les appelle les *leucobases* pour les distinguer des carbinols dont les sels sont des matières colorantes.

La seconde opération est la transformation de la leucobase en carbinol par oxydation au moyen de bioxyde de plomb qui doit être employé en quantité théorique, car un excès d'oxydant détruit la matière colorante. Le bioxyde de plomb est préparé en décomposant une solution d'acétate de plomb par de l'hypochlorite de soude ou de chaux, le précipité brun est lavé par décantation jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlore et d'alcali ; on le conserve sous forme de pâte dont on détermine la teneur en PbO^2 par un titrage. Pour cela on dose l'humidité dans un échantillon moyen et dans le produit desséché à 105°, on détermine PbO^2 en décomposant par HCl, recevant le chlore qui se dégage dans une solution d'iodure de potassium et titrant l'iode mis en liberté par l'hyposulfite. D'autre part on dose l'humidité dans un échantillon moyen de leucobase et on calcule la quantité de bioxyde de plomb et d'acide chlorhydrique théoriquement nécessaires pour l'oxydation. On dissout la leucobase dans l'acide chlorhydrique et on oxyde

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

en ajoutant petit à petit la pâte de bioxyde de plomb délayée dans l'eau. Suivant les maisons cette réaction est opérée en solution étendue à température ordinaire ou en solution concentrée refroidie par de la glace. Lorsque tout le bioxyde a été ajouté on continue l'agitation pendant 2 heures, et précipite le chlorure de plomb resté en solution par l'addition de sulfate de soude. On laisse reposer, décante et on a une solution vert foncé contenant le chlorhydrate de la matière colorante formée d'après l'équation :

$$C^6H^5CH < \begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix} + PbO^2 + 3HCl = PbCl^2 + 2H^2O + C^6H^5 - C \begin{matrix} C^6H^4 - N(CH^3)^2 \\ \diagup \quad\quad\quad\quad CH^3 \\ C^6H^4 = N - CH^3 \\ \diagdown \quad\quad\quad\quad Cl \end{matrix}$$

Pour isoler le colorant, on ajoute à la solution filtrée du chlorure de sodium et du chlorure de zinc ; il se précipite un chlorozincate de la matière colorante, peu soluble, qui renferme également des résines. Pour le purifier, on le dissout dans l'eau chaude et on précipite la base du colorant (carbinol) par l'addition d'ammoniaque ; on lave le produit insoluble et on peut achever de le purifier en le dissolvant dans l'éther de pétrole filtrant et évaporant la solution. On obtient ainsi le tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol sous forme d'une masse résineuse colorée en rouge ; à l'état pur il constitue des cristaux cubiques incolores fondant à 132°. La base est ensuite transformée en sels dont les principaux sont :

L'*oxalate* $2(C^{23}H^{24}N^2)\ 3C^2H^2O^4$ cristaux verts à reflets métalliques ;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le *chlorozincate* $3(C^{23}H^{24}N^2\,HCl)\,2ZnCl^2$ cristaux bronzés ;

Le *sulfate* $C^{23}H^{24}N^2H^2SO^4$ cristallise souvent avec $1H^2O$.

Ces sels se dissolvent dans l'eau avec une coloration bleu-vert très intense qui disparaît par l'addition d'ammoniaque ou de soude en même temps qu'il se précipite le carbinol. Le vert malachite est un colorant basique teignant le coton mordancé au tannin en vert et la laine et la soie ainsi que le jute directement ; ces nuances sont peu solides à la lumière et au lavage.

Dérivés du vert malachite

Si, dans la préparation du vert malachite, on remplace la diméthylaniline par d'autres bases tertiaires, il se fait une réaction analogue et l'on obtient des homologues supérieurs du vert malachite. Mais on peut également remplacer la benzaldéhyde par ses dérivés de substitution et condenser ceux-ci soit avec la diméthylaniline ce qui conduit à des verts malachites substitués ou bien on peut les condenser avec des autres bases tertiaires, ce qui fournit des dérivés substitués des homologues du vert malachite.

I. Homologues du vert malachite

Vert éthyle ou vert brillant (sulfate de tétréthylamidofuchsonimonium). — S'obtient en condensant la benzaldéhyde avec la diéthylaniline et oxydant le tétréthyldiamidotriphénylméthane qui se forme. Le sel commercial est généralement constitué par le sulfate et plus rarement par l'oxalate.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Vert Guinée B. Condensation de la benzaldéhyde avec l'acide éthylbenzylanilinesulfonique et oxydation de l'acide leucosulfonique.

Vert acide S ou vert lumière S. F. — Condensation de la benzaldéhyde avec l'éthylbenzylaniline, sulfonation de la leucobase et oxydation. Ce colorant contient trois groupements sulfoniques ; comme le précédent c'est un colorant acide.

II. Dérivés de substitution du vert malachite et de ses homologues

Les homologues supérieurs du vert malachite ont des propriétés semblables et une nuance très peu différente de la sienne. Il n'en est pas de même de certains produits de susbtitution du vert malachite qui non seulement possèdent une nuance beaucoup plus bleuâtre mais présentent encore vis à vis des alcalis une très grande stabilité. Le plus ancien de ces dérivés est le *bleu patenté* (1).

Bleu patenté

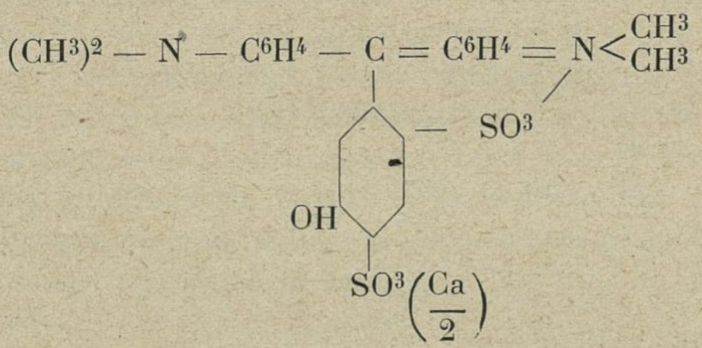
Découvert en 1888 par Heumann et préparé industriellement par les Farbwerke de Hœchst. Il s'obtient en condensant la métanitro benzaldéhyde avec la diméthyl ou la diéthylaniline, réduisant, diazotant, fai-

(1) *D.R. P.*, 46384, 50286, 48523, 50293, 50440, 55621, 66791, 69199, 71156, 74014. FRITZCH *Berichte.* (1896). E. et H. ERDMAN 2. *Liebig's Annalen.* (1897). et D. R, P. 64736.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sant bouillir avec de l'eau, puis sulfonant le métaoxytétralcoyldiamidotriphénylméthane ainsi obtenu et finalement oxydant le sel de calcium du dérivé sulfoné. On peut également condenser la métaoxybenzaldéhyde avec la diméthyl ou la diéthylaniline, sulfoner, et oxyder l'acide sulfonique.

Dans ces conditions, on obtient un dérivé métaoxydisulfonique du vert malachite ou du vert brillant de la constitution :



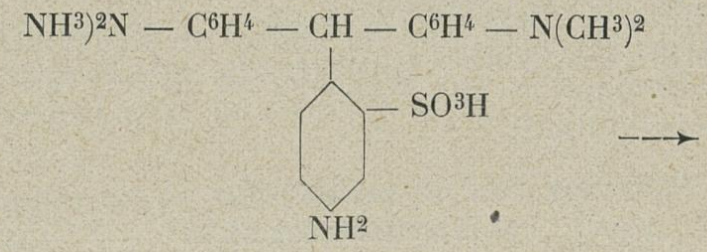
C'est un colorant acide teignant la laine et la soie en bain acide en bleu verdâtre solide vis à vis du savon et des alcalis. Le *cyanol* ou *bleu acide 6 G.* est obtenu de la même manière à partir de la monoéthylorthotoluidine et le *bleu patenté A.* à partir de l'éthylbenzylaniline.

On avait d'abord attribué la solidité aux alcalis et la modification de la nuance à la présence de la fonction hydroxyde en méta. En 1896-1897, Suais en France et Sandmeyer en Suisse montrèrent simultanément et par des procédés différents que la solidité aux alcalis des bleus patentés est due en réalité à la

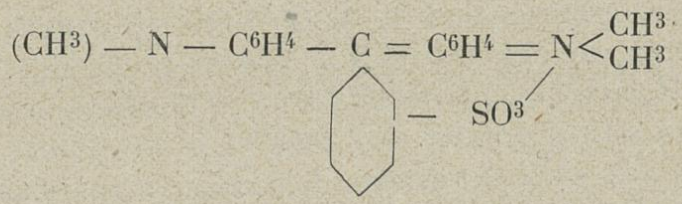
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

présence d'un groupement sulfonique en ortho du carbone méthanique (1).

Suais condense le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'acide métanilique ; la soudure s'effectuant en para par rapport au groupement amidé on obtient : (I)



(I)



(II)

On diazote, fait bouillir avec l'alcool pour éliminer le groupe amidé et enfin on oxyde ce qui conduit au colorant (II) qui n'est autre chose que du *vert malachite orthosulfoné*. Or ce colorant diffère du vert malachite par une nuance plus bleue et *par une grande résistance vis à vis des alcalis*.

Sandmeyer condense la benzaldéhyde orthosulfonée (obtenue en chauffant l'orthochlorobenzaldéhyde avec le sulfite de soude sous pression) avec la diméthyla-

(1) Voir *Moniteur scientifique* (1896). SANDMEYER.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

niline. Il obtient ainsi après oxydation directement le colorant (II). Cette méthode brevetée par la maison Geigy de Bâle a permis de condenser la benzaldéhyde orthosulfoné avec l'éthylbenzylaniline ou ses acides sulfoniques pour donner l'*érioglaucine*.

Des recherches plus récentes ont montré que l'on peut remplacer le groupement sulfonique en ortho par d'autres groupements acides ou négatifs tels que Cl, Br, NO^2, CN, $COOCH^3$, etc. C'est à cette série qu'appartiennent vraisemblablement les colorants appelés, *ériochlorine*, *sétoglaucine*, *sétocyanine*, *eriocyanine* de Geigy. Ce sont des bleus ou des verts acides.

Parmi les autres dérivés substitués du vert malachite on peut citer le *bleu glacier* (1) et le *vert Victoria 3 B.* (2) dérivés de la dichlorobenzaldéhyde.

L'influence de la substitution dans le vert malachite a été étudiée systématiquement par Nœlting et Gerlinger (3).

On a aussi réussi à condenser le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec les acides naphtaldinedisulfoniques ce qui conduit à des *verts naphtaline* solides aux alcalis (Hœchst).

DÉRIVÉS TRIAMIDÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Historique. — C'est à ce groupe qu'appartiennent les *fuchsines*, matières colorantes synthétiques parmi

(1) *D. R. P.*, 71.370 (1892).
(2) *D. R. P.*, 25.827.
(3) Nœlting 3 et Gerlinger. *Berichte* (1906).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

les plus anciennement connues dont l'étude des propriétés et de la constitution chimique ont largement contribué au développement si rapide de l'industrie des couleurs d'aniline.

Dès 1856, Nathanson remarqua qu'en chauffant l'aniline brute avec du chlorure d'éthylène à 200°, il se forme un colorant rouge ; Hofmann, en 1858, en traitant l'aniline par le tétrachlorure de carbone, obtient également une matière colorante rouge. Mais c'est le français Verguin qui trouva, en 1859, à Lyon, le procédé exploité industriellement pendant quelque temps et qui consistait à chauffer l'aniline commerciale avec du chlorure d'étain. Cette découverte fut brevetée le 8 avril 1859 par la maison Renard frères et Franc, de Lyon, et la matière colorante vendue sous le nom de *fuchsiasine* ou de *fuchsine*. Peu après, la fabrication de ce produit devint la propriété d'une société « La Fuchsine » au capital de 4 millions de francs (1). Vers la même époque, Durand et Gerber-Keller, obtenaient un rouge appelé *azaléine* en chauffant l'aniline avec du nitrate de mercure, leur brevet français fut annulé et leur fabrication transportée en Suisse. Le procédé Verguin donnait un rendement très faible (15,5 0/0 seulement). En janvier 1860, l'emploi d'acide arsénique sirupeux comme oxydant fut breveté simultanément par Medlock (2) et Nicholson (3) en Angleterre,

(1) Les bénéfices de cette fabrication furent énormes au début; vers 1860, la fuchsine se vendait 1.500 francs le kilogramme, elle vaut actuellement 5 à 6 francs.

(2) E. P., 18 janvier 1860.

(3) E. P., 26 janvier 1860.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et par Girard et de Laire (1) en France. Ce procédé dit *procédé à l'arsenic* fut abandonné peu à peu parce que souvent la fuchsine ainsi obtenue renfermait de l'acide arsénieux qui la rendait toxique. Il fut remplacé par le procédé au nitrobenzène, découvert par Coupier dans son usine de Creil où il fabriquait du nitrobenzène et du nitrotoluène purs. Il remarqua qu'en chauffant le mélange de toluidine et de nitrotoluène avec du fer et de l'acide chlorhydrique, il se formait un rouge analogue ou identique à la fuchsine. C'est à l'occasion du procès intenté par la société « La Fuchsine » à Coupier, que M. Rosenstiehl parvint à démontrer que la toluidine pure de Coupier renfermait deux isomères, l'ortho et la paratoluidine et que le rouge obtenu était différent de la fuchsine de Verguin.

La méthode de Coupier au nitrobenzène est généralement employée encore aujourd'hui ; les homologues de la fuchsine sont cependant obtenus de préférence actuellement, par les méthodes synthétiques à l'aldéhyde formique.

Constitution de la fuchsine

Dès 1862, Hofmann entreprit l'étude scientifique de la fuchsine obtenue par l'oxydation de l'aniline commerciale (renfermant des toluidines) et trouva qu'elle constituait le chlorhydrate d'une base $C^{20}H^{19}N^3H^2O$ qu'il appela *rosaniline*. Cependant l'aniline pure ne fournit pas de rouge par oxydation ; pour obtenir la matière

(1) B. F., 26 janvier 1860.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

colorante, il faut y mélanger de la toluidine. La seule toluidine connue à cette époque était la paratoluidine solide ; mais celle-ci, toute seule, pas plus que l'aniline pure ne donne du rouge par oxydation. Hofmann crut pouvoir en conclure que la fuchsine est formée par l'oxydation d'un mélange de 2 molécules de paratoluidine et d'une molécule d'aniline :

$$C^6H^5NH^2 + 2(C^7H^7NH^2) + O^3 = 2H^2O + C^{20}H^{21}N^3O$$

Cette équation devint insuffisante lorsque Coupier réussit à préparer un rouge en oxydant la toluidine exempte d'aniline qu'il obtenait à partir du toluène pur. La découverte de Coupier semblait contredire l'assertion de Hofmann d'après laquelle la toluidine pure ne donne pas de colorant rouge par oxydation. M. Rosenstiehl répéta les expériences de Coupier, les confirma entièrement et découvrit à cette occasion que la toluidine pure obtenue en réduisant le nitrotoluène pur est un mélange de paratoluidine solide déjà connue et d'un isomère (pseudo toluidine) liquide : l'orthotoluidine. Le rouge de Coupier était donc obtenu par l'oxydation du mélange d'ortho et de paratoluidine, celui de Hofmann résultait de l'oxydation du mélange de paratoluidine et d'aniline; ils ne devaient pas être identiques. La constitution de ces rouges restait encore inconnue. Successivement, Hofmann, Paraf et Dale, Caro et Wanklyn font agir l'acide nitreux sur la rosaniline et obtiennent un véritable diazoïque qui, bouilli avec l'eau, perd son azote et donne un produit voisin de l'acide rosolique. MM. E. et O. Fischer, dans un travail remarquable, établirent la constitution de la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fuchsine (1) de la manière suivante : le colorant obtenu par l'oxydation du mélange de paratoluidine et d'aniline possède la formule $C^{19}H^{17}N^3HCl$, traité par les alcalis il donne une base $C^{19}H^{17}N^3H^2O$ ou $C^{19}H^{19}N^3O$ appelée *pararosaniline* qui perd son oxygène par l'action des réducteurs et donne une leucobase $C^{19}H^{19}N^3$, la *paraleucaniline*. Or, la paraleucaniline est une triamine $C^{19}H^{13}(NH^2)^3$ qui, diazotée et bouillie avec l'alcool, perd ses groupements NH^2, lesquels sont remplacés par 3 atomes d'hydrogène : on obtient un carbure $C^{19}H^{16}$ qui n'est autre que le triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$. De la même manière, la fuchsine résultant de l'oxydation d'une molécule de paratoluidine, d'une molécule d'orthotoluidine et d'une molécule d'aniline, qui a la composition $C^{20}H^{19}N^3HCl$, donne une base, la *rosaniline* $C^{20}H^{21}N^3O$ qui, par réduction, fournit la *leucaniline* $C^{20}H^{21}N^3$. Celle-ci diazotée et bouillie avec l'alcool conduit au carbure $C^{20}H^{18}$ qui n'est autre que le *diphényltolylméthane :*

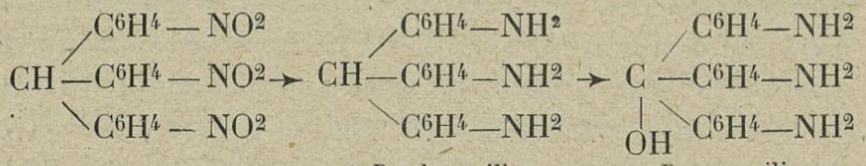
$$CH\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^4CH^3 \end{cases}$$

Ayant déterminé les carbures fondamentaux par cette méthode de dégradation, MM. Fischer ont complété leur démonstration par un procédé synthétique inverse. Le triphénylméthane, traité par l'acide nitrique donne un trinitrotriphénylméthane qui, par

(1) Fischer E. et O. 3. *Liebig's Annalen* (1878).

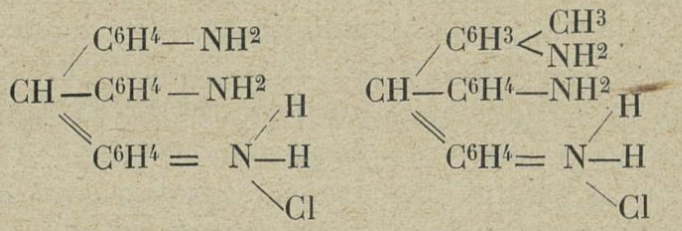
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

réduction, se transforme en triamidotriphénylméthane *identique à la paraleucaniline*.



Paraleucaniline — Pararosaniline

Celle-ci, par oxydation, donne le carbinol identique à la pararosaniline dont le chlorhydrate a été appelé la *parafuchsine* pour le distinguer du chlorhydrate de rosaniline qui est la *fuchsine*.



Parafuchsine — Fuchsine

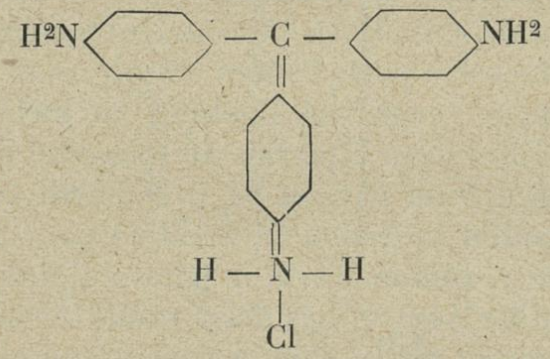
La fuchsine commerciale de Hofmann en C^{20} était donc l'homologue supérieur de la parafuchsine et la fuchsine de Coupier était l'homologue supérieur de la fuchsine en C^{20}. Cette notion de l'homologie des fuchsines a été développée par les belles recherches de MM. Rosenstiehl et Gerber (1) et de M. Nœlting ; les homologues possèdent d'ailleurs des nuances à peu près identiques et des propriétés très voisines.

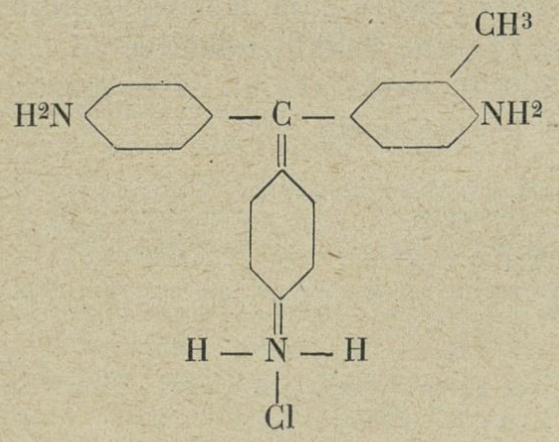
Il ne reste plus, pour établir définitivement la cons-

(1) ROSENSTIEHL et GERBER, *Annales de chimie et physique* (5), t. VIII, p. 176.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

titution des fuchsines, qu'à déterminer la position des groupements amidés dans les noyaux phényliques. Dans la préparation des fuchsines, la paratoluidine est indispensable, c'est son groupement méthylique qui fournit le carbone méthanique ; il s'en suit qu'il y aura dans la fuchsine au moins une fonction NH^2 en para par rapport au carbone méthanique. Les nombreuses synthèses des fuchsines et de leurs dérivés ont montré que dans ces colorants tous les trois groupements amidés sont situés en para du carbone central (ou méthanique). La parafuchsine et la fuchsine s'écriront en formules développées :





Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et s'appelleront dans la nomenclature de Baeyer : *chlorure de diamidofuchsonimonium* et *chlorure de diamidométhylfuchsonimonium*.

Fabrication de la fuchsine

La fuchsine se prépare industriellement par trois procédés : 1° oxydation d'un mélange d'aniline et de toluidine par l'acide arsénique; 2° oxydation du même mélange par le nitrobenzène; 3° procédé synthétique à l'aldéhyde formique.

I. — **Procédé à l'arsenic** (1). — Le mélange d'aniline et de toluidines qui convient pour la fabrication de la fuchsine porte le nom d'*huile pour rouge* ou d'*aniline pour rouge*. On l'obtient en mélangeant 1 partie d'aniline avec 2 parties de toluidine brute renfermant 36 0/0 de para et 64 0/0 d'orthotoluidine). La composition moyenne de l'aniline pour rouge est la suivante : aniline 33 0/0, paratoluidine 23 0/0, orthotoluidine, 44 0/0. Les proportions théoriquement nécessaires sont celles d'un mélange équimoléculaire renfermant : aniline 30 0/0, toluidine 35 0/0 et paratoluidine 35 0/0, cependant un excès d'orthotoluidine augmente le rendement.

On charge dans une marmite en fonte munie à sa partie inférieure d'un large tuyau de vidange incliné : 570 kgr. d'acide arsénique sirupeux à 74° B. et 340 kgr. d'huile pour rouge. La marmite est fermée par un couvercle portant plu-

(1) Consulter entre autres Ch. LAUTH Dict. de Wurtz et Mulhauser 1 *Dingler* (1887).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sieurs ouvertures (Fig. 4) laissant passer l'axe d'un agitateur, un tube pour le thermomètre, un tube incliné communiquant avec un réfrigérant et une ouverture pour les prises d'essai. On chauffe soit par un foyer direct, soit au bain d'huile d'abord vers 120° et en agitant constamment on élève en 7 heures la température à 180-190°. Il distille de l'eau qui entraîne de l'huile, c'est ce qu'on appelle les *échappés* de *fuchsine*. Quand la moitié de l'huile a distillé et qu'une prise d'échantillon se solidifie par refroidissement, on laisse écouler le produit dans des bacs en bois.

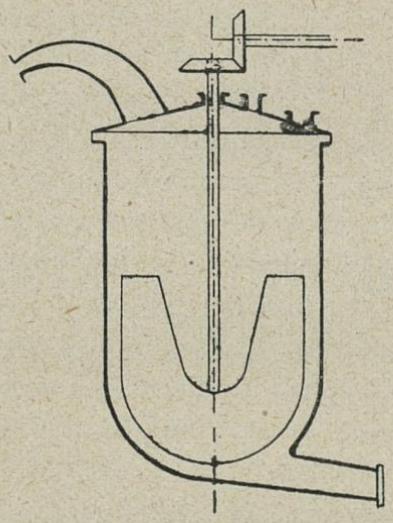


Fig. 4.

Les échappés de fuchsine sont séparés de l'eau et sont utilisés pour la fabrication des azoïques ou de la safranine ; ils sont très pauvres en paratoluidine et ne peuvent plus servir tels quels à la fabrication de la fuchsine. Leur composition est d'environ 70 0/0 d'orthotoluidine, 29 0/0 d'aniline et un peu de paratoluidine.

La masse résultant de l'oxydation renferme à côté de la fuchsine d'autres produits solubles et insolubles. Elle est concassée et introduite dans des extracteurs composés d'un cylindre horizontal muni d'un agitateur et recouvert par un

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dôme. On fait arriver 2.500 litres d'eau dans ce cylindre, on y projette la masse concassée, par le dôme, on met l'agitateur en mouvement, et après avoir fermé hermétiquement on fait arriver de la vapeur sous pression pour amener la température à 120-130°. Après quelque temps on arrête l'arrivée de la vapeur et laisse reposer jusqu'à ce que la pression dans l'appareil soit tombée à 1/3 d'atmosphère. On laisse déposer et passe ensuite au filtre-presse qui retient les produits insolubles et le liquide filtré est envoyé dans des bacs ; il renferme l'arséniate et l'arsénite de rosaniline à côté d'autres colorants solubles (chrysaniline). On y ajoute 12 kgr. d'HCl pour maintenir la chrysaniline en solution puis 50 kgr. de sel marin pour transformer l'arséniate et l'arsénite en chlorhydrate et on laisse refroidir. La fuchsine se dépose en croûtes cristallines c'est la *fuchsine brute* qui devra être purifiée ; les eaux mères sont chauffées à 40° et neutralisées par du carbonate de soude, il se précipite un colorant « cerise » en masse résineuse qu'on sépare et le liquide qui renferme encore des échappés en dissolution est rendu alcalin par la chaux et les bases entraînées par la vapeur d'eau. La fuchsine brute est dissoute dans 2.500 l. d'eau et la solution chauffée à l'ébullition pendant 1/2 heure puis on y projette en petites portions 10 kgr. de carbonate de soude calciné pour précipiter les mauvéines; celles-ci se déposent sous forme de résines qu'on enlève et la solution qui ne contient plus que la fuchsine et la chrysaniline est chauffée pendant 1 heure décantée, filtrée, additionnée de 18 kgr. d'HCl et de 25 kgr. de sel marin et envoyée dans des bacs à cristallisation. On dispose à la surface de ceux-ci des bâtons en bois où la fuchsine se dépose en gros cristaux ; après 2 jours et 3 nuits on laisse écouler l'eau mère on trie et sèche les cristaux (1). Le rendement en fuchsine cristallisée ne dépasse pas 35 0/0 du poids d'huile pour rouge utilisée.

II. — **Procédé au nitrobenzène.** — On se sert d'une chaudière analogue à celle qui a servi

(1) Les plus gros cristaux constituent la *fuchsine diamant* ou *fuchsine 00*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans le procédé précédent, sauf que la partie verticale du tube qui communique avec le réfrigérant est un peu plus longue pour permettre au liquide qui se condense de retomber dans la chaudière. On commence par neutraliser par de l'acide chlorhydrique les 2/3 de la quantité d'huile pour rouge à employer, on dessèche le sel en le chauffant vers 130-140° puis on ajoute le dernier 1/3 d'huile pour rouge et on mélange une quantité de nitrobenzène égale à la 1/2 en poids de l'huile pour rouge mise en œuvre. On chauffe graduellement jusqu'à 190° en projetant une quantité de limaille ou de copeaux de fer correspondant à 5 0/0 du poids d'huile d'aniline. Il distille par l'extrémité du réfrigérant de l'eau et des échappés formés par du nitrobenzène et un mélange d'aniline et d'orthotoluidine. On s'assure par des prises d'essai de la marche de la réaction. Lorsque celle-ci est terminée on fait arriver un courant de vapeur par l'axe de l'agitateur pour entraîner le restant des huiles qui n'ont pas réagi puis on laisse écouler la masse pâteuse dans l'eau bouillante à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique et du sel, les bases en excès qui se trouvaient dans le produit à l'état de chlorhydrate se dissolvent, la fuchsine reste insoluble. On décante, neutralise le liquide par la chaux et entraîne par un courant de vapeur d'eau. Quant à la fuchsine, elle est restée à l'état de masse amorphe à reflets bronzés, on la traite comme dans le procédé à l'arsenic, et on la purifie de même. Elle est naturellement exempte d'arsenic, et le rendement est un peu plus élevé, environ 42 0/0.

Théorie de ces procédés. — Dans ces deux procédés, il se forme un mélange de parafuchsine et de fuchsine

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

résultant, la première de l'oxydation d'une molécule de paratoluidine et de deux molécules d'aniline (I), la seconde d'une molécule de paratoluidine, d'une molécule d'aniline et d'une molécule d'orthotoluidine (II) :

$$\text{(I)}\quad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix} + 2(C^6H^5NH^2) + O^3 = 3H^2O + C^{19}H^{17}N^3$$

$$\text{(II)}\quad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3\,(1) \\ NH^2\,(4) \end{matrix} + C^6H^5NH^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3\,(1) \\ NH^2\,(2) \end{matrix} + O^3 = 3H^2O + C^{20}H^{19}N^3$$

L'oxygène nécessaire est fourni, soit par l'acide arsénique qui est transformé en acide arsénieux, soit par le nitrobenzène. Dans ce cas, la réaction est plus complexe, ce sont les sels de fer qui jouent le rôle de véhicule d'oxygène ; le chlorure ferreux formé est oxydé par le nitrobenzène en chlorure ferrique et c'est celui-ci qui intervient pour oxyder l'huile pour rouge.

Il semble que l'aniline provenant du nitrobenzène n'entre pas elle-même dans la composition de la fuchsine résultante, car si l'on remplace le nitrobenzène par le nitrobenzène chloré ou sulfoné on n'obtient pas de fuchsine chlorée ou de fuchsine sulfonée.

Remarque. — MM. Rosenstiehl et Nœlting ont généralisé la méthode d'oxydation et ont trouvé que tous les homologues supérieurs de la paratoluidine oxydés en présence d'amines primaires dont les positions méta et para sont libres donnent des fuchsines.

III. — **Procédé à l'aldéhyde formique.** — Ce procédé permet de préparer l'une quelconque des fuchsines

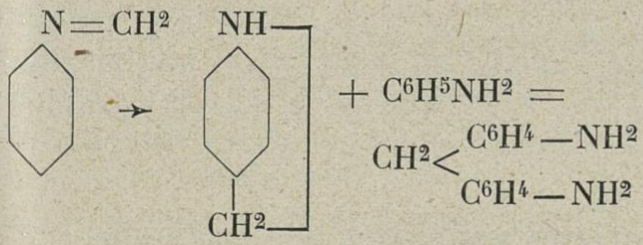
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

homologues à l'état pur, il a permis de plus d'obtenir facilement la fuchsine dérivée du tritolylméthane ou fuchsine nouvelle en C^{22}.

Si l'on fait réagir l'aldéhyde formique en solution aqueuse sur une base primaire (aniline, toluidine), il se forme d'abord un dérivé méthylénique, ainsi dans le cas de l'aniline :

$$C^6H^5 - NH^2 + CH^2O = H^2O + C^6H^5 - N = CH^2$$

on a formation d'anhydroformaldéhydeaniline ou méthylèneaniline. Ces dérivés méthyléniques, chauffés avec un excès d'aniline et de chlorhydrate, s'isomérisent d'abord en anhydroamidobenzylalcools, puis fixent une nouvelle molécule d'aniline pour donner du diamidodiphénylméthane (ou ses homologues) (1).



Déjà, Homolka en 1882 et Walter en 1887 avaient obtenu de la fuchsine en oxydant un mélange de paradiamidodiphénylméthane et d'aniline. D'après les Farbwerke de Hœchst (2), cette oxydation se fait bien par le nitrobenzène et le fer. On peut même transformer directement les anhydrobases en colorants en

(1) DRP. 53937, 55565, 54848, 87934 (Hœchst). 96762 (Kalle).
(2) *D. R. P.*, 61146.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

les chauffant avec un excès d'aniline ou d'une autre base, leur chlorhydrate, du nitrobenzène et du chlorure de fer, la réaction de l'oxydation est la suivante :

$$CH^2 < \begin{matrix} C^6H^4 - NH^2 \\ C^6H^4 - NH^2 \end{matrix} + C^6H^5 - NH^2 + O^2 =$$

$$C^6H^4 = NH$$

$$2H^2O + C \begin{matrix} // \\ - \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C^6H^4 - NH^2 \\ \\ C^6H^4 - NH^2 \end{matrix}$$

En remplaçant l'aniline partiellement ou totalement par l'orthotoluidine, on pourra préparer ainsi les fuchsines homologues en C^{20}, C^{21}, C^{22}, etc.

Autres méthodes synthétiques. — On obtient des leucobases des fuchsines en condensant la paranitrobenzaldéhyde avec l'aniline ou l'orthotoluidine en présence de chlorure de zinc et réduisant le dérivé nitré. On peut également faire réagir le chlorure de paranitrobenzyle, le trichlorure de benzyle paranitré, l'alcool paranitrobenzylique sur l'aniline.

Propriétés générales des fuchsines

La plupart des réactions des fuchsines sont communes à tous les colorants amidés ou alcoylamidés du triphénylméthane.

Action des réducteurs. — La réduction transforme les colorants en leucobases incolores, mais celles-ci régénèrent la matière colorante par oxydation, quelquefois l'action de l'air est suffisante pour faire réapparaître la coloration primitive.

Action des oxydants. — Les colorants du triphényl-

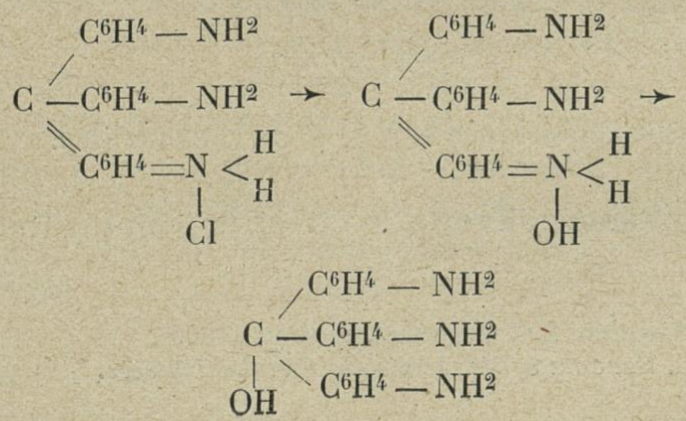
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

méthane sont détruits par les oxydants et transformés entre autres produits, en quinone. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas dépasser la dose théorique de PbO^2 lors de l'oxydation des leucobases.

Action des acides. — Les bases des colorants (carbinols) donnent avec les acides des sels monoacides qui constituent les matières colorantes, avec un excès d'acide on obtient des sels jaunes. Les acides étendus et chauds décomposent les matières colorantes en les hydrolysant; l'acide sulfurique concentré agit comme agent de sulfonation, mais la sulfonation réussit mieux avec les leucobases.

L'acide nitreux réagit sur les rosanilines en donnant d'abord les diazoïques qui par ébullition avec l'eau fourniraient des acides rosoliques.

Action des alcalis. — Les colorants dérivés du triamidotriphénylméthane, sont décolorés par les alcalis en régénérant les bases carbinoliques. Cette transformation n'est pas instantanée, on a pu montrer que conformément à la théorie quinonique il se forme d'abord une base ammonium quinonique colorée qui se transpose lentement en carbinol incolore.

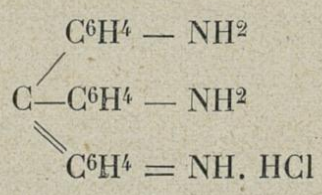


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce fait a été mis en évidence par Hodmolka et d'une façon plus précise par l'étude des conductibilités des solutions (Hantzsch) (1) des sels en présence d'alcali caustique.

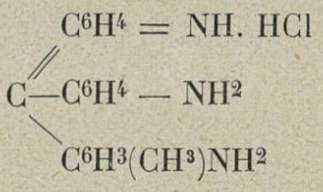
Action de la lumière. — Les colorants du triphénylméthane ne résistent pas longtemps à l'action de la lumière et les teintures sont par conséquent peu solides.

Parafuchsine. — C'est le chlorhydrate de la para-



rosaniline. Peu soluble dans l'eau, d'où elle se dépose en cristaux à reflets métalliques renfermant d'après Schultz 4 H^2O (2). Existe dans la fuchsine ordinaire.

Fuchsine. — Le chlorhydrate forme de gros



critaux octaédriques à reflets de cantharides.

Fuchsine nouvelle. — C'est le chlorhydrate du

(1) Hantzsch 2 et Ostwald. *Berichte* (1900).
(2) C. Schultz 5, *Die chemie des Steinkohlentcers.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$C^6H^3(CH^3) - NH^2$$
$$C - C^6H^3(CH^3) - NH^2$$
$$C^6H^3(CH^3) = NH.\ HCl$$

triamidotritolylcarbinol obtenu par la méthode à l'aldéhyde formique (1). Poudre cristalline qui se distingue des précédentes par une plus grande solubilité.

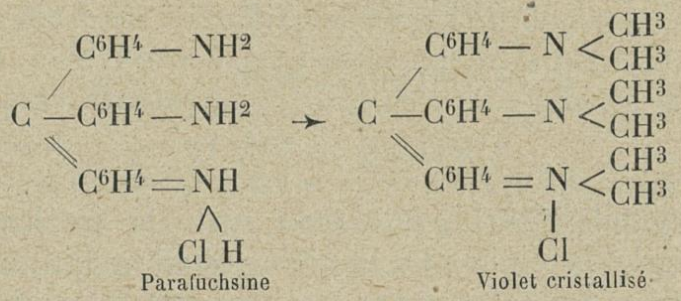
Les fuchsines sont des colorants rouges basiques teignant la laine et la soie directement et le coton mordancé au tannin. Les acide sulfoniques obtenus en sulfonant la fuchsine ou mieux la rosaniline sont des colorants acides teignant la laine et la soie en bain acide. Les sels de sodium ou d'ammoniaque portent les noms de *fuchsine S.*, *fuchsine acide*, etc.

Dérivés alcoylés des fuchsines

La substitution du groupement (CH^3) a un ou plusieurs atomes d'hydrogène des noyaux conduit aux homologues supérieurs de la parafuchsine sans que l'on puisse constater un changement dans la nuance des produits. Il en est tout autrement si l'on substitue un ou plusieurs radicaux alcooliques aux atomes d'hydrogène des groupements amidés ; la nuance est modifiée notablement et elle devient d'autant plus violette que la substitution a été répétée plus souvent. C'est ainsi que le chlorhydrate de l'hexaméthylpararosaniline est un colorant violet pur : le *violet cristallisé*.

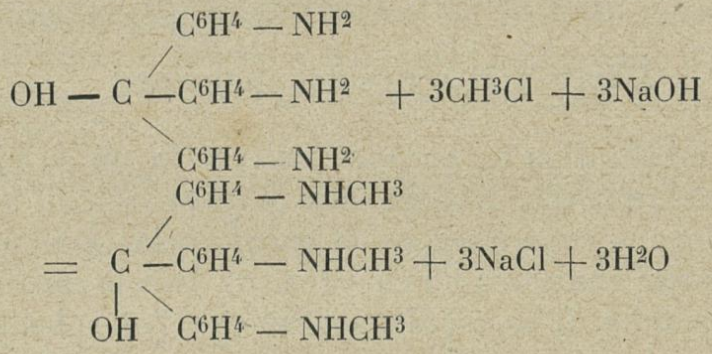
(1) *D. R. P.*, 59775.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Méthodes générales de préparation. — Les dérivés alcoylés s'obtiennent par des procédés susceptibles d'une application générale.

1. Le plus ancien qui permit à A.-W. Hofmann de préparer la première fois les violets d'aniline consiste à chauffer les rosanilines avec les alcoylhalogènes.



Dans le cas des iodures ou bromures de méthyle on peut pousser la substitution jusqu'au dérivé hexaméthylé, et avec les éthers éthyliques on peut arriver au dérivé tri ou tétraalcoylé.

2. On condense les tétraalcoyldiamidobenzophénones avec les amines tertiaires en présence de $POCl^3$ ou de $COCl^2$. Dans ce dernier cas, on peut faire agir $COCl^2$ directement sur un base tertiaire.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$CO\begin{<}{C_6H_4-NR_2 \\ C_6H_4-NR_2}+C_6H_5-NR_2+COCl_2=$$

$$CO_2+HCl+C\begin{<}{C_6H_4-NR_2 \\ C_6H_4-NR_2 \\ CH_4=NR_2\,Cl}$$

3. On condense les tétraalcoyldiamidobenzhydrols avec les bases tertiaires et oxyde les leucobases ainsi obtenues.

$$HC\begin{<}{C_6H_4-NR_2 \\ OH \\ C_6H_4-NR_2}+C_6H_5-NR_2$$

$$C\begin{<}{C_6H_4-NR_2 \\ C_6H_4-NR_2 \\ H\;\;C_6H_4-NR_2}+H_2O$$

on peut modifier ce procédé en oxydant un mélange d'une base tertiaire et d'un tétralcoyldiamidodiphénylméthane.

4. On condense une dialcoylparaamidobenzaldéhyde avec 2 molécules d'une amine tertiaire et oxyde la leucobase.

5. On condense l'éther oxalique avec les amines

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

secondaires ou tertiaires en présence de chlorure d'aluminium (1).

Violets méthyle

La formation de violets par l'alcoylation de la rosaniline fut observée par Kopp en 1861 et étudiée par A.-W. Hofmann en 1864 qui obtint le *violet à l'iode* ou *violet de Hofmann* en faisant agir l'iodure d'éthyle sur la rosaniline. Comme la rosaniline dont il s'était servi contenait de la pararosaniline le colorant obtenu était un mélange de triéthylfuchsine et de triéthylparafuchsine. Ce procédé fut remplacé peu après par celui découvert par Lauth en 1866 et exploité par l'Usine Poirrier à Saint-Denis et qui consistait à oxyder la diméthylaniline en présence de sels de cuivre. On évitait ainsi l'emploi de l'iode très coûteux, et il devenait inutile de préparer d'abord la rosaniline.

On faisait un mélange d'un sel de cuivre (nitrate, sulfate ou chlorure) de sel marin, de sable, de diméthylaniline et d'un acide; le mélange étant chauffé vers 40-60° la formation du colorant commençait aussitôt et la masse prenait un aspect métallique. La réaction étant achevée on reprenait par l'eau et précipitait la matière colorante par le sel. Rendement 70 à 75 0/0 du poids de diméthylaniline. Fischer a montré que lors de l'oxydation de la diméthylaniline il se fait aussi de l'aldéhyde et de l'acide formique (2), on peut donc s'expliquer la formation des violets en admettant qu'un des groupes

(1) A Guyot. *Bull. Soc. chim.* (1907).
(2) E et O Fischer 4. *Berichte* (1878 et 1883).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

méthyle de la diméthylaniline fournit de la formaldéhyde tandis qu'il reste de la monométhylaniline.

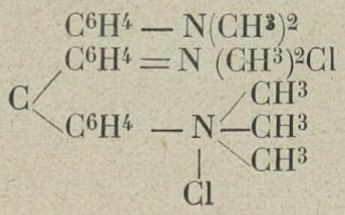
$$C^6H^5 - N < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + O = C^6H^5 - NH - CH^3 + CH^2O$$

La formaldéhyde se condense ensuite avec la diméthylaniline et la monométhylaniline pour donner des dérivés du diphénylméthane, ceux-ci sont oxydés en présence d'un excès de base ce qui fournit des mélanges de parafuchsine, tri, tétra, penta ou hexaméthylée. Suivant les proportions de ces divers produits on aura un colorant de nuance plus ou moins violette.

Violet cristallisé (*chlorure d'hexaméthyldiamidofuchsonimonium*).

S'obtient par l'un des procédés généraux. C'est un composé bien défini formant de beaux cristaux verts. Par réduction il donne l'hexaméthylparaleucaniline feuillets blancs, fondant à 173°

En faisant agir le chlorure de méthyle sur un solution alcoolique de violet méthyle maintenue neutre, il se forme le *chlorométhylate* de l'*hexaméthylpararosaniline*. C'est un colorant vert découvert par Hofmann et préparé industriellement en 1871 par Lauth et Baubigny. Il possède la constitution :



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et porte le nom de *vert méthyle*.

Dérivés benzylés. — En faisant agir le chlorure de benzyle sur le violet méthyle. Lauth obtint en 1868 le *violet benzyle*.

Les colorants renfermant des radicaux benzylés peuvent être facilement sulfonés ; c'est à ce groupe qu'appartiennent les *violets acides 6* B, *10* B, etc., les *violets formyle* (l'un de ces derniers est préparé en condensant la formaldéhyde avec l'éthylbenzylaniline-sulfonique et oxydant en présence de diéthylaniline).

Dérivés phénylés des fuchsines

En 1861, Ch. Girard et de Laire préparèrent les premiers dérivés phénylés de la fuchsine en chauffant les sels de rosaniline avec de l'aniline à 160°. Ils obtinrent ainsi des colorants violets et bleus qu'ils firent breveter en France et en Angleterre (1). Leur fabrication fut entreprise par la société La Fuchsine à Lyon et par Simpson. Maule et Nicholson à Londres. Les procédés furent modifiés légèrement dans la suite par l'addition de divers agents de condensation, tels que l'acide acétique, l'acide benzoïque, etc. Plus tard, en 1857, Girard et de Laire réussirent à transformer directement la diphénylamine en bleu d'aniline en la chauffant avec de l'acide oxalique à 110-120°. Mais c'est Hofmann qui établit la constitution de ces matières colorantes en démontrant que la formation des violets et des bleus de rosaniline résulte de la substitution d'un, deux ou trois restes phényliques aux atomes d'hydrogène des

(1) B. F., du 2 janvier 1861.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

groupements amidés. Tandis que le dérivé monophénylique est violet, le dérivé diphénylé est bleu violacé et le dérivé trois fois phénylé est un colorant bleu pur légèrement verdâtre. Comme la rosaniline dont on se servait était mélangée de pararosaniline, le bleu était en réalité formé par un mélange des dérivés phénylés des deux bases. L'action de l'aniline sur la rosaniline semble pouvoir se représenter par l'équation :

$$OH - C\begin{cases} C^6H^4 - NH^2 \\ C^6H^4 - NH^2 \\ C^6H^3 - NH^2 \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{cases} + \begin{matrix} HNH - C^6H^5 \\ HNH - C^6H^5 \\ HNH - C^6H^5 \end{matrix} =$$

$$3NH^3 + OH - C\begin{cases} C^6H^4 - NH - C^6H^5 \\ C^6H^4 - NH - C^6H^5 \\ C^6H^3 - NH - C^6H^5 \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{cases}$$

La nuance du bleu formé est d'autant plus pure que les matières premières le sont elles-mêmes. Il est surtout nécessaire d'avoir une aniline exempte de toluidines, car les colorants fournis par les toluidines sont plus rougeâtres. C'est pour cela que l'aniline pure porte encore quelquefois aujourd'hui le nom d'*aniline pour bleu* afin de la distinguer de l'aniline pour rouge.

Jusqu'ici il n'a pas été possible d'introduire plus de trois radicaux phényliques dans la rosaniline. Les sels des bases ainsi obtenus sont des colorants bleus insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool. Pour les

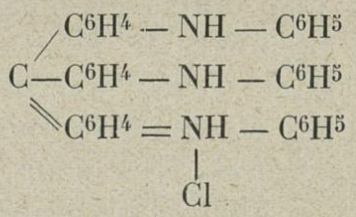
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

solubiliser on est obligé de les sulfoner; les acides sulfoniques libres sont colorés, mais sont insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans les alcalis en donnant des solutions incolores des sels alcalins des acides sulfoniques des carbinols. Ceux-ci se colorent au contact des acides (bleus alcalins).

Dérivés de la para-rosaniline

Les dérivés monophénylés et monotolylés existent mélangés aux dérivés diphénylés et ditolylés dans les colorants connus sous les noms de *violet phénylique*, *violet impérial*, *violet régina*, *bleu de Lyon*, etc. Ils s'y trouvent mélangés de plus aux dérivés correspondants de la rosaniline. Ils s'obtenaient en chauffant à 120° en présence d'acide acétique, la rosaniline préparée par le procédé à l'arsenic, avec les échappés de fuchsine qui se formaient en même temps.

BLEU DE DIPHÉNYLAMINE. CHLORYDRATE DE TRIPHÉNYLPARAROSANILINE.



On suppose que ce composé existe à côté de son homologue supérieur, dans le bleu d'aniline. On l'obtient en chauffant l'aniline avec la pararosaniline et un agent de condensation (acide organique), en chauffant la diphénylamine avec le sesquichlorure de carbone, ou encore en chauffant la diphénylamine avec de l'acide

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

oxalique à 120°. Dans cette réaction l'acide oxalique fournit le carbone méthanique par un mécanisme encore inconnu; le rendement est très faible (10 0/0). Baeyer et Villiger ont pu déceler la présence de triphenyl-pararosaniline dans le bleu de diphénylamine (1).

Le bleu de diphénylamine porte encore les noms de *bleu de ciel à l'alcool*, *bleu de Bavière*, il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Ses acides sulfoniques ont été obtenus par Nicholson en 1862; ce furent les premiers colorants sulfonés connus. Le dérivé trisulfonique porte les noms de *bleu de ciel soluble*, *bleu pour coton*, *bleu Helvétie*. Ce dernier se prépare d'après Sandmeyer en condensant l'acide diphénylaminesulfonique avec l'aldéhyde formique et oxydant le dérivé du diphénylméthane formé, en présence d'une nouvelle molécule d'acide diphénylaminesulfonique (*D.R.P.*, 73092, 73178, 76072, 77318).

Dérivés de la Rosaniline

Le plus important c'est le bleu d'aniline et ses dérivés sulfonés.

Bleu d'aniline ou *chlorhydrate de triphénylrosaniline*. Encore appelé *bleu à l'alcool*, *bleu gentiane*, *bleu opale*, *bleu lumière*.

Pour préparer le bleu d'aniline, on chauffe par exemple :

250 kgr. d'aniline, 25 kgr. de rosaniline, et 3 kgr. d'acide benzoïque dans une chaudière en fonte munie d'un agitateur et chauffée par un bain d'huile ou par un foyer direct. On

(1) Baeyer et Villigier. 2. *Berichte*. (1904).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

commence par introduire l'aniline, la rosaniline et les 5/6 de l'acide benzoïque, on chauffe à 180° et on ajoute le restant de l'acide benzoïque. Il se déclare une vive réaction, il se dégage de l'ammoniaque et il distille de l'aniline. Lorsque par des prises d'essai on a constaté que la réaction est terminée on laisse écouler la masse dans de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'aniline et la rosaniline en excès, tandis que le bleu d'aniline reste insoluble, on le filtre, lave et sèche. On retire encore une petite quantité de bleu des eaux mères, celles-ci sont ensuite traitées par la chaux et distillées pour en régénérer l'aniline (1).

A partir de 25 kgr. de rosaniline, on obtient 34 à 35 kgr. de bleu d'aniline pur (théorie 44,3). Dans cette préparation, le rôle que joue l'acide benzoïque n'est pas bien connu.

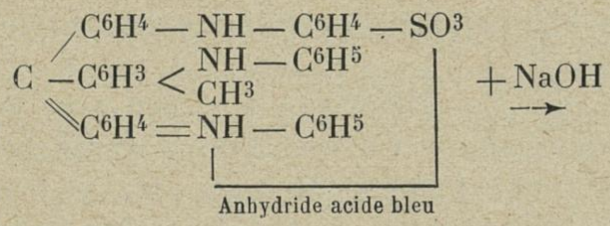
Le colorant à l'état pur forme des aiguilles vertes, solubles en bleu dans l'alcool.

Acides sulfoniques. — Le bleu d'aniline se sulfone avec la plus grande facilité déjà avec l'acide sulfurique ordinaire ; comme la rosaniline ne se sulfone que difficilement, on admet que lors de la sulfonation du bleu, les groupements SO^3H se placent dans les radicaux phényliques substituants.

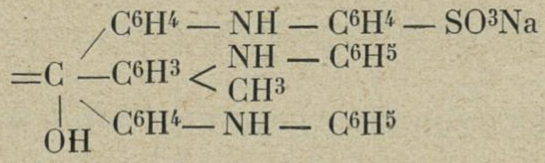
L'*acide monosulfonique* constitue à l'état de sel de sodium le *bleu alcalin* ou *bleu de Nicholson*. L'acide libre est insoluble dans l'eau et coloré en bleu, ses sels alcalins sont incolores et constituent vraisemblablement les carbinols :

(1) D'après Schultz. Chem. des Steinkolenteers.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Anhydride acide bleu



Sel de Na incolore

La teinture de la laine se fait avec le sel alcalin en présence de borate ou de phosphate de soude, mais la fibre au sortir du bain est peu colorée en bleu gris, il faut la développer en la passant dans un bain d'acide minéral étendu qui transforme le carbinol en acide libre ou mieux en son anhydride coloré.

La sulfonation plus énergique conduit à l'*acide disulfonique* ou *bleu soluble à l'eau pour soie*, puis aux acides trisulfonique et tétrasulfonique ou *bleus solubles pour coton*, qui sont solubles dans l'eau et s'emploient pour la teinture de la laine et de la soie en bain acide, et pour la teinture du coton mordancé au tannin ou à l'alumine.

Dérivés triamidés du diphénylnaphtylméthane

On peut étendre les méthodes générales de préparation des dérivés alcoylés du triphénylméthane à ceux du diphénylnaphtylméthane. C'est à ce groupe qu'appartiennent les colorants suivants :

Bleu Victoria. — Condensation du chlorure de la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

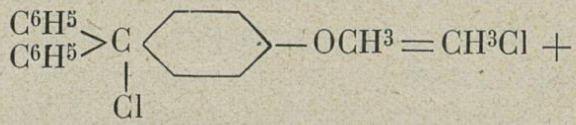
tétraméthyldiamidobenzophénone avec la phényl-α-naphtylamine.

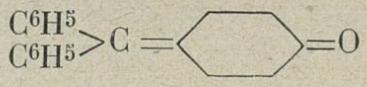
Bleu de nuit. — Même condensation avec la paratolyl-α-naphtylamine. Ce sont des colorants basiques teignant le coton tanné en bleu pur (1).

Bleu Victoria nouveau. — Condensation de l'hydrol de Michler avec l'éthyl-α-naphtylamine.

II. — DÉRIVÉS HYDROXYLÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

De même que la fuchsonimine constitue la molécule chromogène des colorants amidés du triphénylméthane, la *fuchsone* est le chromogène des dérivés hydroxylés. Elle se prépare facilement en chauffant le chlorure de paraméthoxytriphénylméthane vers 180-200°; il y a départ de chlorure de méthyle :





MM. Bistrzycki et Herbst, qui les premiers ont isolé ce produit, lui ont donné le nom de *diphénylquinométhane* (2). Baeyer, Villiger et Hallensleben (3), l'obtiennent en chauffant dans un courant d'hydro-

(1) Kern et Caro. *D. R. P.*, 29060. Nathanson et Muller. *Berichte*. (1889).

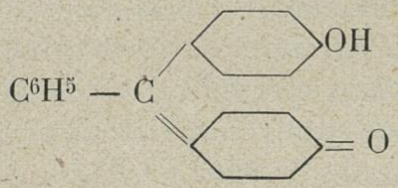
(2) Bistrzycki et Herbst. *Berichte*. (1903).

(3) Baeyer 2, Villiger et Hallensleben. *Berichte* (1902).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

gène le paraoxytriphénylcarbinol qui perd une molécule d'eau. Baeyer a proposé pour le diphénylquinométhane le nom de *fuchsone*. Il forme des cristaux bruns fondant à 167-168°.

Les colorants hydroxylés dérivent de la fuchsone par l'introduction de nouvelles fonctions phénoliques en situation para ; le plus simple est la *benzaurine* ou *oxyfuchsone* découverte par Doebner (1) en chauffant le trichlorure de benzyle avec du phénol. Sa constitution est représentée par la formule :



La benzaurine se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge intense. Les composés les plus importants sont les

Dérivés trihydroxylés

Historique. — En 1834, Runge obtint un colorant rouge auquel il donna le nom d'*acide rosolique*, en oxydant le phénol brut. Plus tard, Kolbe et Schmidt en 1859 préparèrent un rouge analogue en traitant le phénol par l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique à chaud. Ils considéraient ce produit comme différent de l'acide rosolique et l'appelèrent *aurine*. C'est Caro et Wanklyn qui établirent en 1866 la

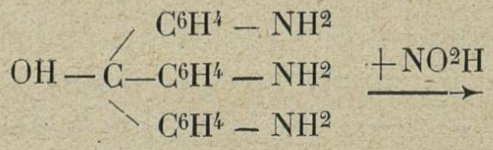
(1) Doebner. 3. *Berichte*. (1879-1880).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

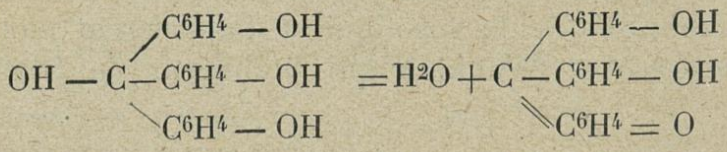
parenté de la fuchsine avec ces colorants. En décomposant par l'eau le diazoïque de la rosaniline, ils obtinrent un rouge qu'ils crurent identique avec l'acide rosolique de Runge, par conséquent différent de l'aurine. Cependant, en 1887, Dale et Schorlemmer réussirent à transformer l'aurine en rosaniline, ce qui semblait démontrer l'identité de l'aurine avec l'acide rosolique. Ce n'est que lorsque les travaux de Fischer eurent établi la constitution de la fuchsine, et que la notion des fuchsines homologues eut été précisée par Rosenstiehl, que l'on reconnut la différence qu'il y a entre l'aurine et l'acide rosolique. Cette différence est la même que celle qui existe entre la parafuchsine et la fuchsine ; c'est à dire que l'acide rosolique est l'homologue de l'aurine.

La diazotation de la pararosaniline donne l'aurine, la diazotation de la rosaniline donne l'acide rosolique.

Les carbinols trihydroxylés ne sont pas connus, ils perdent immédiatement une molécule d'eau pour donner les colorants.



Pararosaniline



Aurine

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Aurine ou acide pararosolique ou coralline jaune

Se forme à côté d'acide rosolique et de divers autres produits en chauffant le phénol avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique pendant 24 heures à 120-130°. Elle s'obtient aussi comme on l'a vu en décomposant par l'eau le diazoïque de la pararosaniline. Elle forme des cristaux rouges solubles dans l'alcool et l'acide acétique en rouge jaunâtre et en rouge fuchsine dans les alcalis. Les réducteurs la transforment en leucoaurine ou trioxytriphénylméthane.

En chauffant sous pression l'aurine brute avec de l'ammoniaque, Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, ont obtenu un colorant rouge : la *paeonine* ou *coralline rouge ;* en chauffant l'aurine avec l'aniline, il se fait un bleu : l'*azuline*.

Acide Rosolique. — S'obtient en oxydant par l'acide arsénique en présence d'acide sulfurique, un mélange de crésol et de phénol. Plus simplement, on diazote la rosaniline et fait bouillir avec de l'eau. L'acide rosolique cristallise en prismes rouges, solubles dans les alcalis en rouge intense.

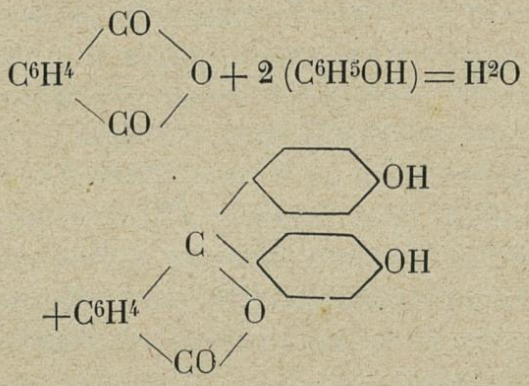
Tous ces dérivés ne sont plus guère utilisés que sous forme de laques employées dans la fabrication des papiers peints.

Phénolphtaléine (1). — La phénolphtaléine est

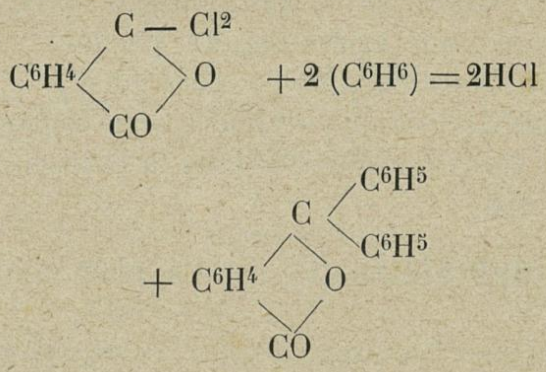
(1) La plupart des auteurs placent la phénolphtaléine parmi les phtaléines qui dérivent du fluorane, il est aussi commode d'étudier la phénolphtaléine immédiatement après les dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

un colorant du triphénylméthane à la fois hydroxylé et carboxylé qui peut être rangé à côté de l'aurine. Baeyer a donné le nom de *phtaléines* aux composés qui se forment quand on condense l'anhydride phtalique avec les phénols. Dans le cas du phénol ordinaire la réaction est :



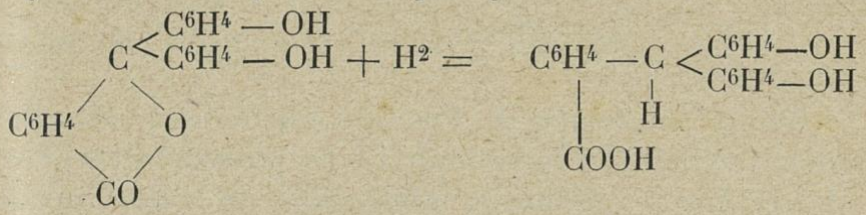
La phénolphtaléine est le dérivé hydroxylé de la *phtalophénone* qui s'obtient en condensant le chlorure de phtalyle avec la benzène en présence de chlorure d'aluminium.



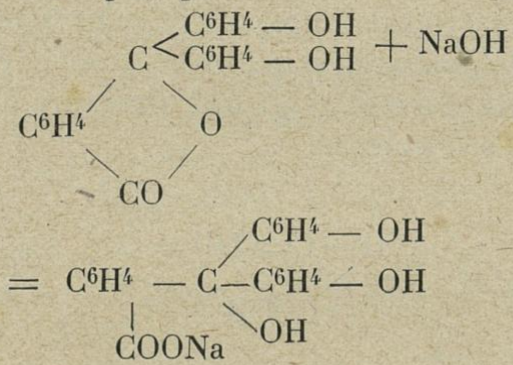
La phénolphtaléine, et en général toutes les phtaléines analogues sont incolores; par réduction elles

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

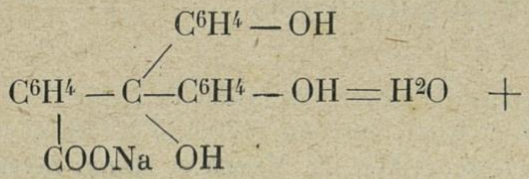
fournissent les *phtalines* qui sont les dérivés hydroxylés et carboxylés du triphénylméthane.



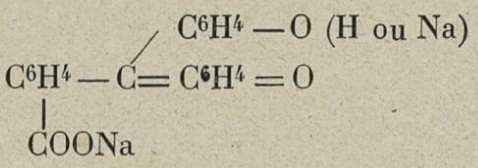
Les phtaléines se dissolvent dans les alcalis avec une coloration rouge violette très intense, que les acides les plus faibles comme l'acide carbonique décolorent. Les sels qui se forment renferment deux atomes de métal, pour expliquer leur coloration, on admet qu'ils ont une constitution quinonique. L'alcali commence par rompre la liaison lactonique, pour donner un sel de carbinol :



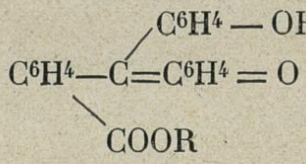
Mais de même que le trioxytriphénylcarbinol se déshydrate instantanément pour donner l'aurine, on peut admettre que ce carbinol orthocarboxylé se deshydrate également.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



En même temps la fonction phénolique est elle-même salifiée. La phénolphtaléine posséderait à l'état de sel une constitution différente de celle qu'elle présente à l'état libre ; cette tautomérie a fait l'objet d'un grand nombre de travaux qu'il serait trop long de résumer ici. A citer entre autres ceux de MM. Haller et Guyot (1), ceux de Friedländer de R. Meyer, etc. Les récentes recherches de MM. Green et King (2), ont apporté des arguments très sérieux en faveur de cette théorie. Ils ont réussi à montrer que les phtaléines forment des *éthers colorés* dans lesquels c'est la fonction carboxyle qui se trouve éthérifiée et qui par suite doivent avoir une structure quinonique : comme les sels colorés.



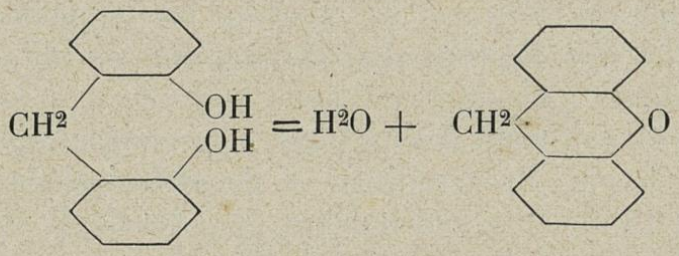
Au contraire, ou connaissait depuis longtemps des éthers incolores se rattachant à la forme lactonique. D'autre part, on connaît un éther éthylique, coloré dérivé de la tétrabromophénolphtaléine qui possède une constitution quinonique.

(1) Haller 2. et Guyot *C. R.* (1893 et 1895).
(2) Green 6 et King. *Berichte* (1906). Voir aussi K. Meyer et Hantzsch. *Berichte,* (1907). R. Meyer et Marx. *Berichte* (1908).

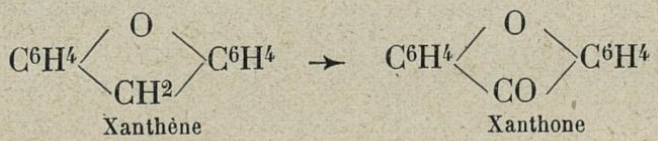
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

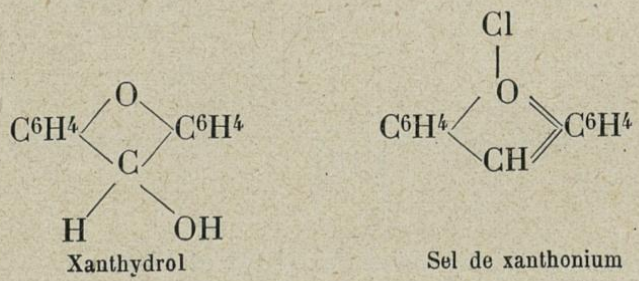
VIII. — COLORANTS DÉRIVÉS DU XANTHÈNE

On a donné la nom de *xanthène* à l'anhydride interne de l'orthodioxydiphénylméthane.



D'une manière générale les dérivés orthodihydroxylés du di et du triphénylméthane perdent facilement une molécule d'eau pour se transformer en dérivés du xanthène. Le xanthène fournit par oxydation, une cétone, la *xanthone* que les réducteurs transforment en *xanthydrol*. Le xanthydrol donne des sels avec les acides, et d'après les idées actuelles sur les propriétés basiques de l'oxygène, on admet que l'halogène se trouve fixé à l'oxygène qui devient tétravalent.





Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

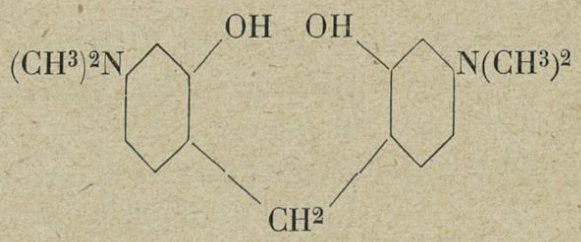
Ce dernier composé se nomme le *chlorure de xanthonium*. Cette manière de formuler qui suppose la tétravalence de l'oxygène, constitue la théorie de l'*oxonium*. On verra dans la suite les nombreuses analogies qui ont fait admettre dans les thiazines, la tétravalence de l'atome de soufre, on appelle ces composés des dérivés du *thiazonium* ou de l'*azthionium*.

Ces idées ont été émises pour la première fois par A.-G. Green. (Procceedings of the chemical Society 1892 et 1895) elles ont surtout été développées par les travaux de Kehrmann (1), Fosse, etc.

Pour obtenir des matières colorantes, il suffit, comme dans le cas du di ou du triphénylméthane, d'introduire des fonctions auxochromes en para par rapport au carbone méthanique du xanthène et d'oxyder les leucobases ainsi obtenues.

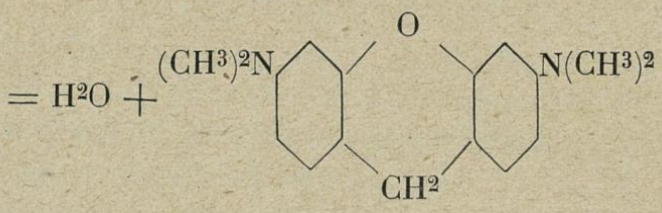
La méthode générale d'obtention de ces colorants consiste à préparer d'abord un dérivé orthodihydroxylé paradisubstitué du di ou du triphénylméthane, puis de le déshydrater et de l'oxyder.

Ainsi le tétraméthylparadiamidoorthodioxydiphénylméthane donne d'abord le dérivé du xanthène.

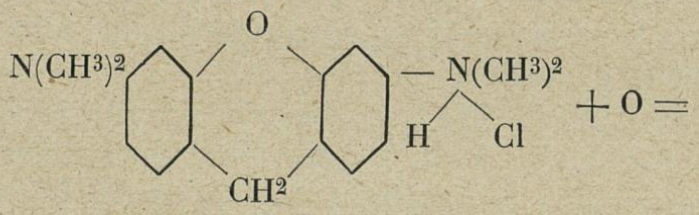


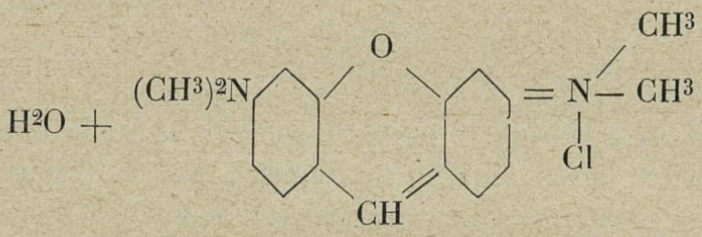
(1) KEHRMANN 2. *Liebig's Annalen* (1902 et 1910).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

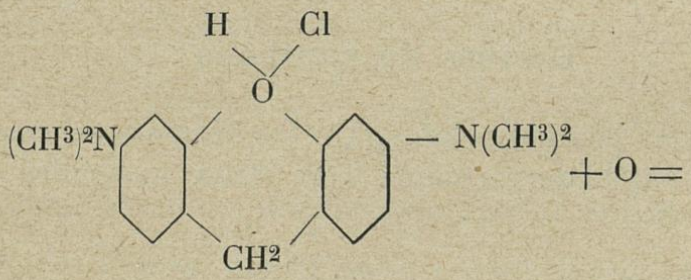


qui oxydé en milieu acide fournit le colorant. On peut donner à ce colorant deux formules de constitution : l'une paraquinonique analogue à celle des colorants du triphénylméthane.

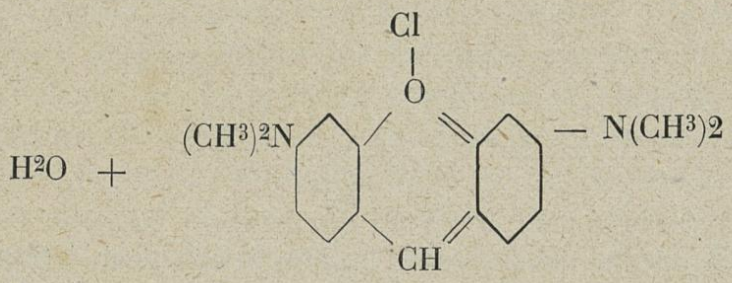




et l'autre dans laquelle l'oxygène est devenu tétravalent et la liaison, orthoquinonique.

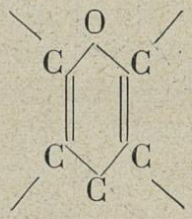


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



C'est la théorie de l'oxonium qui semble rencontrer le plus de faveur.

Quelle que soit la formule qu'on adopte on y constate toujours la présence d'un noyau particulier formé de carbone et d'oxygène :



auquel on a donné le nom de *pyrone*, d'où le nom de *pyronines*, sous lequel on désigne souvent ces matières colorantes. Les pyronines sont fluorescentes lorsqu'elles sont en solution.

Nous envisagerons les colorants dérivés du xanthène et du phénylxanthène.

Dérivés du xanthène (1)

Il sont peu importants. On les obtients en condensant l'aldéhyde formique avec deux molécules d'un

(1) BIEHRINGER, *Journ. f. prakt. Chemie* (1896).

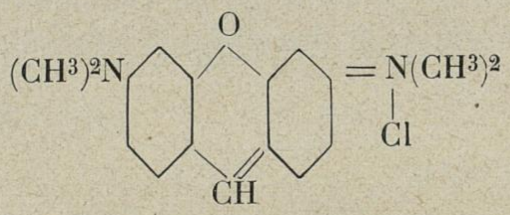
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dialcoylmétaamidophénol, déshydratant le produit en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré puis oxydant, en solution diluée par le perchlorure de fer ou par l'acide nitreux.

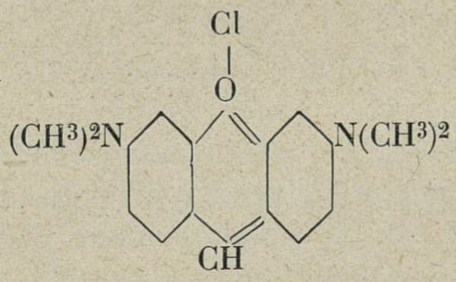
On peut aussi condenser l'aldéhyde formique avec deux molécules d'une dialcoylmétaphénylènediamine non symétrique, diazoter, faire bouillir avec l'eau et transformer comme précédemment le dérivé orthodihydroxylé en xanthène et en matière colorante.

Pyronine G (L)

Découverte par Bender en 1889 (1) en condensant le diméthylmétaamidophénol avec l'aldéhyde formique, déshydratant et oxydant. Sa constitution est exprimée par :



ou



Poudre cristalline, soluble dans l'alcool et l'eau avec

(1) *D. R. P.*, 58955 et 59003.

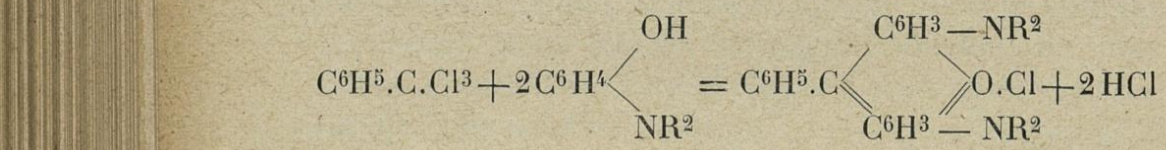
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

une coloration rouge douée d'une fluorescence jaune : elle teint la soie et le coton tanné en rose. Quand on l'oxyde par le permanganate elle donne un nouveau colorant appelé *rouge d'acridine B* dont la constitution est inconnue.

Pyronine B. — Condensation de l'aldéhyde formique avec le diéthylmétaamidophénol.

Dérivés du phénylxanthène

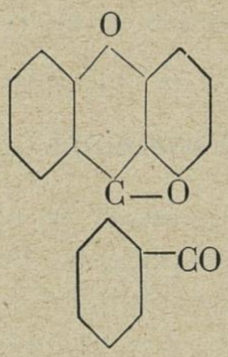
Si dans la préparation des pyronines on remplace l'aldéhyde formique par une aldéhyde aromatique, benzaldéhyde ou ses dérivés de substitution, on aura des colorants analogues, mais se rattachant au phénylxanthène (1). Ces colorants ont été découverts par Heumann et Rey en 1889 (2) en chauffant le trichlorure de benzyle avec les dialcoylmétaamidophénols.



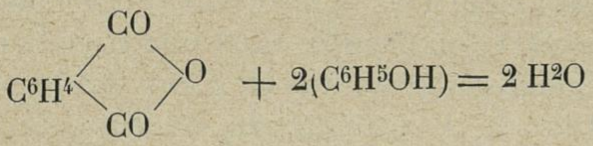
Ils ont reçu le nom de *rosamines*. Ce sont des colorants basiques plus bleuâtres que les pyronines mais qui n'ont pas d'intérêt pratique. Les colorants les plus importants sont ceux qui dérivent à la fois du xanthène et de la phtalophénone c'est à dire du composé.

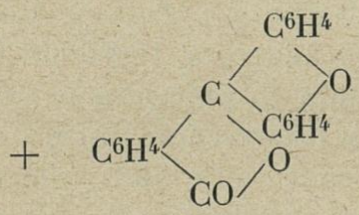
(1) FARBENFABRIKEN BAYER, *D. R. P.*,62574.
(2) HEUMANN et REY, *Berichte*, (1889).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



qui a été désigné par R. Meyer sous le nom de *fluorane*. Le fluorane se forme à côté de la phénolphtaléine en petite quantité lorsqu'on condense le phénol avec l'anhydride phtalique. Sa formation s'explique par une condensation en ortho suivie de deshydratation.





C'est un corps cristallisé, incolore, fondant à 180°, dont la solution dans l'acide sulfurique possède une fluorescence verte.

Les matières colorantes s'obtiennent en introduisant dans le noyau du fluorane des auxochromes en position para.

Elles se divisent en dérivés hydroxylés ou *phta-*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

léines et en dérivés amidés et alcoylamidés ou *rhodamines*.

Phtaléines

Les phtaléines s'obtiennent en condensant l'anhydride phtalique avec les phénols. Tandis que le phénol ordinaire fournit la phénolphtaléine qui est un dérivé du triphénylméthane, les métadiphénols donnent des colorants qui se rattachent à la fois au phénylxanthène, au fluorane et si l'on veut au triphénylméthane.

Fluorescéine

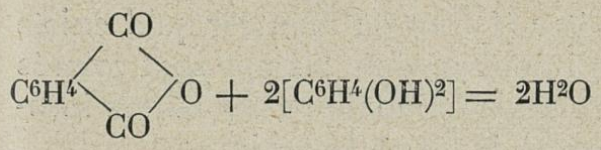
Découverte par Baeyer en 1871 en chauffant à 200°, l'anhydride phtalique avec la résorcine. Pour l'obtenir industriellement (1) on chauffe dans une chaudière en fonte un mélange de résorcine et d'anhydride phtalique vers 185° on y projette du chlorure de zinc pulvérisé, il se produit une vive réaction et on continue à chauffer pendant 10 heures à 190-200°. On dissout la masse dans la soude et précipite le colorant par un acide minéral. La fluorescéine forme une poudre orangée se décomposant vers 300°, elle se dissout dans les alcalis avec une magnifique fluorescence verte : son sel de sodium porte le nom d'*uranine* (B.A.S.F.).

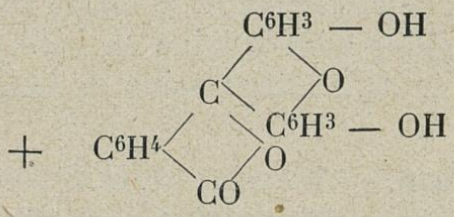
Les réducteurs la transforment en fluorescine incolore.

La constitution de la fluorescéine est donnée par son mode de formation.

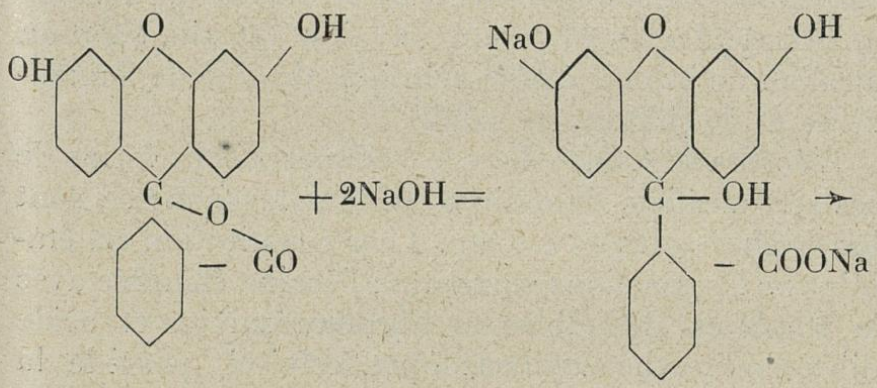
(1) *Moniteur Scientifique*, 1878, p. 1770.

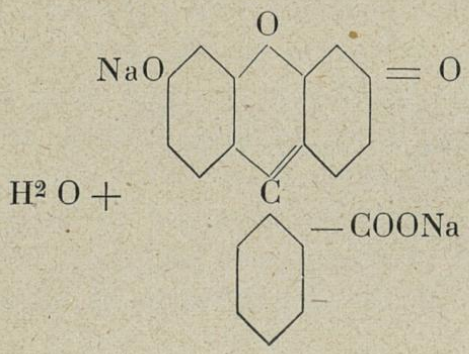
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires





Cependant, comme dans le cas de la phénolphtaléine, ses sels possèdent une constitution quinonique. Sous l'influence des alcalis la chaîne lactonique est hydrolysée, le carbinol se déshydrate et l'on obtient :





Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Nietzki et Schröter (1) ont pu montrer qu'il existe en effet des éthers isomères, dont les uns sont colorés et répondent à la formule quinonique, les autres incolores et se rattachent à la forme lactonique.

L'uranine teint la laine en bain acide en jaune; on l'emploie dans l'impression de la laine.

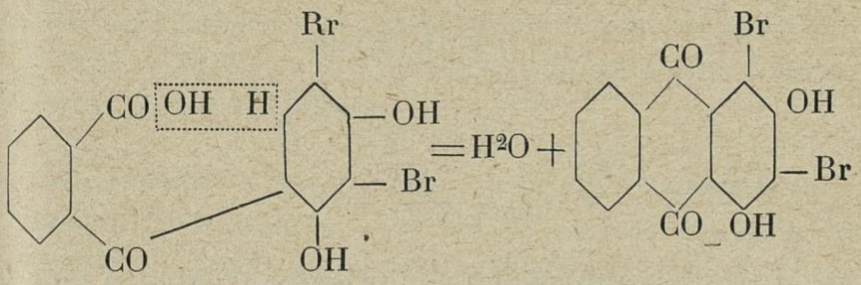
Eosine. — L'éosine est le dérivé tétrabromé de la fluorescéine, elle a été découverte par Caro en 1874, à la Badische Anilin u. Sodafabrik, mais le procédé fut tenu secret. Sa constitution fut établie par Gnehm et Hofmann et confirmée par Baeyer (2).

On l'obtient en traitant par le brome une solution alcoolique de fluorescéine d'où le dérivé tétrabromé se précipite cristallisé, ou en ajoutant une solution alcaline de brome à une solution alcaline de fluorescéine et de chlorate de soude.

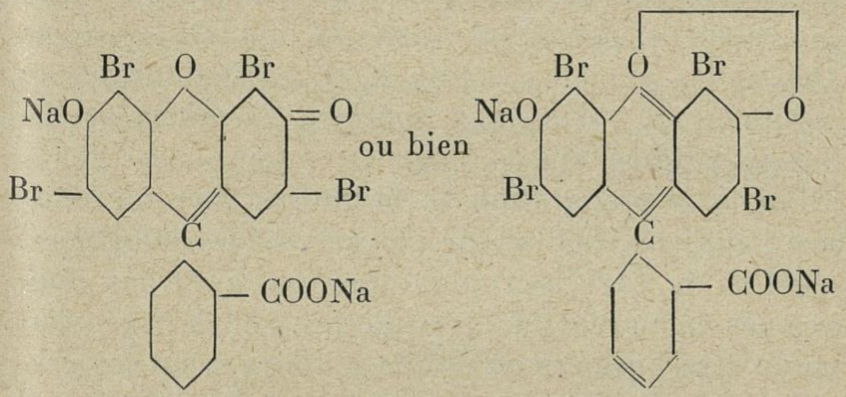
L'éosine se trouve dans le commerce sous forme de ses sels alcalins, de sodium ou de potassium; ce sont les *éosines solubles à l'eau*. Leur constitution est établie par les réactions suivantes : l'éosine chauffée avec la soude est dédoublée en dibromorésorcine et acide dibromodioxybenzoylbenzoïque, celui-ci possède la constitution :

(1) Nietzki 2 et Schröter. *Berichte.* (1895).
(2) Baeyer. 3. *Liebig's Annalen.* (1876).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

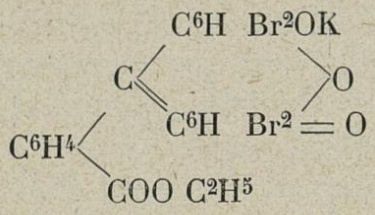


car par déshydratation il fournit la dibromoxantho-purpurine. D'autre part cet acide dibromodioxyben-zoylbenzoïque chauffé se transforme en éosine et anhydride phtalique. Donc l'éosine possède à l'état de sels, la constitution :



L'éosine renferme une fonction carboxyle que l'on peut éthérifier. On obtient alors des colorants dont la nuance est plus pure et plus bleuâtre, mais dont les sels alcalins sont insolubles dans l'eau. Ce sont les *éosines solubles à l'alcool ou érythrines*. L'éther éthy-lique se prépare en bromant la fluorescéine en solution alcoolique et chauffant sous pression. Le sel de potas-sium constitue la *primerose à l'alcool*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

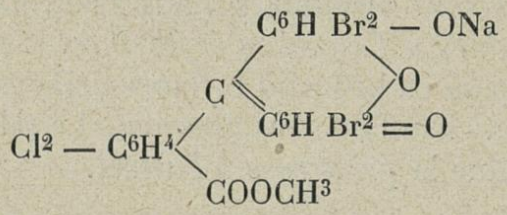


C'est un colorant rouge qu'on emploie dans la teinture de la soie.

Érythrosines. — Les érythrosines sont les dérivés iodés de la fluorescéine, elles furent découvertes par Noelting en 1875, en traitant une solution alcaline de fluorescéine par une solution alcaline d'iode. La diodofluorescéine porte les noms de *dianthine*, *jaune d'Orient*, les sels alcalins de la tétraiodofluorescéine constituent la *primerose soluble*, l'*érythrosine* B. l'*Eosine bleuâtre*, etc.

Si dans la préparation de la fluorescéine on remplace l'anhydride phtalique par ses dérivés halogénés : l'acide di ou tétrachlorophtalique, on aura des fluorescéines dichlorées ou tétrachlorées. Celles-ci peuvent ensuite être bromées ou iodées et fournissent les érythrines et les érythrosines correspondantes qui portent des noms divers.

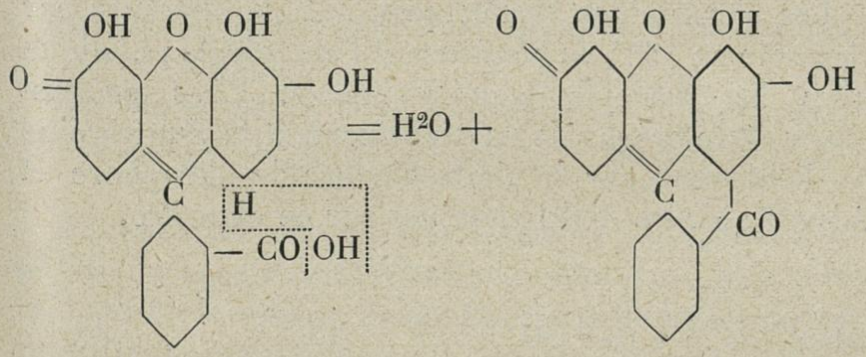
Ainsi, la dichlorofluorescéine, donne par bromuration la *phloxine* dont l'éther méthylique :



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

constitue la *cyanosine;* le traitement par l'iode donne le *rose bengale*. La tétrachlorofluorescéine fournit des colorants analogues.

Galléine. — La galléine s'obtient en condensant l'anhydride phtalique avec l'acide gallique ou avec le pyrogallol ; c'est donc de la dioxyfluorescéine. C'est une poudre cristalline se dissolvant dans des alcalis avec une coloration rouge. Par suite du voisinage de deux fonctions phénoliques, la galléine teint sur mordants métalliques ; elle donne sur chrome un beau violet. On l'emploie sous forme de pâte dans l'impression du calicot. Si l'on chauffe la galléine avec de l'acide sulfurique concentré à 200°, elle se transforme en un nouveau colorant dont les sels sont verts : c'est la *céruléine* qui est également un colorant à mordants employé dans l'impression du calicot. La céruléine est un dérivé de l'anthracène formé d'après :

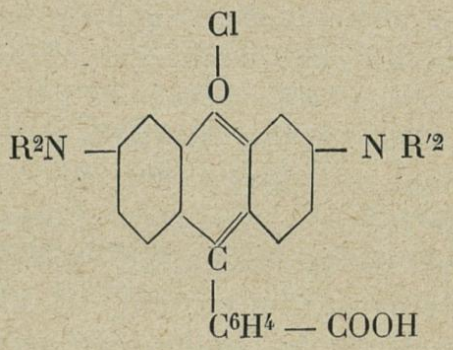


Son dérivé bisulfitique constitue la céruléine S.

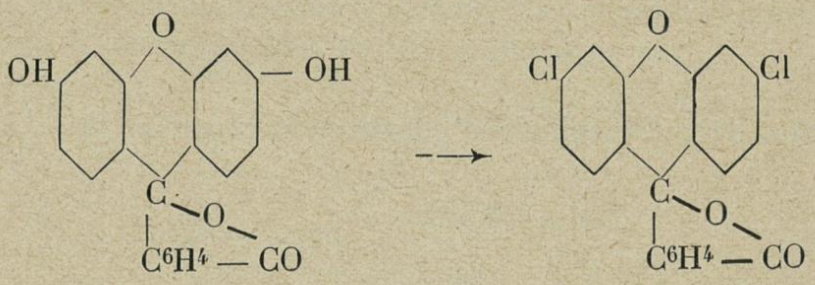
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Rhodamines

On a donné le nom de rhodamines aux dérivés alcoylamidés du fluorane. On connaît des rhodamines symétriques et des rhodamines dissymétriques ; dans ces dernières les groupements alcoylés R et R′ sont différents dans les deux noyaux.

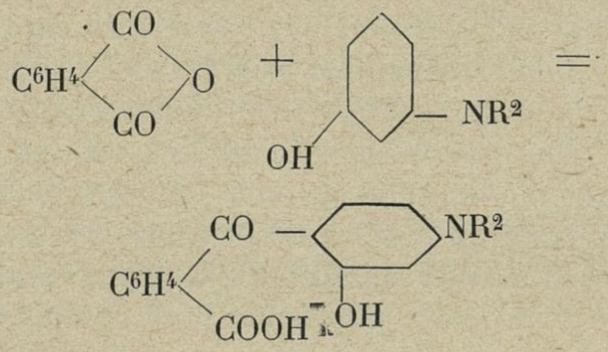


Les rhodamines symétriques ont été obtenues par Ceresole en 1887 en condensant l'anhydride phtalique avec les diacoylmétaamidophénols. Elles peuvent encore être préparées en transformant la fluorescéine en dichlorure par le pentachlorure de phosphore et faisant agir les dialcoylamines sur ce chlorure.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les rhodamines dissymétriques se forment en condensant d'abord une molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule d'un diacoylmétaamidophénol : il se fait dans ces conditions un acide dialcoylamido-oxybenzoylbenzoïque.



Ces acides peuvent ensuite être condensés avec une molécule d'un nouveau dialcoylamidophénol différent du premier.

Les rhodamines sont des colorants basiques rouges d'une nuance remarquablement pure et d'une fluorescence splendide.

Elles teignent la laine et la soie et le coton mordancé au tannin.

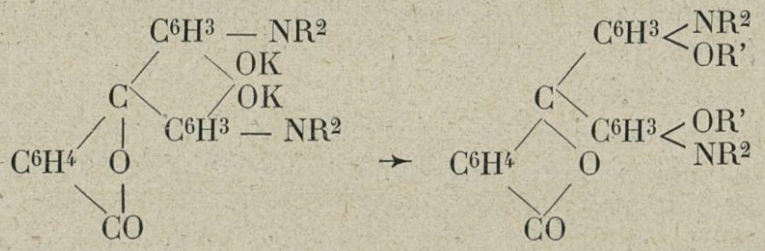
Rhodamine B. — Condensation de l'anhydride phtalique avec le diéthylmétaamidophénol. Elle teint la laine et la soie en rouge bleuâtre fluorescent et le coton tanné en rouge.

Violamines B, R, 2 R, G, sont des chlorhydrates, des phényl ou tolyldiamidofluoranes obtenus par l'action du chlorure de fluorescéine sur les amines

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

aromatiques : aniline, toluidine, phénétidine, etc. Certains parmi ces colorants sont les acides sulfoniques de ces produits.

Anisolines. — Les anisolines sont les éthers des rhodamines comme les érythrines sont les éthers des éosines. En 1891, Monnet (1), de Lyon, en traitant les bases des rhodamines par les alcoylhalogènes obtint de nouvelles matières colorantes auxquelles il donna le nom d'*anisolines*. Cette dénomination provient d'une conception erronée de la réaction. Il admettait qu'en traitant les rhodamines par la potasse alcoolique, il y avait rupture du noyau pyronique et formation d'un sel de potassium d'un composé dihydroxylé qui, avec l'alcoylhalogène se transforme en



un éther phénolique d'où le nom d'anisoline (venant de l'anisol) donné à ces composés.

Bernthsen (2), à la Badische Anilin und Sodafabrik, montra qu'on peut obtenir les anisolines en chauffant les rhodamines avec de l'alcool et un acide minéral, et que les colorants obtenus sont les éthers carboxylés des rhodamines. Il en résulta entre la Société chimique des usines du Rhône et la Badische Anilin un procès

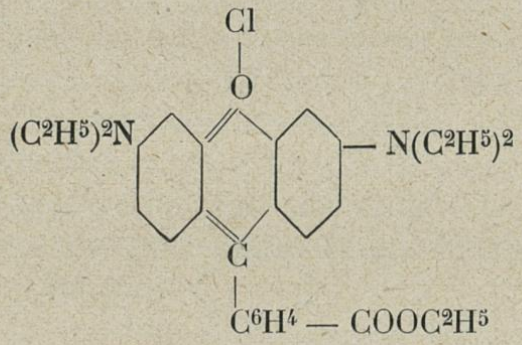
(1) MONNET. *Bull. Soc. Chem.* (1892).
(2) BERNTHSEN. 1. *Chemister. Zeitung.* (1892).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

célèbre plaidé à Londres en 1898 (1) qui se termina par l'annulation des deux brevets. Celui de Monnet (Société chimique des usines du Rhône) fut annulé parce qu'il revendiquait l'alcoylation d'un produit phénolique inexistant. Celui de la B. A. S. F. fut annulé pour insuffisance dans la description du procédé, car les experts reconnurent que l'alcoylation de la rhodamine ne réussit bien que dans un autoclave en fer, tandis qu'elle est incomplète si le récipient est émaillé ou argenté.

Les anisolines sont des colorants plus basiques que les rhodamines, elles ont la propriété de teindre directement le coton.

Rhodamine 3B ou anisoline. — C'est l'éther éthylique de la rhodamine B, c'est à dire :



Rhodamine 6 G. — La plus importante des anisolines est l'éther éthylique de la diéthylrhodamine symétrique qui résulte de la condensation de l'anhydride phtalique avec le monoéthylmétaamidophénol.

(1) *Moniteur scientif.*, 1897, 1898 et 1899 (pagination des brevets).

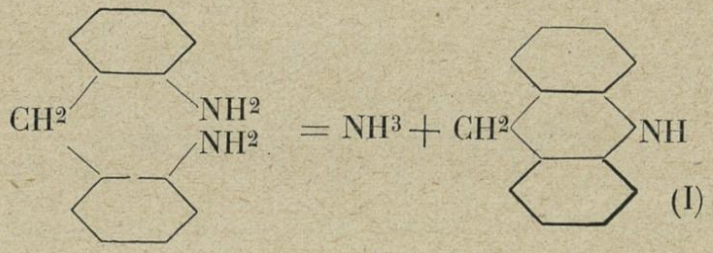
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Teint la laine et la soie en nuance rouge fluorescente, et le coton directement.

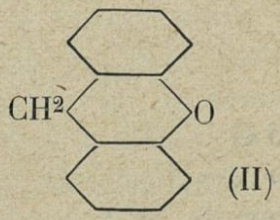
Succinéines. — Ce sont des colorants qui sont obtenus en condensant l'anhydride succinique avec les dialcoyl métaamidophénols, la *rhodamine S.* est la succinéine du diméthylmétaamidophénol. De même, la saccharine (sulfamide orthoamidobenzoïque) fournit des *saccharéines*. (Koetschet).

IX. — ACRIDINES

On a donné le nom d'hydroacridine au composé qui résulte de la soustraction d'une molécule d'ammoniaque à l'orthodiamidodiphénylméthane sous l'influence de la chaleur.



(I)



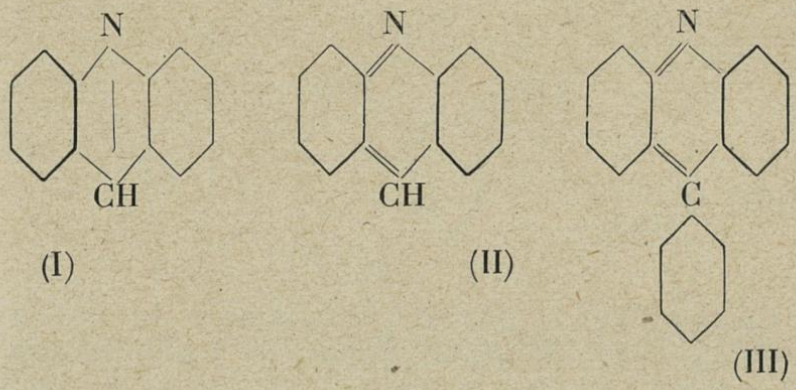
(II)

L'hydroacridine (I) et le xanthène (II) présentent une grande analogie ; elle diffère du xanthène par le remplacement de l'oxygène par le groupe divalent NH.

Quand on oxyde l'hydroacridine, on obtient l'acri-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dine, corps basique coloré en jaune et dont les solutions sont fluorescentes : sa constitution a été exprimée par deux formules (I) et (II).



(I) (II)

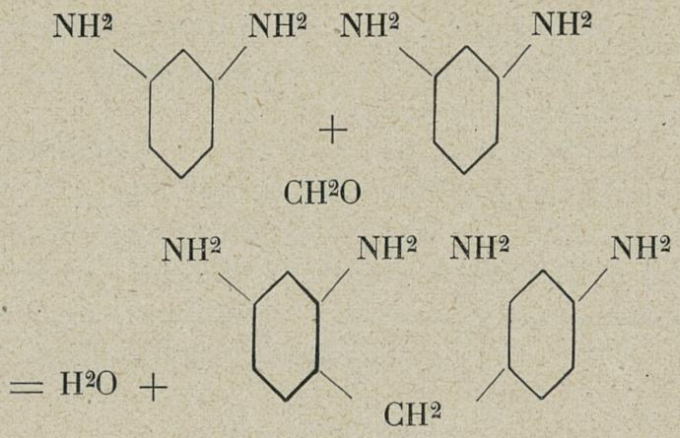
(III)

la seconde, qui en fait un composé orthoquinonique, est plus conforme aux idées actuelles sur la constitution des corps colorés. L'acridine peut être considérée comme dérivée du diphénylméthane, mais il existe aussi une phénylacridine (III) qui se rattache au triphénylméthane. Pour obtenir les matières colorantes, il faut introduire des auxochromes en situation para vis à vis du carbone méthanique ; les seuls colorants intéressants sont ceux qui renferment des fonctions amidées ou alcoylamidées.

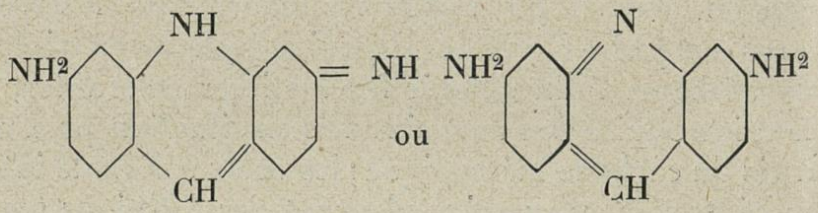
Préparation. — Les acridines ont été découvertes par Bender en 1889. On les obtient par des procédés qui rappellent la préparation des dérivés du xanthène.

On condense l'aldéhyde formique avec 2 molécules d'une métadiamine ou d'une diacoylmétadiamine non symétrique ; pour obtenir les dérivés du triphénylméthane, on remplacera l'aldéhyde formique par l'aldéhyde benzoïque.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

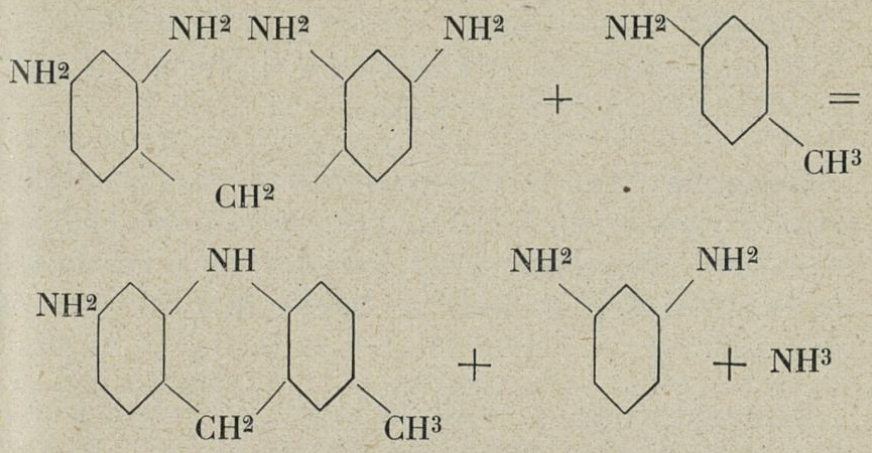


En chauffant le dérivé orthodiamidé du diphénylméthane avec un acide, il perd de l'ammoniaque et donne une hydroacridine qui, par oxydation, donne la matière colorante. Il y a deux façons d'écrire la formule de ces colorants, suivant qu'on admet une liaison para ou orthoquinonique.

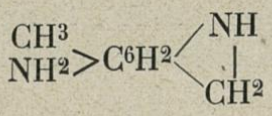


L'analogie entre les propriétés des bases des matières colorantes et l'acridine elle-même font paraître la formule orthoquinonique plus vraisemblable. Les produits commerciaux sont les chlorhydrates de ces bases. On peut obtenir des acridines non symétriques en chauffant les dérivés tétramidés symétriques du diphénylméthane avec des bases comme par exemple la paratoluidine, ou des phénols, comme le β naphtol. Il y a alors élimination d'une molécule de métadiamine.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



On peut modifier le mode opératoire de ces condensations en faisant réagir d'abord une molécule d'aldéhyde sur une molécule de métadiamine : il se forme un produit intermédiaire qui dans le cas de la métatoluylènediamine semble être :



Ces produits intermédiaires, chauffés avec les amines ou les diamines donnent des acridines symétriques ou dissymétriques.

Enfin, la cétone de Michler se condense avec les méta-diamines pour donner des auramines qui par chauffage se transposent en donnant des acridines.

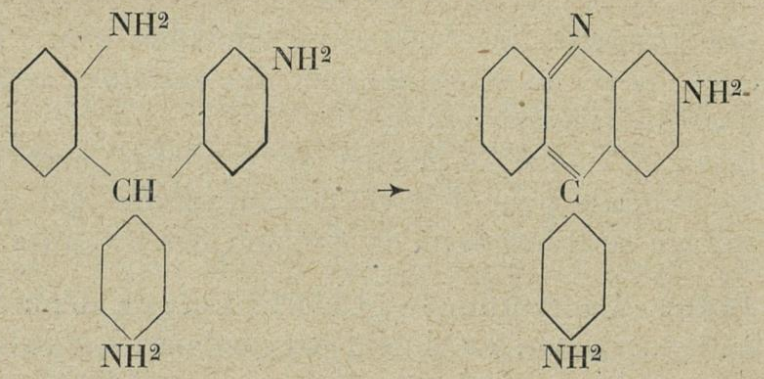
Jaune d'acridine. — (Chlorhydrate de diamidodiméthylacridine). Il s'obtient par condensation du formol avec la métatoluylènediamine et oxydation par $FeCl^3$ du leucodérivé. Teint le coton tanné, en jaune.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Orangé d'acridine. — (Chlorhydrate de tétraméthyldiamidoacridine). Condensation du formol avec la diméthylmétaphénylènediamine.

Benzoflavine. — (Chlorhydrate de diamidodiphénylphénylacridine). Condensation de la benzaldéhyde avec 2 molécules de métatoluylènediamine et oxydation du leucodérivé. Teint la laine, la soie et le coton tanné en jaune.

Chrysaniline. — C'est un isomère dissymétrique de la benzoflavine. Elle a été découverte par Nicholson en 1863, parmi les produits secondaires de la fabrication de la fuschine par le procédé à l'arsenic. Hofmann en détermina la composition et la formule $C^{20}H^{17}N^3$, plus tard, Fischer et Körner (1) isolèrent une seconde base, homologue inférieure $C^{19}H^{15}N^3$ dont ils établirent la constitution en condensant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec l'aniline, réduisant et oxydant le paradiamido-orthoamidotriphénylméthane obtenu.

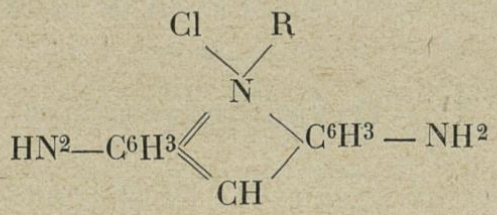


(1) Fischer 5 et Körner. *Berichte* (1884).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le mécanisme de sa formation dans la fabrication de la fuchsine s'explique en supposant que dans l'oxydation du mélange de paratoluidine et d'aniline il y ait eu condensation du groupe méthyle de la paratoluidine, avec 2 mol. d'aniline, la soudure s'établissant en para dans l'une et en ortho dans l'autre. Comme on se trouve de plus en présence de l'orthotoluidine, on conçoit qu'il puisse se faire un homologue supérieur en C^{20}, analysé par Hofmann. Le produit commercial est en effet un mélange des deux colorants qui, sous forme de nitrates ou de chlorhydrates, constitue la *phosphine*. On l'emploie dans la teinture du cuir et dans l'impression du coton.

Les acridines peuvent donner des dérivés alcoylés à l'azote du noyau acridinique de la forme :



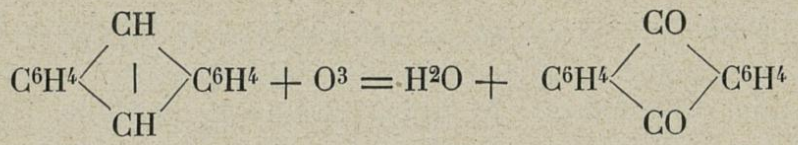
Ces corps ont été étudiés par Ullmann (1), et sont des colorants très basiques auxquels il a donné le nom de dérivés de l'*acridinium*.

DÉRIVÉS DE L'ANTHRACÈNE

L'anthracène est un carbure incolore qui fournit par oxydation chromique en milieu acide, un composé doublement cétonique l'*anthraquinone* :

(1) Ullmann et Naef. *Berichte* (1900), *D. R. P.*, 79703.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



L'anthraquinone est faiblement colorée en jaune; c'est une molécule chromogène des plus importantes. Pour obtenir des matières colorantes, il suffit d'y introduire des fonctions auxochromes, OH, NH^2, NR^2, etc., dans les situations convenables. On peut donc diviser les colorants dérivés de l'anthracène en trois classes principales :

1° Les colorants hydroxylés ou oxyanthraquinones ;

2° Les colorants amidés ou amidoanthraquinones et leurs dérivés ;

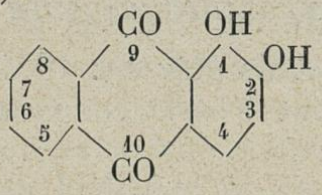
3° Les colorants qui renferment un groupement chromogène nouveau, outre celui de l'anthraquinone.

I. — Oxyanthraquinones

Les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone se dissolvent dans les alcalis en donnant des solutions fortement colorées en violet ou en bleu. Leur emploi en teinture repose sur la faculté qu'ils possèdent de fournir avec les oxydes métalliques des laques colorées insolubles. Cependant, cette propriété n'est pas commune à toutes les oxyanthraquinones. Parmi les deux monooxyanthraquinones isomères, celle dans laquelle la fonction OH est voisine du chromophore CO présente (à un faible degré), la propriété de teindre sur mordants métalliques. L'introduction d'un deuxième groupement OH en ortho vis à vis du

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

premier augmente l'affinité pour les mordants mais cette affinité atteint son maximum lorsque les deux OH étant en ortho, l'un par rapport à l'autre l'un des deux est voisin du chromophore CO. Cette condition se trouve remplie dans l'*alizarine* ou 1.2. dioxyanthraquinone (1) :



On a cru pouvoir généraliser et dire que : pour qu'une polyoxyanthraquinone soit un colorant à mordant utilisable, il faut qu'elle renferme au moins deux fonctions OH en ortho, dont une est voisine du groupement CO. C'est là la règle de Liebermann et Kostanecki. On a reconnu depuis qu'elle est un peu trop absolue puisqu'on connaît maintenant des dérivés de l'anthraquinone teignant sur mordants quoique ne remplissant pas ces conditions (2).

(1) On numérote les atomes de carbone de l'anthracène de 1 à 10 comme c'est indiqué sur le schéma.

(2) M. Buntrock a proposé de diviser les colorants anthracéniques en trois catégories : 1° ceux ne renfermant que des auxochromes OH ne possèdent des propriétés tinctoriales intéressantes que s'ils contiennent deux groupements OH en ortho ; ils ne teignent que sur mordants ; 2° ceux renfermant à la fois les auxochromes OH et NH^2, ou NR^2 teignent indifféremment les fibres animales mordancées ou non, la présence de deux OH en ortho n'est pas nécessaire ; 3° ceux ne contenant que des auxochromes NH^2, NR^2 ne teignent pas sur mordants (Buntrock. *Berichte*, t. XXXIV, p. 2349 (1901).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Cette règle montre que parmi les trioxy, tétraoxy ou polyoxyanthraquinones, les seules pratiquement intéressantes sont les *oxy-alizarines*, et que les monooxyanthraquinones ne présentent pas d'intérêt au point de vue de la teinture.

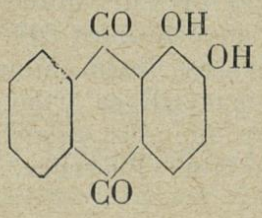
Dioxyanthraquinones

La théorie permet de prévoir : 10 dioxyanthraquinones isomères dont 9 sont connues : elles portent les noms suivants :

dioxyanthraquinone 1.2 ou alizarine ;
— 1.3 ou purpuroxanthine ;
— 1.4 ou quinizarine ;
— 1.5 ou anthrarufine ;
— 1.6 *inconnue* ;
— 1.7 ou métadioxyanthraquinone ;
— 1.8 ou chrysazine ;
— 2.3 ou hystazarine ;
— 2.6 ou acide anthraflavique ;
— 2.7 ou acide isoanthraflavique.

Les plus importantes sont : l'alizarine qui est utilisée comme colorant et les trois dioxyanthraquinones possédant les OH voisins du chromophore : quinizarine, anthrarufine et chrysazine qui servent de matières premières à la préparation d'autres matières colorantes.

Alizarine



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'alizarine est une matière colorante qui se trouve dans la racine des plantes de la famille des rubiacées, principalement dans la *rubia tinctorum* L ou garance où elle rencontre à l'état de glucoside, l'*acide rubérythrique*, à côté d'une trioxyanthraquinone : la purpurine.

D'après Pline, la garance était déjà utilisée dans l'antiquité. Sous le règne de Charlemagne, la culture de la garance fut très encouragée, mais elle disparut cependant complètement dans la suite. Elle fut reprise au XVI^e^ siècle en Hollande et en Saxe (1507), et réapparut en France en 1729 où elle fut surtout activement poussée en Alsace, puis sous Louis XVI en Provence. Sous la Révolution et l'Empire, l'usage de la garance subit une diminution progressive jusqu'à Louis-Philippe. A cette époque la culture reçut une nouvelle impulsion par suite de l'emploi de la garance dans la teinture des effets militaires. Cette prospérité fut de courte durée, car la fabrication synthétique de l'alizarine ne tarda pas à ruiner complètement la culture de la garance. Bien que l'on continue cependant à exiger son emploi pour la teinture des pantalons de l'armée, l'alizarine synthétique la remplace presque partout.

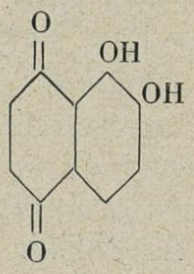
Constitution de l'alizarine. — L'alizarine et la purpurine furent extraites de la racine de garance et isolées pour la première fois par Robiquet et Colin en 1826. La constitution et même la composition exacte de ces produits sont restées inconnues pendant très longtemps. Cela tient d'une part à la difficulté qu'il y avait à les obtenir à l'état de pureté et,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'autre part, au manque de précision des poids atomiques des éléments établis à l'époque. C'est ainsi que Robiquet publia dès 1835 des analyses exactes de l'alizarine, mais en déduisit une formule erronnée : $C^{37}H^{24}O^{10}$ en équivalents ce qui correspond à $C^{37}H^{48}O^{10}$ en notation actuelle (1). Puis on proposa successivement : $C^{20}H^{18}O^{9}$ (Schiel), $C^{30}H^{20}O^{9}$ (Debus), $C^{14}H^{10}O^{4}$ (Schunck 1848). Il s'établit à partir de ce moment une confusion provenant du fait que Schunck en oxydant l'alizarine avait obtenu un acide $C^{14}H^{10}O^{7}$ auquel il donna le nom d'*acide alizarique* et que Gerhardt (1849) soupçonna être identique avec l'acide phtalique obtenu par Laurent en oxydant la naphtaline. Cette hypothèse fut transformée en certitude par Wolff et Strecker (1850). L'alizarine fut dès lors considérée comme un dérivé de la naphtaline : on lui attribua la formule $C^{10}H^{6}O^{3}$ jusqu'en 1868. Ces idées conduisirent Roussin à la découverte de la *naphtazarine* (2). A cette

(1) Robiquet avait trouvé : C, 70.09, H, 3. 73, théorie pour $C^{14}H^{8}O^{4}$; C ; 70.00 ; H, 3 33.

(2) La naphtazarine fut obtenue par Roussin (1861) en chauffant la dinitronaphtaline (1.5 et 1.8) avec de l'acide sulfurique et du zinc. C'est la dioxynaphtoquinone 1.2 : le mécanisme de la réaction a été éclairci par Zincke et Schmidt, *Liebig's Annalen* (1895).

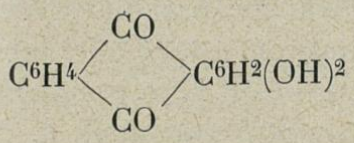


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

époque, Graebe et Liebermann étudiaient les quinones et leurs dérivés hydroxylés ; ils constatèrent une grande analogie entre ces composés et l'alizarine ou la purpurine. En appliquant à celles-ci la méthode de la distillation avec la poudre de zinc qui permet de remonter au carbure et que Baeyer venait d'utiliser avec succès dans d'autres cas, Graebe et Liebermann obtinrent de l'anthracène. L'alizarine et la purpurine étaient donc dérivées de l'anthracène et constituaient vraisemblablement la dioxy et la trioxyanthraquinone (1).

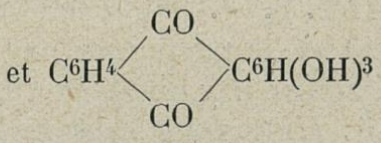
$$C^{14}H^{6}(OH)^{2}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> \qquad \text{et } C^{14}H^{5}(OH)^{3}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$$

Cette déduction reçut une éclatante confirmation par la synthèse de l'alizarine réalisée par Graebe et Liebermann en 1869 (11 janvier) en chauffant la dibromoanthraquinone avec la potasse. C'était la première synthèse d'un colorant naturel. De Lalande, ayant montré que l'oxydation de l'alizarine donne successivement de la purpurine et de l'acide phtalique, il en résulte que les fonctions hydroxyles doivent se trouver dans un seul noyau de l'anthraquinone qui d'après Zincke et Fittig possède une constitution symétrique. Leur constitution devient :



Alizarine

et



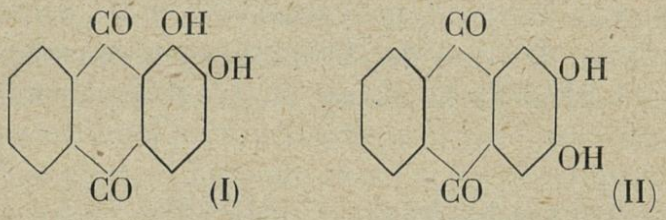
Purpurine

(1) Graebe 2 et Liebermann. *Berichte* (1868).

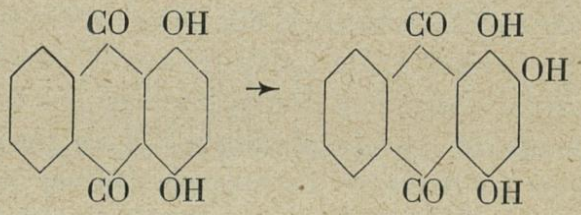
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les positions des groupements OH, furent fixées par Baeyer et Caro (1874-75) de la manière suivante.

La condensation de l'anhydrique phtalique avec la pyrocatéchine en présence d'acide sulfurique fournit de l'alizarine : donc dans celle-ci il y a deux fonctions hydroxyles ou ortho. Mais deux formules sont possibles :



D'autre part, si on condense l'hydroquinone avec l'anhydride phtalique dans les mêmes conditions on obtient un isomère de l'alizarine : la quinizarine où les hydroxyles sont forcément en para :



Or l'oxydation modérée de la quinizarine fournit la purpurine *qui est donc forcément la trioxyanthraquinone 1. 2. 4.* Mais comme l'alizarine fournit également de la purpurine par oxydation, il faut que dans l'alizarine il y ait deux OH en position 1. 2. et non en 2. 3. *L'alizarine est donc la dioxyanthraquinone 1. 2,* (formule I).

Fabrication de l'alizarine. — L'application in-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dustrielle de la synthèse de Graebe et Liebermann rencontra de grandes difficultés pratiques ; d'abord l'anthracène était encore un produit rare à l'époque, et sa transformation en bromoanthraquinone était coûteuse. Caro trouva à la Badische Anilin und Sodafabrik (qui exploitait le procédé) que l'anthraquinone peut être transformée dans certaines conditions en acide sulfonique et celui-ci en alizarine. Cette découverte fut brevetée en Angleterre le 25 juin 1869. Le lendemain, Perkin déposa une demande de brevet pour un procédé identique découvert simultanément. Il s'en suivit une collaboration active entre les divers inventeurs et la Badische Anilin und Sodafabrik.

La fabrication industrielle comprend trois opérations : oxydation de l'anthracène en anthraquinone, sulfonation de celle-ci et fusion alcaline de l'acide sulfonique.

L'anthraquinone se prépare en oxydant l'anthracène par le bichromate de potasse ou de soude et l'acide sulfurique. L'anthracène après avoir été purifié comme on l'a vu (p. 23) doit être sublimé. Pour cela, on le chauffe dans une chaudière horizontale, communiquant avec des appareils à condensation et on entraîne les vapeurs d'anthracène par un courant de vapeur d'eau surchauffée à 220-240°. La condensation s'effectue dans un appareil où l'on fait arriver une pluie d'eau froide qui précipite l'anthracène en petits cristaux. Ceux-ci sont séchés puis tamisés pour en séparer les particules fondues, riches en phénanthrène. On détermine la richesse de cet anthracène et on en déduit la quantité d'oxydant qui doit être employée.

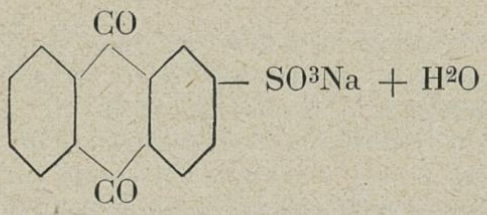
On introduit dans une cuve en bois doublée de plomb et munie d'un agitateur, la solution étendue de bichromate de K ou de Na (100 à 150 kgr. dans 1.500 l. d'eau) et on amène à l'ébullition par l'introduction de vapeur directe. On y projette alors l'anthracène finement divisé (100 kgr.) et on laisse couler lentement la quantité correspondante d'acide sulfuri-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

que étendu à 30° B^{é} ; cette addition est lente et dure de 9 à 10 heures. La chaleur dégagée par la réaction maintient la masse en ébullition, lorsque tout l'acide est ajouté on fait encore bouillir un peu et laisse refroidir. L'anthraquinone brute qui se dépose est séparée au filtre-presse, lavée et purifiée. Pour cela, elle est séchée, additionnée de 2 à 3 p. d'H^2SO^4 à 66° B^{é} et le tout chauffé dans une marmite en fonte d'abord à 80° jusqu'à dissolution complète puis à 110° jusqu'à ce qu'une goutte versée dans l'eau donne un précipité blanc pur. A ce moment, toutes les impuretés ont été transformées en dérivés sulfoniques sauf l'anthraquinone qui dans ces conditions reste inaltérée. On laisse refroidir et on verse le tout dans 20 fois son poids d'eau, on fait bouillir, sépare l'anthraquinone et sèche. Elle renferme alors environ 90 0/0 d'anthraquinone mais peut être amenée à 98 0/0, en la faisant bouillir avec une solution de Na^2CO^3 et la sublimant. Le rendement est de 96 à 98 0/0 de la théorie.

Sulfonation de l'anthraquinone. — L'anthraquinone, chauffée à haute température (250-260°) avec l'acide sulfurique concentré, fournit un mélange d'acides mono et disulfoniques. Dès le début de l'industrie de l'alizarine artificielle (1871) on avait remarqué que pour obtenir l'alizarine bleuâtre il fallait partir de l'acide monosulfonique tandis que l'emploi de l'acide anthraquinone-disulfonique fournissait une alizarine jaunâtre de valeur moindre et renfermant de la trioxyanthraquinone. On remplaça alors la sulfonation à l'acide ordinaire par la sulfonation au moyen d'acide sulfurique fumant, qui permettait de faire l'opération à température plus basse. Les conditions suivantes sont celles utilisées pratiquement : on chauffe une partie d'anthraquinone à 95 0/0, avec une partie d'acide sulfurique fumant à 45 0/0 SO^3 pendant environ une heure à 160-170° puis on laisse couler la masse en mince filet dans l'eau bouillante. Dans ces conditions environ 20-25 0/0 d'anthraquinone restent inaltérés et demeurent insolubles ; on les sépare par filtration et on a dans la solution un mélange d'acides mono et disulfonique. La solution est neutralisée par la soude caustique et par refroidissement il se dépose le sel de *sodium de l'acide anthraquinone β monosulfonique* sous forme de feuillets brillants connus sous le nom de *sel argentin*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Les eaux mères concentrées déposent une nouvelle quantité de ce sel moins pur, si la concentration est poussée plus loin, il se précipite du sulfate de sodium ; finalement en évaporant à sec la solution débarrassée de ce sel on obtient un mélange de sels de sodium des acides disulfoniques α et β. Ces acides disulfoniques s'obtiennent exempts d'acide mono, quand on sulfone l'anthraquinone avec 2 ou 3 p. d'acide fumant jusqu'à ce que toute l'anthraquinone ait été transformée.

Fusion alcaline du sel argentin. — L'anthraquinone monosulfonate de sodium, fondu avec la potasse ou la soude caustique se transforme en alizarine, laquelle renferme deux fonctions phénoliques. De la même manière, les acides anthraquinone disulfoniques conduisent aux trioxyanthraquinones (purpurine, etc). Il s'introduit donc de cette manière un nombre de groupes hydroxydes qui est égal au nombre de groupes sulfoniques, *plus un*, contrairement à ce qui arrive avec les acides sulfoniques du benzène ou de la naphtaline où la fusion alcaline permet de remplacer les fonctions SO^3H par un nombre *égal* de fonctions phénoliques. Cet hydroxyle supplémentaire provient d'une oxydation :

$$\underset{\text{sel argentin}}{C^{14}H^7O^2SO^3Na} + 3\,NaOH + O^2$$

$$= \underset{\text{alizarate de sodium}}{C^{14}H^6O^2(ONa)^2} + SO^4Na^2 + 2H^2O$$

Primitivement on opérait cette fusion dans des chaudières en fonte, d'une grande surface et peu profondes, munies d'un agitateur mécanique et chauffées à 200-280°. Dans ces conditions l'oxydation se produisait par l'oxygène de l'air et en partie aussi aux dépens de la matière organique elle-même. L'opération était très longue, durait plusieurs jours et ne donnait

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'un rendement de 30 à 40 0/0 de la théorie. Ce procédé fut modifié dans la suite ; le mélange de sel argentin et d'alcali était d'abord fondu dans des marmites en fer puis, la masse répartie en couche mince sur des plateaux en tôle, chauffés dans des étuves à huile. L'air en circulant sur les plateaux oxydait la masse complètement ; le rendement fut ainsi amené jusqu'à 80 0/0 de la théorie.

Enfin depuis 1873, on chauffe sous pression le sel argentin avec de la soude caustique en solution aqueuse. Comme la réaction se fait en vase clos où l'air n'a plus accès, on ajoute du chlorate de potasse qui fournit l'oxygène nécessaire. L'opération se pratique dans des chaudières en fer forgé munies d'agitateurs et pouvant supporter une grande pression ; la température atteint 160° et la réaction dure une vingtaine d'heures (1). La masse est versée dans l'eau et le liquide bouillant neutralisé par HCl ou par l'acide sulfurique étendu; l'alizarine se précipite, elle est essorée et lavée. On la vend dans le commerce sous forme de pâte à 20 0/0, pour les pays lointains on vend des pâtes à 40 et 60 0/0 afin d'économiser le transport.

Propriétés. — L'alizarine est presque insoluble dans l'eau froide, elle cristallise dans l'alcool étendu en feuillets jaunes fondant à 289-290°. L'alizarine est utilisée en teinture et en impression pour obtenir des nuances solides au savon et à la lumière ; elle s'emploie sur mordants et donne les nuances suivantes :

Avec l'alumine, un rouge bleuâtre;
— l'oxyde de chrome un brun rougeâtre ;
— l'oxyde de fer un violet noir.

Suivant la pureté de l'alizarine, le rouge obtenu avec l'alumine est plus ou moins jaunâtre : on trouve les marques d'alizarine bleuâtre qui est de l'alizarine

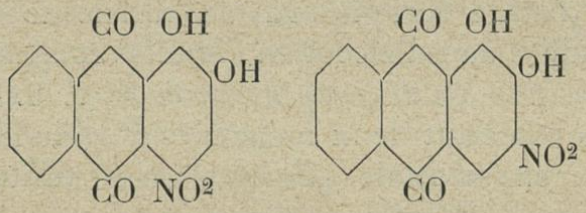
(1) Voir pour les détails, *Dictionnaire de Würtz*, Supplém., p. 100 et A. G. Perkin *Moniteur Scientif.* (*1897*).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pure ou mélangée d'un peu de purpurine, et des marques d'alizarine jaunâtre qui renferment surtout ou même exclusivement de l'isopurpurine et de la flavopurpurine.

L'alizarine, traitée par l'acide sulfurique fumant vers 140°, donne un acide sulfonique dont le sel de sodium constitue *l'alizarine* S employée pour la teinture de la laine sur mordant d'alumine ou de chrome.

Il peut exister 6 nitroalizarines dont 3 sont connues ; les deux plus importantes sont l'α et β nitroalizarine.



L'α *nitroalizarine* s'obtient en nitrant la diactéylalizarine ou la benzoylalizarine ou encore en nitrant l'alizarine en milieu sulfurique. Elle cristallise en aiguilles fondant à 194-196°.

β nitroalizarine. — C'est la plus importante. Elle se prépare en traitant l'alizarine solide par les vapeurs nitreuses, ou bien en faisant passer ces vapeurs dans une solution d'alizarine dans la nitrobenzine, la ligroïne, l'éther, etc. Enfin, on peut nitrer l'alizarine dissoute dans l'acide acétique glacial (1). Aiguilles orangées fondant à 244°. La β nitroalizarine est vendue

(1) Rosensthiel. 2. C. R. (1876), Schunck et Römer. *Berichte*, (1879).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sous forme de pâte à 10,15 ou 20 0/0, sous le nom d'*orangé d'alizarine* et utilisée sur mordants d'alumine ou de chrome avec lesquels elle donne respectivement des nuances orangées et brunes. C'est la matière première de la fabrication du bleu d'alizarine.

Isomères de l'alizarine

Quinizarine ou dioxyanthraquinone 1. 4. — S'obtient en condensant en milieu sulfurique l'anhydride phtalique avec l'hydroquinone ou en chauffant l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré en présence d'acide borique ou de nitrite de sodium. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges.

Anthrarufine ou dioxyanthraquinone 1. 5. — S'obtient en condensant deux molécules d'acide métaoxybenzoïque en solution sulfurique ou en traitant l'anthraquinone ou l'érythroanthraquinone par de l'acide sulfurique fumant à 75-95 0/0 SO^3 en présence d'acide borique. Enfin, on peut chauffer l'acide anthraquinone disulfonique 1. 5 avec un lait de chaux sous pression. (Farbwerke de Hoechst) (1).

Chrysazine ou dioxy-anthraquinone 1. 8. — Se prépare en chauffant sous pression l'acide disulfonique correspondant 1. 8 avec un lait de chaux.

Trioxyanthraquinones

Les trioxyanthraquinones les plus importantes sont celles qui possèdent deux hydroxyles en ortho dont l'un est voisin du CO ; c'est-à-dire que ce sont les oxyalizarines. Elle sont au nombre de 6 :

(1) *D.R.P.*, p. 106, 505.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'anthragallol	ou	trioxyanthraquinone 1. 2. 3.
La purpurine	—	trioxyanthraquinone 1. 2. 4.
L'oxyanthrarufine	—	trioxyanthraquinone 1. 2. 5.
La flavopurpurine	—	trioxyanthraquinone 1. 2. 6.
L'isopurpurine	—	trioxyanthraquinone 1. 2. 7.
L'oxychrysazine	—	trioxyanthraquinone 1. 2. 8.

Anthragallol. — S'obtient par la condensation de l'acide benzoïque et de l'acide gallique en proportions moléculaires en milieu sulfurique. L'anthragallol se trouve mélangé à l'acide rufigallique dans le *brun d'anthracène*. Il donne une nuance brûne sur alumine et chrome.

Purpurine. — Elle accompagne l'alizarine dans la racine de garance (1826). On l'obtient synthétiquement en oxydant l'alizarine soit par l'acide arsénique soit par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique (de Lalande). Forme des aiguilles orangées fondant à 253°. La purpurine se dissout dans une solution bouillante d'alun avec une fluorescence rouge-jaunâtre.

Cette réaction permet de distinguer l'alizarine synthétique de l'alizarine naturelle extraite de la garance, qui renferme de la purpurine. La purpurine donne un rouge écarlate sur mordant d'alumine.

Oxyanthrarufine. — S'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'alizarine en présence d'acide borique.

Flavopurpurine. — Se prépare par la fusion alcaline de l'acide anthraquinonedisulfonique en vase clos en présence de chlorate de potasse. Elle se vend en pâte à 20 0/0 et donne sur mordant d'alumine un rouge jaunâtre et sur oxyde de fer un violet rouge ; elle porte les noms d'alizarine GI, RG, S.DG, X, etc.

Isopurpurine. — On l'obtient par la fusion alcaline

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de l'acide anthraquinone β disulfonique. Elle porte encore les noms *d'anthrapurpurine*, *d'acide oxyisoanthraflavique*, et donne sur mordant d'alumine une nuance écarlate.

Polyoxyanthraquinones

Les polyoxyanthraquinones peuvent s'obtenir en oxydant les di ou les trioxyanthaquinones. Cette oxydation peut se faire soit par le bioxyde de manganèse en solution sulfurique, soit par l'anhydride sulfurique. Ce dernier procédé a acquis une importance considérable et a permis d'obtenir facilement des tetraoxy, des pentaoxyanthraquinones, etc. L'action oxydante de SO^3 avait déjà été constatée par Bohn (1) dans le cas du bleu d'alizarine, elle fut étendue par Graebe et Philipps (2), Gattermann et Schmidt (3) aux dérivés hydroxylés. Cette oxydation par l'acide sulfurique fumant commence déjà à 50°, l'acide sulfurique ordinaire nécessite des températures plus élevées (200) auxquelles il se fait des réactions secondaires. Ce procédé permet d'introduire en général deux nouvelles fonctions hydroxyles en para. L'action oxydante de l'anhydride sulfurique s'explique par l'équation :

$$R\begin{<}{H \\ H} + 2SO^3 = R\begin{<}{OH \\ OH} + 2SO^2$$

mais en réalité la réaction est plus compliquée ; il se forme des éthers sulfuriques neutres, qui se dédoublent

(1) Bohn 1. *Berichte*, (1889).
(2) Graebe 3 et Philipps. *Liebig's Annalen* (1893).
(3) Gattermann 1 et Schmidt. *J. Prakt. Chemie* (1891 et 1892).

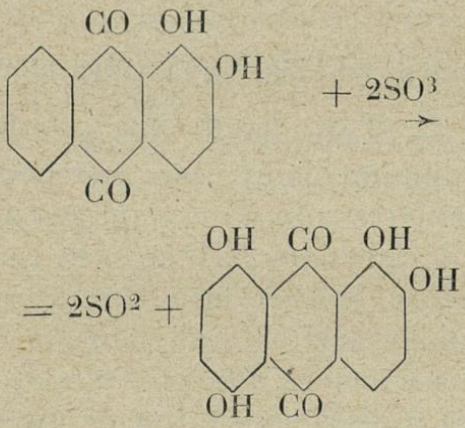
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sous l'influence successive des alcalis et des acides en éthers acides puis en diphénols.

$$R<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>SO^2 \rightarrow R<\begin{matrix}OSO^3H\\OH\end{matrix} \rightarrow R<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

On a trouvé de plus, que la présence d'acide borique facilite beaucoup cette réaction qui peut alors s'effectuer même avec l'acide sulfurique concentré. Ce dernier procédé permet de transformer directement l'anthraquinone en quinizarine.

Bordeaux d'alizarine ou tétraoxyanthraquinone 1. 2. 5. 8. — S'obtient en chauffant l'alizarine avec de l'acide sulfurique fumant à 80 0/0 de SO^3 puis en saponifiant l'éther sulfurique formé.



Il teint la laine mordancée en alumine en nuance bordeaux, et la laine chromée en violet bleu foncé.

Alizarinecyanine ou pentaoxyanthraquinone 1. 2. 4. 5. 8. — Présente avec le bordeaux d'alizarine les mêmes relations que la purpurine avec l'alizarine. S'obtient par oxydation du précédent par le bioxyde de manga-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

nèse et l'acide sulfurique. Teint la laine mordancée en alumine en bleu. On prépare d'autres pentaoxyanthraquinones en oxydant les trioxyanthraquinones par SO^3.

Acide rufigallique ou hexaoxyanthraquinone 1. 2. 3. 5. 6. 7. — Découvert par Robiquet en 1836, en chauffant l'acide gallique avec l'acide sulfurique. Donne sur mordant de chrome des nuances brunes.

Bleu d'anthracène ou hexaoxyanthaquinone 1. 3. 4. 5. 7. 8. — S'obtient en chauffant la dinitro anthaquinone 1.5. avec de l'acide sulfurique fumant à 40 0/0 de SO^3 avec ou sans agent réducteur. Il se forme d'abord des éthers sulfuriques qui sont ensuite hydrolysés. Il est vendu en pâte et teint sur chrome en nuance bleue. Ses acides sulfoniques constituent les *bleu d'alizarine acidé* BB. et GR. des Farbwerke de Hoechst (1).

II. Colorants amidés, oxyamidés et dérivés

Généralités. — Si on chauffe des polyoxyanthaquinones avec de l'ammoniaque sous pression on obtient de nouvelles matières colorantes dans lesquelles un certain nombre de fonctions NH^2 se sont substituées à des groupements hydroxyles. On a reconnu que les dérivés amidés, aryl ou alphylamidés de l'anthraquinone, sont eux-mêmes des colorants de très grande valeur qui sont utilisés sous forme de leurs acides sulfoniques. En général, ces colorants renferment les fonctions amidées en situation α, c'est à dire voisines de la

(1) L'octooxyanthraquinone vient d'être préparée tout récemment par M. Georgievics (*Mon. f Chem.* 1911) en oxydant le rufigallol avec l'acide sulfurique monohydralé en présence d'acide borique et de mercure.

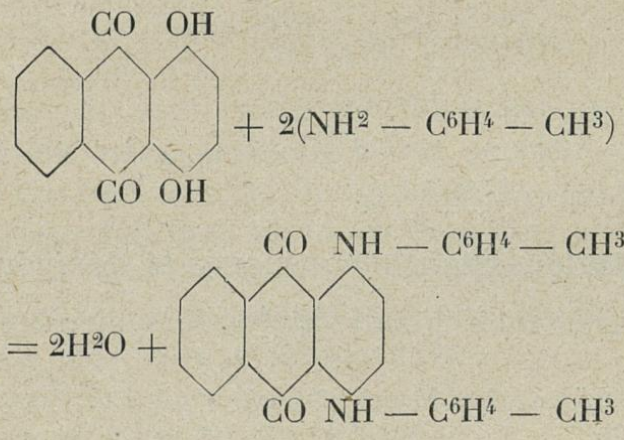
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fonction cétonique. Leurs acides sulfoniques sont des matières colorantes acides pour laine qu'elles teignent en bain acide ; leurs nuances sont très vives, comparables à celles des couleurs du triphénylméthane dont elles se distinguent par la grande solidité à la lumière caractéristique des dérivés de l'anthracène.

Amidoanthraquinone et dérivés

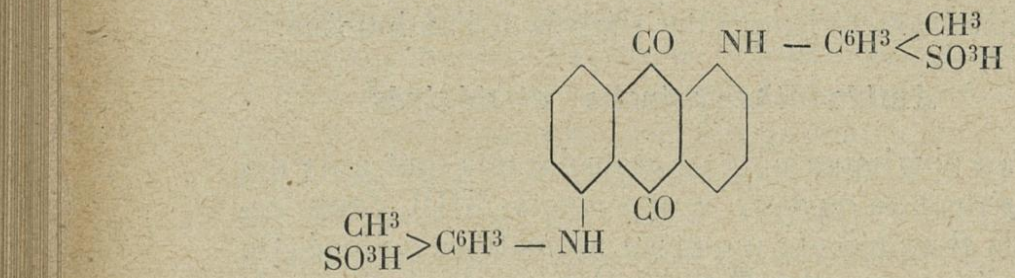
Les plus importants de ces colorants sont ceux qui possèdent un ou deux groupements NHR dans lesquels R représente un noyau aromatique sulfoné. On les obtient en chauffant les dérivés disubstitués de l'anthraquinone, avec des amines aromatiques : ces dérivés peuvent être des dibromo, dichloro, disulfo, dinitro, dioxyanthraquinones, ou leurs dérivés de réduction ou leurs dérivés mixtes c'est à dire, bromonitrés, oxynitrés, etc.

Ainsi, par exemple, la quinizarine ou la leucoquinizarine bouillie avec la paratoluidine avec ou sans acide borique donne :

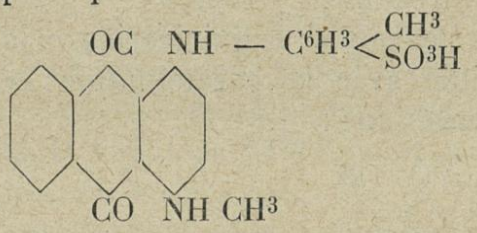


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Pour solubiliser ce produit, on le sulfone ; les groupes sulfoniques s'introduisent dans le noyau de la toluidine et on obtient le *vert d'alizarine cyanine*. Si on part d'une anthraquinone disubstituée en 1.5 on aura un isomère :



c'est le violet d'anthraquinone. — On peut de plus, en partant d'un dérivé disubstitué conduire la réaction de manière à introduire successivement deux restes d'amines différentes ; ainsi l'un pourra être aromatique et l'autre aliphatique de la forme



c'est l'*alizarine-astrol*.

La constitution de ces colorants a été établie par Friedländer et Schick (1).

Amidooxyanthraquinones et dérivés

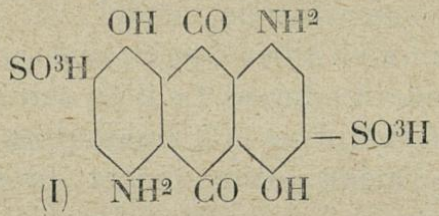
Elles peuvent s'obtenir de plusieurs manières :

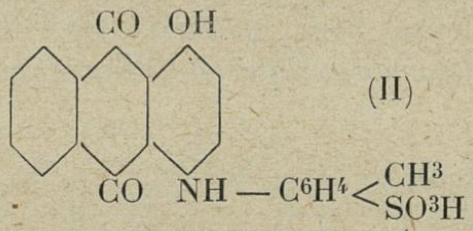
(1) FRIEDLÄNDER 2 et SCHICK: *Zeitschr Farben u. Textil Chemie* (1902-1903).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En chauffant les oxyanthraquinones avec l'ammoniaque sous pression ; en réduisant partiellement les dérivés nitrés, ou en chauffant avec précaution les amines aromatiques avec les dérivés α hydroxylés de l'anthraquinone. Ici encore on utilise les acides sulfoniques qui sont des colorants acides pour laine.

Le plus anciennement connu est l'*alizarine-saphirol* (I) qui peut s'obtenir soit en partant de l'anthrarufine qu'on sulfone, nitre et réduit, soit de la dinitroanthraquinone 1. 5 qu'on réduit avec précaution en milieu alcalin, acidifie, et sulfone le produit obtenu.





En faisant agir l'aldéhyde formique sur lui on obtient *l'alizarine-célestol*. Enfin, si dans la préparation du vert d'alizarine-cyanine on ne remplace qu'une seule fonction par la paratoluidine on aura un colorant arylhydroxylé II, c'est *l'alizarine-irisol*.

Certains de ces colorants para oxyamidés teignent aussi sur mordants métalliques (1).

(1) Noelting 4 *Moniteur Scientif.* (1911).

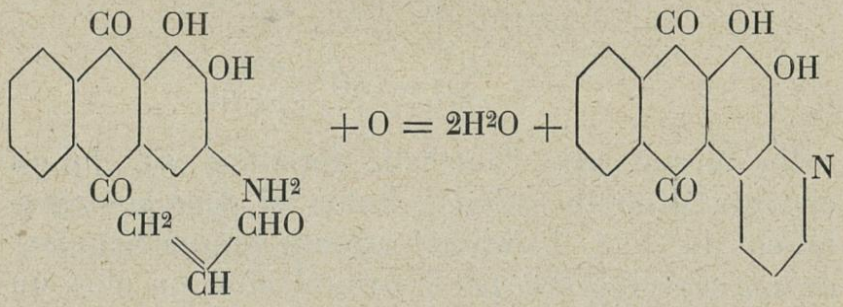
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

III. Dérivés de l'anthraquinone renfermant un nouveau groupement atomique

En traitant la β nitroalizarine par la glycérine et l'acide sulfurique, Prudhomme obtint en 1877 (1) un corps cristallisé en aiguilles bleues teignant la laine chromée en bleu et appelé *Bleu d'alizarine*. Graebe (2) en détermina la constitution et montra qu'il est formé d'après l'équation :

$$C^{14}H^{7}(NO^{2})O^{4} + C^{3}H^{8}O^{3} = C^{17}H^{9}NO^{4} + 3H^{2}O + O^{2}$$

L'oxygène mis en liberté provoque la formation de produits secondaires bruns Le bleu d'alizarine se prépare encore en chauffant la β amidoalizarine avec de la glycérine, de l'acide sulfurique et du nitrobenzène. Dans ces réactions la glycérine fournit de l'acroléine qui se condense avec le dérivé de l'alizarine pour donner une *dioxyanthraquinoléinequinone*.



C'est une réaction identique qui fournit synthé-

(1) PRUDHOMME, *Bull. soc. Ind. de Mulhouse* (1877).
(2) GRAEBE 4 *Berichte*, (1878, 1879, 1882).

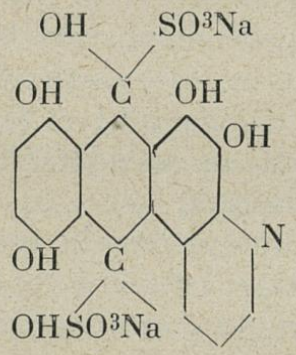
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tiquement la quinoléine à partir de l'aniline, de la glycérine et de l'acide sulfurique (Skraup).

Le bleu d'alizarine se trouve le plus souvent dans le commerce sous forme de combinaison avec le bisulfite de soude c'est le bleu *d'alizarine S* utilisé pour l'impression du coton sur mordant de chrome.

Si on remplace la β nitroalizarine par son isomère α on obtient un colorant vert : *le vert d'alizarine S* utilisé sur mordant de nickel.

En 1890, R. Bohn a trouvé qu'en traitant le bleu d'alizarine par l'acide sulfurique fumant à 70 0/0 d'anhydride il se forme successivement plusieurs produits: d'abord le *bleu-vert d'alizarine* qui est l'acide sulfonique d'une trioxyanthraquinoléinequinone, puis ce composé, traité par l'acide sulfurique concentré à 120° se transforme en tétraoxyanthraquinoléinequinone, dont le derivé bisulfitique



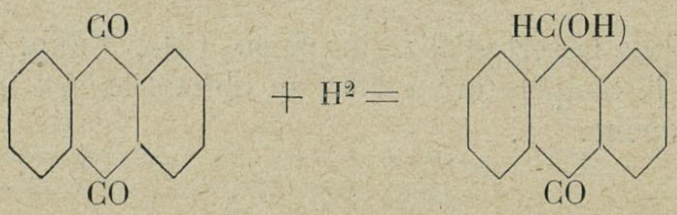
constitue le vert d'alizarine S en pâte. Enfin, si on élève la température à 200°, on obtient le *bleu indigo d'alizarine*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Colorants de cuve, dérivés de l'anthracène

Généralités. — On a donné le nom de colorants pour cuve, (ou de cuve) à des matières colorantes qui, étant insolubles dans l'eau, se convertissent sous l'influence de réducteurs alcalins en produits de réduction solubles qui peuvent être colorés ou non et qui présentent sous cette forme une très grande affinité pour les fibres textiles. Pour teindre il suffit de laisser séjourner le textile dans cette *cuve*, de le retirer, l'exprimer et l'abandonner à l'air ; le produit primitif insoluble est régénéré dans l'intérieur des cellules et y reste fixé. La teinture en indigo constitue le type de ce genre d'opérations et pendant très longtemps le nombre des colorants pour cuve est resté limité à l'indigo et ses dérivés et aux indophénols. Depuis 10 ans on a trouvé que certains composés se rattachant à l'anthracène présentent également la propriété de teindre les fibres végétales en cuve. Le nombre et la diversité de ces nouveaux colorants se sont accrus d'une façon tout à fait remarquable depuis 1901 et l'importance industrielle qui s'y attache est considérable ; il est nécessaire de s'y arrêter un instant.

On sait que l'anthraquinone elle-même est susceptible de former une cuve, c'est à dire de se dissoudre dans les réducteurs alcalins pour donner l'oxanthranol :



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

soluble avec une coloration rouge sang dans les alcalis et s'oxydant déjà à l'air pour régénérer l'anthraquinone. Cependant les propriétés tinctoriales de l'anthraquinone et de ses dérivés immédiats ne sont pas suffisamment prononcées pour permettre leur emploi comme colorants pour cuve. Il faut pour cela s'adresser en général à des produits plus compliqués, d'un poids moléculaire beaucoup plus élevé ou présentant à côté des fonctions cétoniques de l'anthraquinone, des groupements atomiques complexes, azotés, sulfurés, etc. On peut diviser ces produits en plusieurs catégories en les désignant sous le nom du colorant type qui en représente les caractéristiques. Ainsi M. Bohn considère la catégorie de *l'indanthrène*, du *flavanthrène*, de la *benzanthrone*, des *anthaquinoneimides*, des *acidylamidoanthraquinones*.

Indanthrène

L'indanthrène est le premier colorant pour cuve de l'anthracène. Il fut découvert par R. Bohn en 1911 à la Badische Anilin und Sodafabrik, en chauffant la β amidoanthraquinone avec de la potasse caustique vers 200-300° (1). La masse dissoute dans l'eau bouillante laisse déposer la matière colorante sous forme cristallisée quand on y fait barboter un courant d'air. La réaction a été étudiée par R. Scholl (2).

(1) *B.A.S.F.*, *D.R.P.*, 129, 845, 129846, 129847, 129848 (1901).

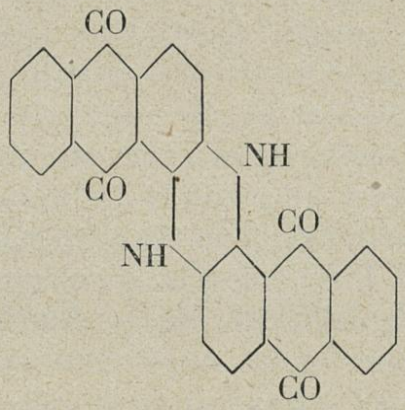
(2) R. Scholl **1** *Berichte* (1903) ; Scholl **2** et H. Berblinger. *Ibid*. Scholl, **3** Berblinger et Mansfeld *Berichte* (1907), Scholl **4** Steinkopf et Kabacznik, *Ibid* (1907) Scholl **5** et Berblinger, *Ibid*, Scholl **6** et Stegmüller *Ibid*, Scholl **7** *Ibid*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

elle résulte de la condensation de deux molécules d'amidoanthraquinone avec élimination d'hydrogène :

$$2\,(C^{14}H^{9}NO^{2}) = 4H + C^{28}H^{14}O^{4}N^{2}$$

Scholl a montré que la constitution de l'indanthrène est celle d'une dihydro 1. 2. 1′ 2′ antraquinoneazine :



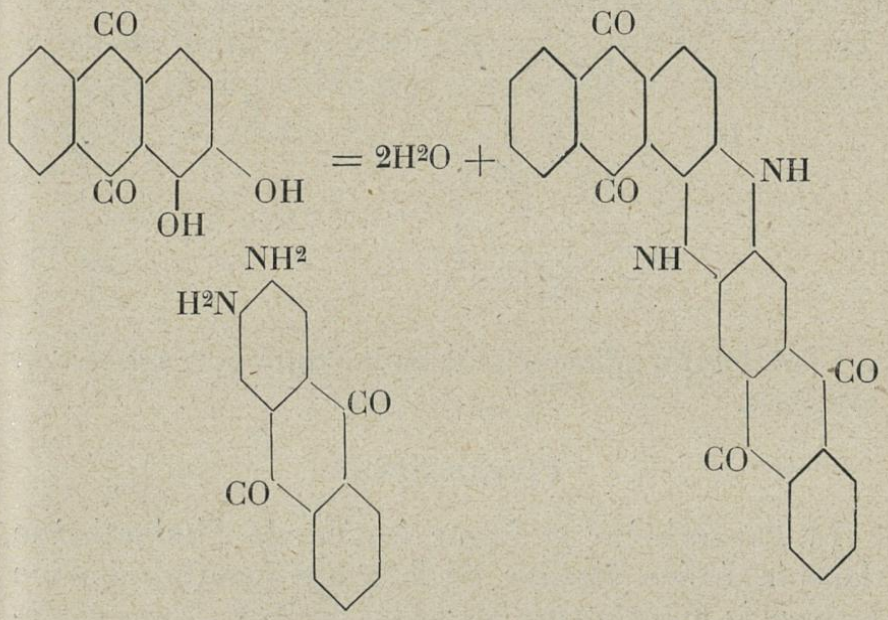
Les réducteurs alcalins donnent avec l'indanthrène une cuve colorée en bleu, d'où les fibres végétales sont teintes en bleu, extrêmement solide, à la lumière et au lavage mais pas solide au chlore. Quand on y introduit des éléments halogènes on obtient l'*indanthrène GC* qui est un dérivé bromé, *les indanthrènes G.C.D* et *C E*, *le bleu algol C F*, qui sont des dérivés chlorés. Tous ces produits sont alors solides au chlore.

Lorsque la constitution azinique de l'indanthrène fut établie, on a appliqué à la série anthracénique les diverses méthodes de synthèse des azines. (Voir page 308). C'est ainsi que la maison Bayer (1) a

(1) *D.R.P.*, 178, 130.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

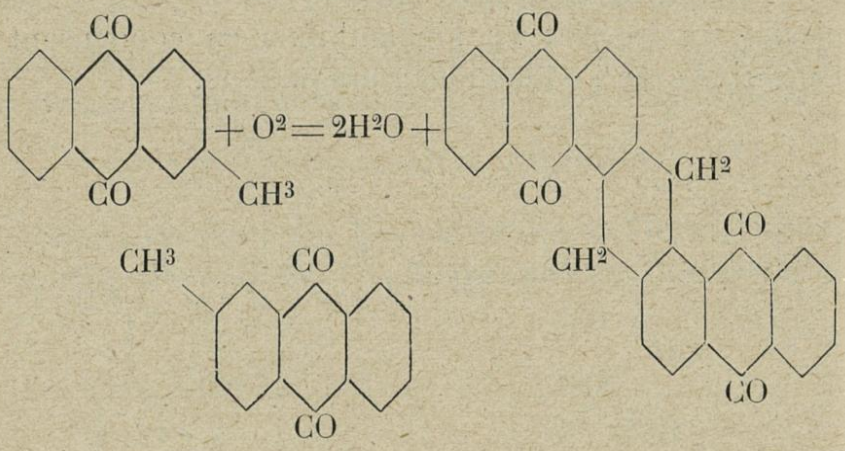
obtenu un isomère de l'indanthrène en condensant l'alizarine avec l'o diamidoanthraquinone.



La réaction qui se produit lors de la fusion alcaline de la β amidoanthraquinone étant une réaction d'oxydation, on a pensé pouvoir réaliser l'oxydation en solution aqueuse. En effet, la β amidoanthraquinone est oxydée par l'acide chromique, le bioxyde de plomb, l'acide nitrique et donne un mélange d'indanthrène et de flavanthrène (voir ci-dessous).

Enfin, si au lieu d'oxyder un dérivé amidé on oxyde une méthylanthraquinone, comme la méthyl 2. antraquinone (par le bioxyde de plomb en milieu acide), on obtient un colorant qui renferme à la place des deux groupements NH de l'indanthrène les restes méthyléniques CH^2.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



C'est l'*anthraflavone* (colorant jaune peu solide à la lumière).

Flavanthrène

Le flavanthrène se forme à côté de l'indanthrène dans la fusion alcaline de la β amidoanthraquinone lorsque la température s'élève à 300°. Il donne également une cuve bleue, avec l'hydrosulfite, mais le leucodérivé en s'oxydant à l'air donne le flavanthrène qui est jaune ; la cuve obtenue avec de la poudre de zinc et un alcali est brune (1). Actuellement on prépare industriellement le colorant en chauffant la 2-amidoantraquinone en solution dans du nitrobenzène avec du pentachlorure d'antimoine.

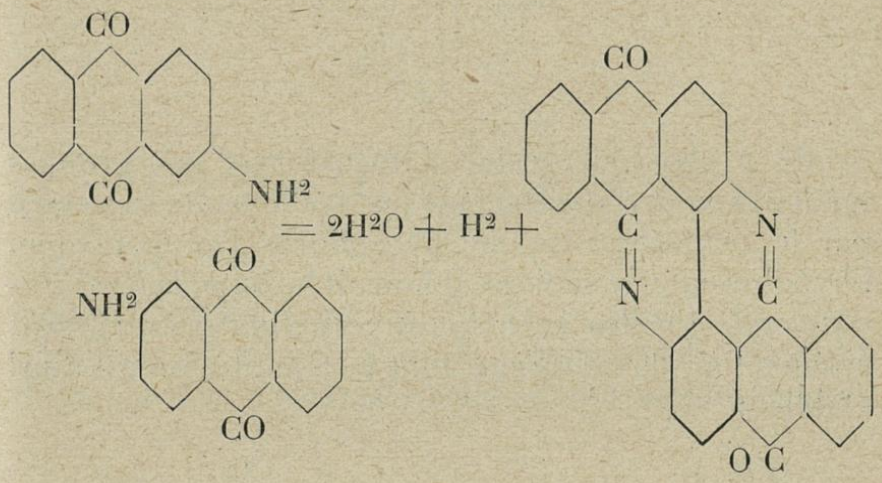
La constitution du flavanthrène a été établie par R. Scholl. Dans la fusion alcaline, la réaction qui lui donne naissance est la suivante :

(1) La cuve bleue renferme l'hydrate de dihydroflavanthrène tandis que la cuve brune contient le dérivé tétrahydrogéné. Tous deux regénèrent le flavanthrène par oxydation.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$2\,(C^{14}H^{9}NO^{2}) = C^{28}H^{12}O^{2}N^{2} + 2H^{2}O + H^{2}$$

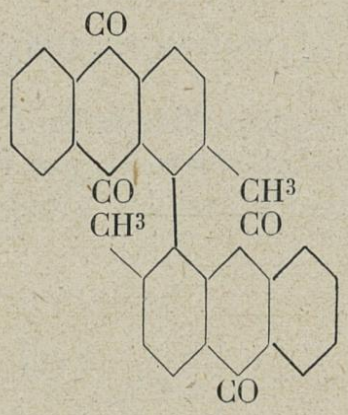
Il y a eu par conséquent élimination d'eau. Celle-ci a pu se faire vraisemblablement par la condensation des groupes amidés avec les groupements cétoniques.



Pour montrer l'exactitude de cette formule, Scholl a fait la synthèse du flavanthrène de la manière suivante :

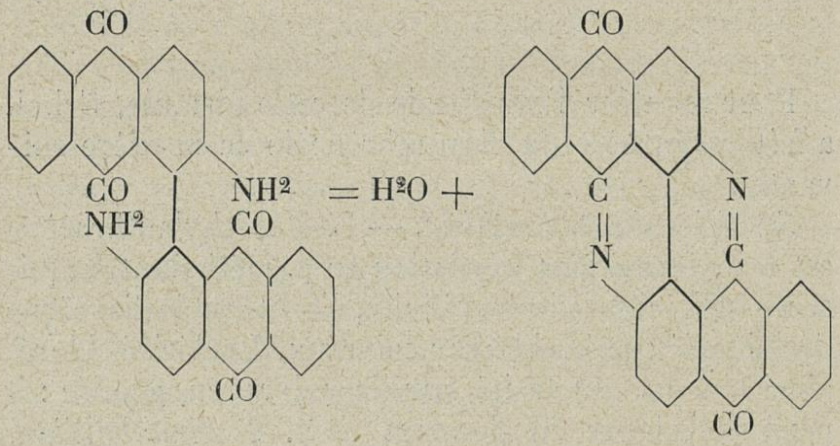
Synthèse du flavanthène. — Le β méthylanthracène est transformé par oxydation en β méthylanthraquinone, celle-ci est nitrée, réduite, diazotée et le diazoïque décomposé par le chlorure cuivreux. Le dérivé chloré, ainsi obtenu, est traité par le cuivre en poudre : il perd son chlore en donnent *le 2. 2' diméthyldianthraquinonyle* :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



(I)

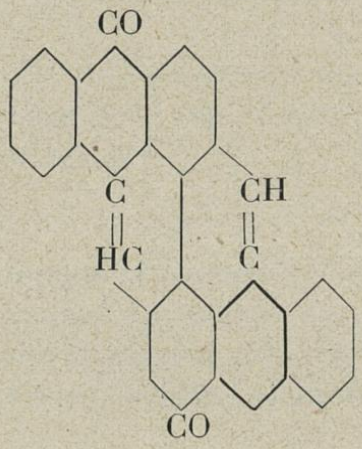
oxydé à son tour, celui-ci transforme ses groupes méthyles en carboxyles, puis par traitements successifs par le pentachlorure de phosphore, l'ammoniaque, l'hypobromite de sodium, il fournit le *diamidodianthraquinonyle* que les agents déshydratants convertissent aisément en flavanthrène dont la constitution est ainsi établie :



Dans le cours de cette remarquable étude, Scholl a constaté que le diméthyldianthraquinonyle (I) peut

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

lui-même être converti par déshydratation en un nouveau produit : le *pyranthrène* de constitution :



lequel teint en cuve les fibres végétales en jaune orangé et se trouve dans le commerce sous le nom *d'Orangé d'or d'indanthrène* (Indanthrengoldorange).

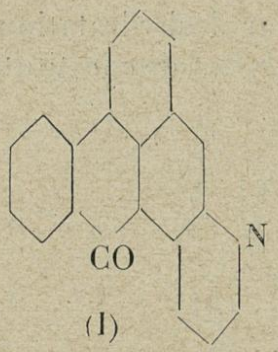
Benzanthrone

Bally (1), en reprenant en 1905 la réaction de Prudhomme a remarqué que la β amidoanthraquinone chauffée avec de la glycérine et de l'acide sulfurique concentré se transforme en *benzanthrone quinoléine* (I).

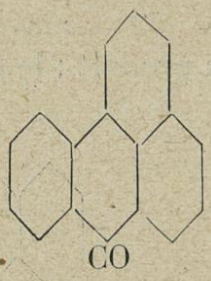
De même, l'anthraquinone et l'oxanthranol réagissent dans ces conditions pour donner la *benzanthrone* (II).

(1) Bally. *Berichte* (1905).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



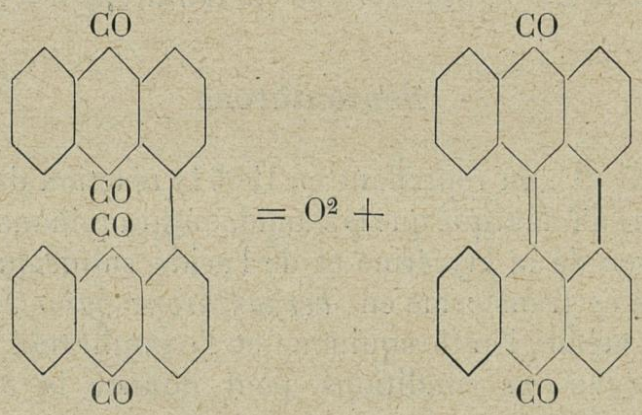
(I)



(II)

Lorsqu'on fond la benzanthronequinoléine avec un alcali caustique, on obtient un bleu pour cuve: le *cyananthrène*, tandis que la benzanthrone donne un violet le *violanthrène* dont le dérivé nitré constitue le *vert d'indanthrène*

Scholl et Mansfeld (1) ont décrit récemment la *mesobenzdianthrone* qui résulte de la réduction du dianthraquinonyle α :



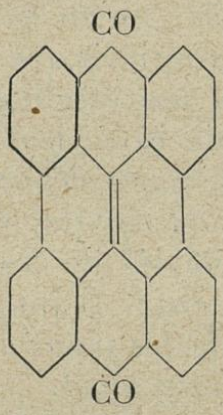
par le cuivre et l'acide sulfurique. Le dianthraquinonyle lui-même s'obtient en traitant l'acide anthraqui-

(1) Scholl et Mansfeld. *Berichte* (1910).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

none α, sulfonique par l'ammoniaque, transformant l'amidoanthraquinone en dérivé iodé par diazotation (Sandmeyer), et traitant celui-ci par la poudre de cuivre.

Enfin la mésobenzdianthrone, chauffée avec du chlorure d'aluminium perd de l'hydrogène et donne la *mesonaphtodianthrone*

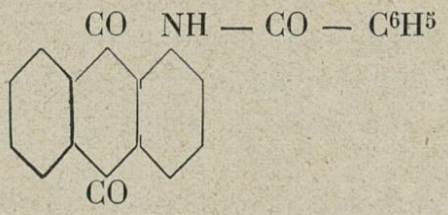


Anthraquinone-imides. — Les colorants de ce groupe sont formés par l'enchaînement de plusieurs molécules d'anthraquinone par l'intermédiaire de groupements NH et s'obtiennent en condensant les amidoanthraquinones avec les dérivés halogénés de l'anthraquinone.

C'est à ce groupe qu'appartiennent les rouge d'*indanthrène*, le *bordeaux d'indanthrène*, de la B. A. S. F. ainsi que les *orangé algol*, le *rouge algol*, le *bordeaux algol*, de la maison Bayer.

Acidylamidoanthraquinones. — La maison Bayer a fait connaître dans son brevet français 400663 que la benzoyl 1 amidoanthraquinone :

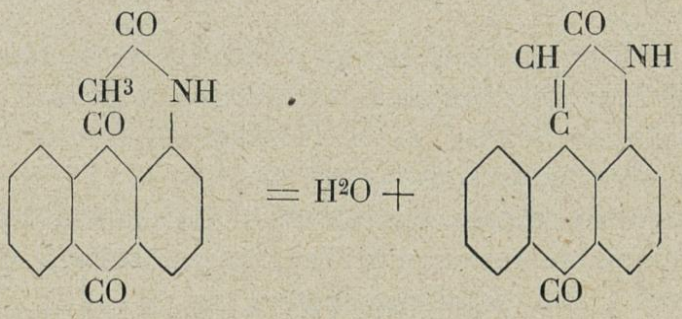
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



est un colorant pour cuve teignant le coton en jaune nourri.

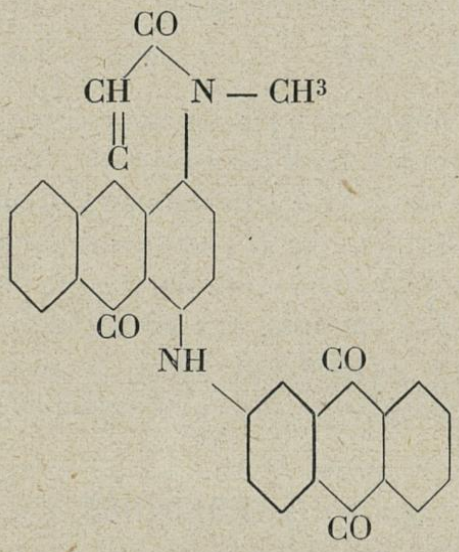
Il est remarquable qu'un produit aussi simple jouisse des mêmes propriétés que les composés beaucoup plus complexes des catégories précédentes, mais ce n'est pas là un fait isolé, les dérivés dibenzoylés des diamidoanthraquinones, des oxydiamidoanthraquinones, leurs dérivés succinylés, et d'une manière générale les dérivés acidylés de ces amines constituent des colorants pour cuve. D'après M. Bohn, on doit ranger dans ce groupe les *jaune algol*, un *rouge algol*, le *rose algol*, l'*écarlate algol*.

Enfin, certains de ces dérivés acidylés comme les dérivés acétylés des α amidoanthraquinones sont encore susceptibles de subir une transformation sous l'influence des agents déshydratants en fournissant un nouveau groupement atomique : celui de la *pyridone*.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce groupement pyridonique peut également exister dans des molécules plus complexes. Par exemple le *rouge algol :*



est une anthraquinone-imide qui contient le noyau de la pyridone.

XI. — DÉRIVÉS DE LA QUINONE-IMIDE

On comprend parmi les dérivés de la quinone-imide un certain nombre de matières colorantes qui se rattachent aux quinones. Lorsqu'on oxyde l'hydroquinone on obtient de la quinone, mais pendant longtemps on n'avait pu isoler les produits analogues résultant de l'oxydation du paraamidophénol ou de la paraphénylènediamine. Quand cette oxydation s'effectue par les hypochlorites on obtient respectivement la quinone chlorimide et la quinone dichlordiimide.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$O = C^6H^4 = NCl \qquad ClN = C^6H^4 = NCl$$

Willstaëter (1) a réussi à isoler récemment la quinoneimide et la quinonediimide ;

$$O = C^6H^4 = NH \qquad NH = C^6H^4 = NH$$

On peut considérer certains colorants comme se rattachant aux imines de la paraquinone, d'autres au contraire comme dérivés des imines de l'orthoquinone.

Ceux qui dérivent de la paraquinone sont les *indamines* et les *indophénols* ceux dérivés de l'orthoquinone sont les *oxazines*, les *thiazines*, les *azines*. Cette distinction n'est pas admise par tout le monde, certains auteurs rattachant tous ces colorants à la paraquinone.

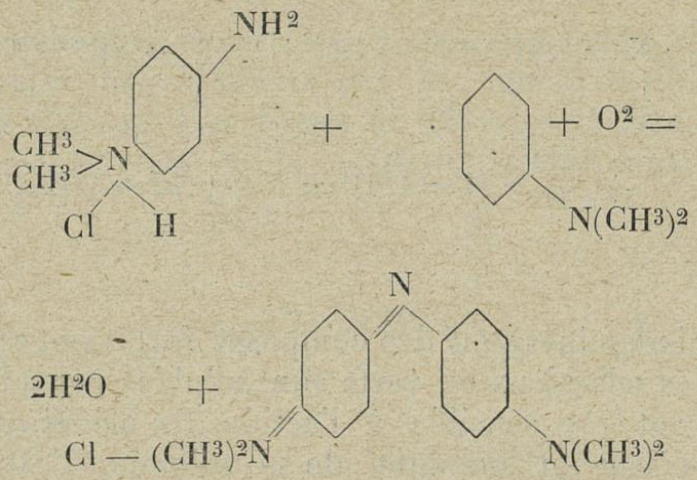
A. — INDAMINES

Les indamines ont été découvertes en 1877 par Nietzki qui en établit la constitution. Elles se forment lorsqu'on oxyde un mélange équimoléculaire d'une paradiamine et d'une monamine en solution étendue et froide. Les conditions que doivent remplir ces amines sont les suivantes : la paradiamine doit posséder une fonction NH^2 libre, l'autre pouvant être une ou deux fois substituée ; la monamine peut être primaire, secondaire ou tertiaire mais la position para par rapport à l'azote doit être libre.

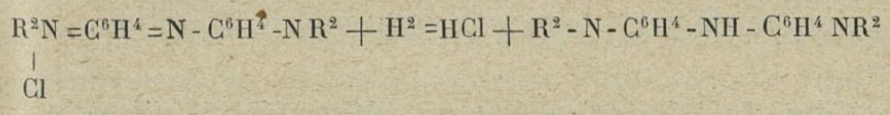
Exemple : l'oxydation simultanée de la diméthylparaphénylènediamine dissymétrique et de la diméthylaniline en solution acide donne une indamine.

(1) WILLSTAETTER et *Berichte* (1904).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



L'oxydation élimine les atomes d'hydrogène de la fonction NH^2 de la paradiamine ainsi qu'un hydrogène du noyau de la monamine situé en para par rapport à l'azote. Ce fait se trouve établi par la réduction des indamines qui fournit des dérivés de la paradiamidodiphénylamine :



Ces diphénylamines sont les leucodérivés des indamines qu'elles régénèrent par oxydation ; enfin le fait que les monamines dont la position para est occupée ne donnent pas d'indamines est une autre preuve que la liaison se fait bien en para.

Les indamines s'obtiennent aussi en faisant réagir les dérivés nitrosés des amines tertiaires sur les amines dont la position para est libre. Ainsi le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se condense avec les amines à position para libre.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!N(Cl) = C^6H^4 = N - OH + C^6H^5 - NR^2 = H^2O$$

$$+ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!N(Cl) = C^6H^4 = N - C^6H^4 - NR^2$$

Les indamines sont des composés fortement colorés dont les sels bleus ou verts sont solubles dans l'eau : elles sont très sensibles à l'action des acides qui les hydrolysent en donnant de la quinone. C'est pour cette raison que les indamines ne sont pas employées en teinture, ce sont surtout des matières premières qui servent à la fabrication des oxazines, des thiazines et des azines.

Bleu phénylène. — C'est l'indamine la plus simple obtenue pour la première fois par Nietzki (1) en oxydant par le bichromate de potasse une solution d'un mélange de paraphénylène diamine et d'aniline.

Vert de Bindschedler ou tétraméthylindamine

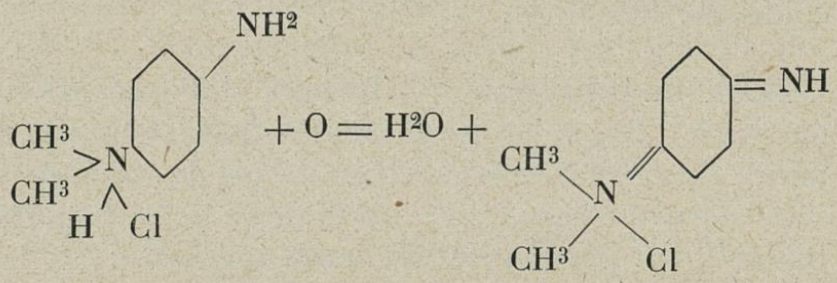
$$(CH^3)^2 - N(Cl) = C^6H^4 = N - C^6H^4 - N\,(CH^3)^3$$

s'obtient en oxydant un mélange équimoléculaire de diméthylparaphénylènediamine et de diméthylaniline (2) ou en oxydant d'abord la diméthylparaphé-

(1) NIETZKI 3. *Berichte* (1883).
(2) BINDSCHEDLER. *Berichte* (1883).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

nylènediamine et traitant le composé rouge (*rouge de Würster*) intermédiaire par la diméthylaniline. On avait attribué à ce rouge de Würster la formule du chlorométhylate de la méthylquinonediimide :



mais des expériences récentes de Willstaetter ont démontré que le rouge de Würster est une quinhydrone, c'est à dire la combinaison d'une molécule du sel quinonique avec une molécule de base (1). M. Willstaetter propose d'appeler les combinaisons de ce genre, les *mériquinones*, et les sels quinoniques les *holoquinones*.

Enfin Witt a préparé la tétraméthylindiamine en condensant la nitrosodiméthylaniline avec la diméthylaniline.

Exemple de préparation. — On dissout un mélange de 13 p. 6 de diméthylparaphénylènediamine et de 12 p. 1 dimétylaniline dans 400 à 500 p. d'eau additionnée de 20 p. HCl concentré. Cette solution refroidie extérieurement par de la glace est oxydée par une solution de 20 p. de bichromate de potassium et 6 p. d'acide acétique dans 200 p. d'eau.

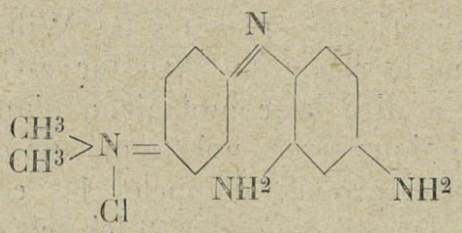
La matière colorante se forme immédiatement et se

(1) Willstaetter 2 et Picard. *Berichte* (1908).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

précipite partiellement ; on ajoute suffisamment d'eau pour la dissoudre entièrement en chauffant vers 40-50° et on précipite par l'addition de chlorure de zinc. Par refroidissement le chlorozincate de la matière colorante cristallise.

Bleu de toluylène. — Résulte de l'oxydation simultanée d'une molécule de diméthylparaphénylènediamine et de métaphènylènediamine ou de l'action sur cette dernière base, du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline : sa constitution est la suivante :



B. — INDOPHÉNOLS

Les indophénols sont des matières colorantes dont les propriétés et les méthodes de préparation sont très voisines de celles des indamines. Le premier indophénol a été découvert par Koechlin et Witt en 1881, en oxydant un mélange équimoléculaire de diméthylparaphénylènediamine et d'α naphtol (1).

Les indophénols se forment quand on oxyde une paradiamine en présence d'un phénol ou d'un naphtol dont

(1) *D. R. P.* 15915. KOECHLIN. *Bull. soc. industr. Mulhouse* (1882) p. 532. — O WITT 5 J. *of. soc. of. chem. Industry* (1882).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la position para est libre. Comme pour les indamines il est nécessaire que la diamine possède une fonction NH^2 libre l'autre pouvant être substituée. Quant à l'oxydation elle se fait en solution acétique étendue, par le bichromate de potassium ou mieux en solution alcaline par les hypochlorites ou même simplement en insufflant de l'air. Dans ce cas l'addition d'une trace d'un sel de cuivre favorise l'oxydation. Il y a deux manières de comprendre cette réaction suivant qu'on admet que la liaison quinonique s'établit dans le noyau de l'amine ou dans celui du phénol.

(I) $$NH^2 - C^6H^4 - NH^2 + C^6H^5OH + O^2 = 2H^2O + NH = C^6H^4 = N - C^6H^4 - OH$$

(II) $$NH^2 - C^6H^4 - NH^2 + C^6H^5OH + O^2 = 2H^2O + NH^2 - C^6H^4 - N = C^6H^4 = O$$

Il y a donc deux constitutions possibles. Comme les indophénols sont dénués de propriétés acides, qu'ils sont insolubles dans les alcalis, et qu'ils possèdent au contraire des propriétés faiblement basiques, il faut admettre qu'ils ne renferment pas de fonction phénolique, mais bien une fonction basique NH^2. L'indophénol le plus simple répond donc à la constitution

$$NH^2 - C^6H^4 - N = C^6H^4 = O$$

Les indophénols prennent aussi naissance dans la réaction de la nitrosodiméthylaniline ou des quinone-chlorimides sur les phénols ou les naphtols.

Propriétés. — Les indophénols sont très sensibles à l'action des acides qui les décomposent en donnant des quinones. Soumis à la réduction, les indophénols

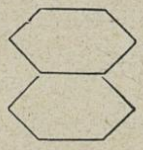
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

se décolorent en donnant des leucoindophénols solubles dans les alcalis mais qui regénèrent le produit primitif par oxydation.

$$NH^2 \cdot C^6H^4 \cdot N = C^6H^4 = O \underset{O}{\overset{H^2}{\rightleftharpoons}} NH^2 - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - OH$$

L'emploi des indophénols en teinture repose précisément sur cette propriété.

Indophénol en poudre. — C'est le seul colorant important du groupe. On l'obtient en oxydant en milieu alcalin un mélange équimoléculaire d'α naphtol et de diméthylparaphénylène diamine, sa constitution est donc :

$$N(CH^3)^2 - C^6H^4 - N = \text{  } = O$$

Il cristallise dans la benzine en aiguilles bronzées. Les acides l'hydrolysent en donnant de l'α naphtoquinone, ce qui montre bien que la liaison quinonique se trouve dans le noyau phénolique.

Le leucoindophénol en pâte est le produit de réduction du précédent, obtenu en réduisant l'indophénol par le chlorure d'étain ou l'acétate d'étain. Ce produit est utilisé dans l'impression du coton. Le tissu imprimé est vaporisé et le leucodérivé oxydé à l'air ou par un passage en chromate.

L'indophénol n'est pas utilisé seul, on le mélange généralement avec l'indigo avec lequel il partage la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la propriété de se dissoudre à froid dans les réducteurs alcalins pour former une *cuve*. On plonge le tissu dans cette cuve mixte et après avoir exprimé on l'abandonne à l'air. Le traitement est répété jusqu'à ce que la nuance soit suffisamment corsée. L'indophénol peu solide vis à vis des acides devient plus résistant quand il est mélangé avec l'indigo dont la nuance est à peu près la même.

Exemple de préparation de l'indophénol

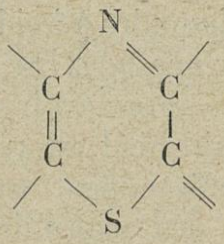
On dissout 14 gr. 4 d' naphtol dans 250 cm^3 d'eau additionnée de 6 gr. de soude caustique ; on ajoute à cette liqueur une dissolution de 13 gr. 6 de diméthylparaphénylènediamine dans 250 cm^3 d'eau et on oxyde le mélange par de l'hypobromite de sodium, préparé de la manière suivante : on verse lentement 32 gr. de brome dans une solution de 20 gr. de soude caustique dans 150 à 200 cm^3 d'eau soigneusement refroidie. La température ne doit jamais s'élever au-dessus de 5°.

Dans ces conditions l'indophénol se précipite, on laisse déposer, essore, sèche et fait cristalliser dans la benzine.

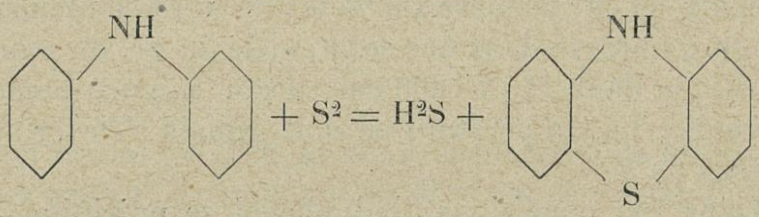
C. — THIAZINES

Les thiazines sont des matières colorantes qui renferment un noyau particulier formé d'azote, de carbone et de soufre.

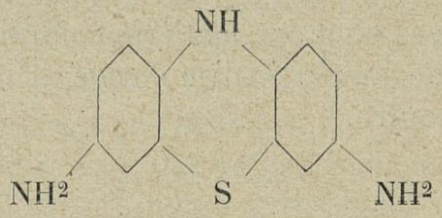
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Ces colorants se rattachent à une base sulfurée : la thiodiphénylamine, de la même manière que les indamines ou les indophénols se rattachent à la diphénylamine. En effet, en introduisant dans la diphénylamine, des fonctions auxochromes en para on obtient les leuco-indamines ou les leuco-indophénols que l'oxydation transforme en matières colorantes. En fondant la diphénylamine avec du soufre, on obtient une base nouvelle, la thiodiphénylamine :



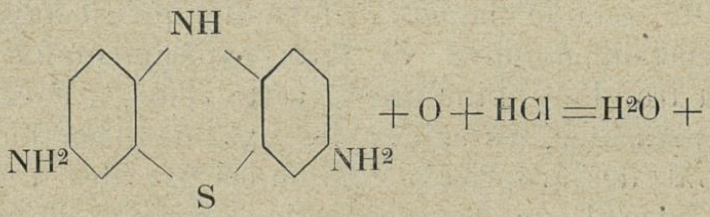
dans laquelle il suffit d'introduire de même en position para par rapport à l'azote, des auxochromes NH^2,NR^2,OH pour obtenir des leucodérivés des thiazines. Ainsi la paradiamidothiodiphénylamine :

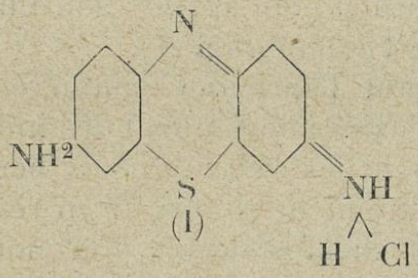


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fournit par oxydation en milieu acide un colorant violet : *le violet de Lauth*.

Antérieurement à la théorique quinonique on regardait le noyau thiazinique comme étant lui-même le chromophore. Depuis, les idées se sont modifiées ; on attribue la fonction chromophore à la liaison quinonique qui prend naissance lors de l'oxydation des leucothiazines. Pendant longtemps ce chromophore a été considéré comme étant paraquinonique (I) ; on tend au contraire actuellement, à attribuer à ce groupement une constitution orthoquinonique. Cette hypothèse entraîne avec elle celle de la tétravalence et de la basicité de l'atome de soufre (II).

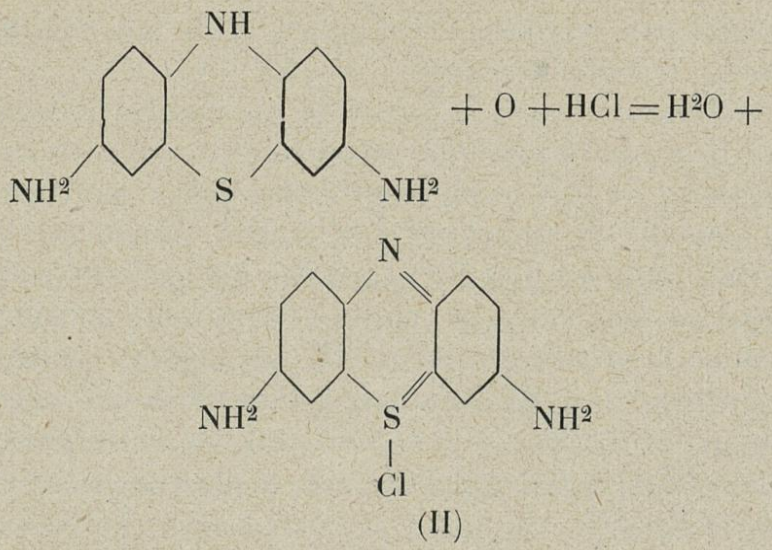




(I)

ou

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



(II)

Cette seconde manière de formuler qui est étayée par un certain nombre de faits expérimentaux qu'il serait trop long d'indiquer à cette place, a l'avantage de représenter, les azines, les oxazines, les thiazines qui ont des propriétés communes par des formules analogues. Pour faire ressortir la basicité du soufre dans ces molécules on appelle souvent les thiazines des derivés de l'*azthionium* (1).

En conservant l'ancienne manière d'écrire (formule I), les thiazines deviennent des indamines ou des indophénols dont les deux noyaux benzéniques sont reliés par un atome de soufre. Il en résulte une plus grande stabilité de la molécule qui notamment n'est plus détruite par les acides. On divise les thiazines en deux groupes : celui des *thiazimes* qui correspondent aux indamines et celui des *thiazones* qui correspondent

(1) KEHRMANN 2. *loc. cit.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

aux indophénols. Les thiazimes sont les plus importantes.

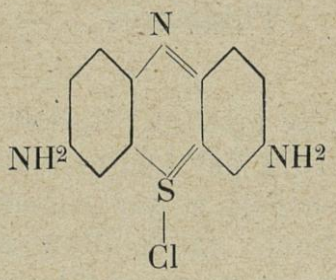
Thiazimes

Historique. — Le premier colorant thiazinique a été découvert en 1876 par Lauth (1) dans une réaction qui porte son nom et qui consiste à oxyder la paraphénylènediamine en solution acide, par du perchlorure de fer en présence d'hydrogène sulfuré. Ce produit appelé *violet de Lauth* ou *thionine* se forme encore en oxydant le produit de la réaction du soufre sur la paraphénylènediamine. Caro, à la même époque, prépara le bleu de méthylène (2) en appliquant la réaction de Lauth à la diméthylparaphénylènediamine. Koch reconnut que, seules, les paradiamines sont susceptibles de donner la réaction de Lauth (3) et que dans ce processus il y a élimination d'ammoniaque. Les remarquables travaux de Bernthsen (4) établirent définitivement la constitution des thiazines et conduisirent à la découverte de nouveaux procédés de préparation d'un grand intérêt théorique et industriel. La réaction de Lauth ne fournit que de faibles rendements, celle de Bernthsen au contraire donne des rendements excellents, il en sera questiou plus loin.

(1) Lauth *Bull. soc. chim.* (1876).
(2) Caro *Berichte* (1878) et *D.R.P.*, 1886 de 1877.
(3) Koch *Berichte* (1879).
(4) Bernthsen 2 *Liebig's Annalen* (1885 et 1889).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Violet de Lauth (chlorure de diamidodiphénazthionium)

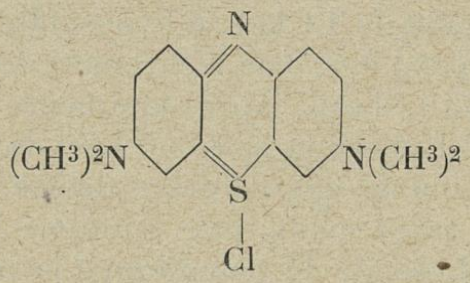


On a déjà indiqué plus haut les principaux modes de formation : 1° oxydation de la paraphénylènediamine par $FeCl^3$ en présence de H^2S ; 2° fusion de la paraphénylènediamine avec le soufre et oxydation. On l'obtient encore en oxydant un mélange de paraphénylènediamine et d'aniline en présence d'hyposulfite de sodium. Bernthsen en démontra la constitution par les réactions suivantes : la thiodiphénylamine traitée par l'acide nitrique donne un dérivé paradinitré qui, réduit, fournit la diamidothiodiphénylamine identique à la leucothionine.

La base forme une poudre cristalline soluble dans l'alcool avec une coloration violette, son chlorhydrate (violet de Lauth) cristallise en aiguilles brillantes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Bleu de méthylène (chlorure de tétraméthyl diamidodiphénazthionium)



Obtenu pour la première fois par Caro en oxydant la diméthylparaphénylènediamine par $FeCl^3$ en présence de H^2S. Ce procédé breveté par la B. A. S. F. consistait à nitroser la diméthylaniline puis à réduire par H^2S le dérivé nitré. Dans cette réaction, il se forme à côté de la diméthylparaphénylènediamine du leucodérivé de la matière colorante. Par l'addition de $FeCl^3$ ou provoque la formation du colorant, qu'on précipite par addition de sel et de chlorure de zinc. Le rendement est mauvais et de plus, 2 molécules de diamine entrent en réaction avec élimination d'ammoniaque. Ce procédé a été remplacé par celui de l'hyposulfite de Bernthsen (1) qui, outre le rendement plus élevé, a l'avantage de remplacer une molécule de diméthylparaphénylènediamine par une molécule de diméthylaniline beaucoup moins chère.

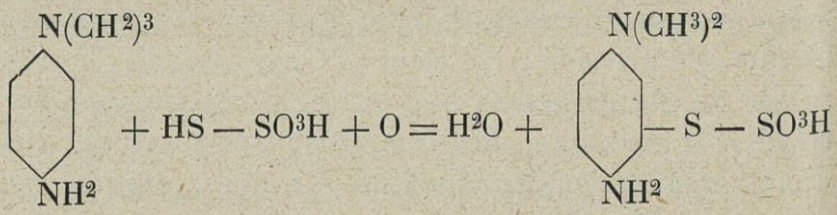
Voici d'après le *D.R.P.* 46805 le mode opératoire : on nitrose 6 kgr. de diméthylaniline et réduit le dérivé nitrosé par le zinc en poudre : on étend de manière à

(1) *D.R.P.*, 38573 39757 45839 et 46805.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

avoir 250 litres de solution qu'on neutralise par NaOH jusqu'à trouble persistant. En ajoute alors 16 kgr. de sulfate d'alumine et après 1/2 heure d'agitation on verse une solution de 13 kgr. d'hyposulfite de sodium puis on oxyde par 4 kgr. 8 de bichromate de potassium dissous dans 75 l. d'eau. Après une heure d'agitation on étend à 600 l. d'eau et ajoute 6 kgr. de diméthylaniline sous forme de chlorhydrate neutre. On ajoute ensuite assez rapidement une solution saturée de 14 kgr. de bichromate de potassium à la température de 10-12°, puis une solution de 75 kgr. de chlorure de zinc à 60° Bé et on fait bouillir pendant 1/2 heure. Par refroidissement, le bleu méthylène cristallise.

Théorie de la réaction. — Bernthsen (1) a montré qu'en oxydant par le bichromate de potassium à froid, les paradiamines en présence d'hyposulfite de sodium ou mieux d'hyposulfite d'aluminium, il se forme des acides *thiosulfoniques*, bien définis et cristallisés. Ainsi, dans l'exemple précédent, la diméthylparaphénylènediamine en présence d'hyposulfite et d'un oxydant donne :

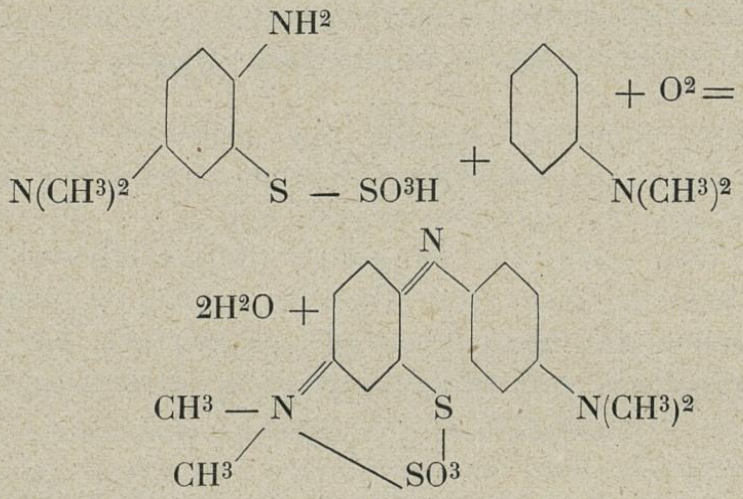


l'hyposulfite d'alumine étant dissocié agit comme l'acide hyposulfureux libre et on obtient *l'acide diméthylparaphénylènediaminethiosulfonique*, dont la constitution a été établie par Bernthsen. En oxydant cet acide

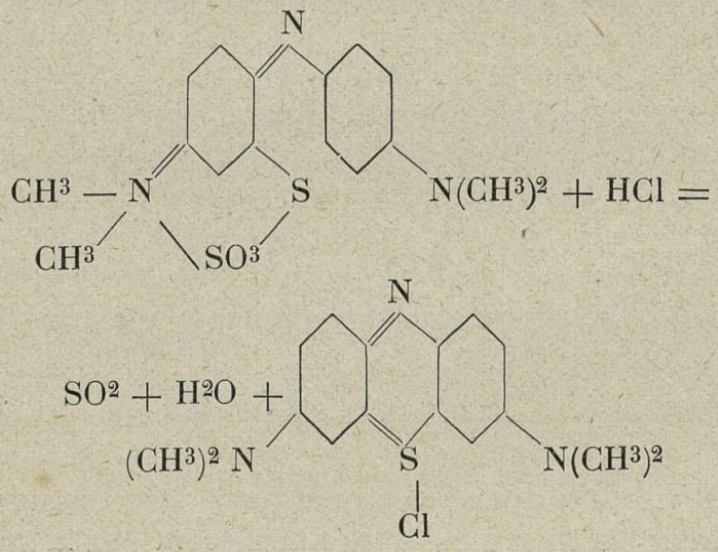
(1) BERNTHSEN 2 (*loc. cit.*).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

en présence d'une nouvelle molécule de diméthyl-aniline, il se forme une indamine thiosulfonique.



Mais ce composé, chauffé en solution acide étendue perd de l'acide sulfureux dont une partie s'élimine et donne du bleu méthylène, tandis qu'une autre portion de cet acide transforme le colorant en leucodérivé :



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On peut encore transformer les acides thiosulfoniques en mercaptans, par réduction :

$$(CH^3)^2 - N - C^6H^3 < \begin{matrix} SH \\ NH^2 \end{matrix}$$

et ces composés oxydés en présence d'amines fournissent successivement des mercaptans des indamines puis les matières colorantes.

Le bleu méthylène est donc le dérivé tétraméthylé du violet de Lauth, cependant on n'a pas pu jusqu'ici l'obtenir par methylation de ce dernier. Le bleu méthylène du commerce constitue le *chlorozincate*

$$2\,(C^{16}N^{18}N^3S.Cl) + ZnCl^2 + H^2O$$

la base libre ne peut s'obtenir qu'en traitant le chlorhydrate par l'oxyde d'argent. C'est un colorant basique très utilisé par la teinture du coton mordancé au tannin.

Le bleu méthylène donne par la nitration le *vert de méthylène*.

Les solutions alcalines de bleu, exposées à l'air, fournissent un colorant nouveau, le *méthylène azur*, qui diffère du colorant primitif par la perte d'un ou de deux groupes méthyles.

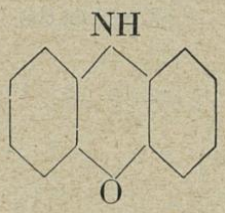
Le *bleu méthylène nouveau* s'obtient à partir de la diéthylorthotoluidine et les *Thiocarmins* à partir de l'éthylbenzylaniline sulfonique.

D. — OXAZINES

Les oxazines présentent une très grande analogie avec les thiazines, elles en diffèrent par la substitution

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'un atome d'oxygène à l'atome de soufre caractéristique. De même qu'on peut considérer la thiodiphénylamine comme la substance fondamentale des thiazines, on peut rattacher les oxazines à la *diphénoxazine* :



Cette base s'obtient en condensant l'orthodiamidophénol avec la pyrocatéchine. Si on y introduit des auxochromes en para par rapport à l'azote, on aura des leucooxazines, qui fourniront des colorants par oxydation. Suivant que les auxochromes sont des groupements amidés, alcoylamidés ou hydroxylés on appellera les colorants des *oxazimes* ou des *oxazones*.

Les oxazines s'obtiennent d'une manière générale à partir des dérivés orthohydroxylés des indamines ou des indophénols qui se transforment avec la plus grande facilité en colorants oxaziniques. Leur préparation revient donc à celle des indamines ou indophénols orthohydroxylés qu'on réalise de plusieurs manières :

1° On condense les dérivés nitrosés des amines tertiaires ou des phénols avec les phénols ou les naphtols dont la position para est occupée ;

2° On remplace dans la réaction précédente les dérivés nitrosés par les quinonechlorimides correspondantes ;

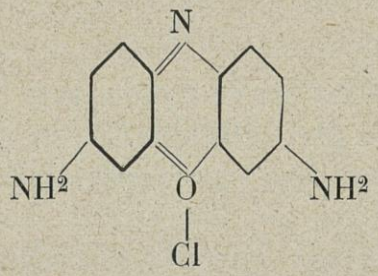
3° On condense les dérivés nitrosés des métaamidophénols avec les amines.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans ces réactions, il est nécessaire d'employer un excès du dérivé nitrosé ou quinonique qui se trouve réduit par l'hydrogène libéré pendant la condensation.

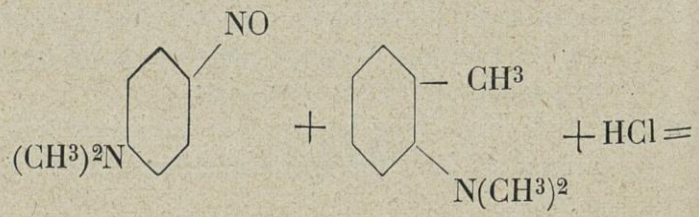
Oxazimes

L'oxazime la plus simple est l'analogue oxygéné du Violet de Lauth.



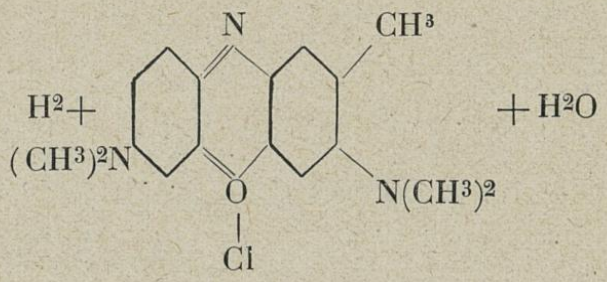
Elle ne présente qu'un intérêt théorique et s'obtient en nitrant la phénoxazine, réduisant le dérivé nitré et oxydant le produit formé.

Bleu capri. — On peut le considérer comme l'homologue supérieur du dérivé tétraméthylé du colorant précédent. Il a été obtenu par Bender en 1890 (1) en condensant la nitrosodiméthylaniline avec le diméthyl-métaamidocrésol.



(1) LEONHARDT et Cie, *D. R. P.*, 62367.

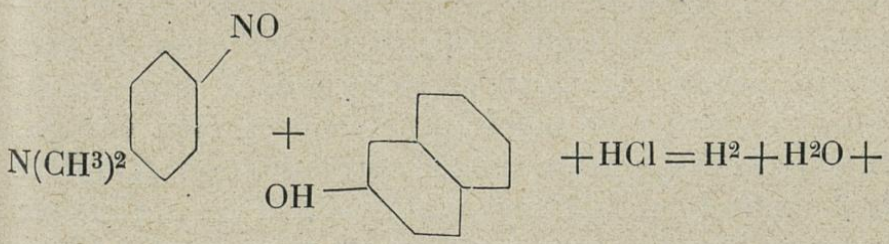
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Le groupe CH^3 du dérivé du crésol oriente la condensation en ortho de la fonction phénolique. Quant à l'hydrogène mis en liberté il réduit une molécule du dérivé nitrosé à l'état de diméthylparaphénylènediamine. Le produit commercial est constitué par le chlorozincate du colorant. C'est une matière colorante basique teignant le coton tanné en bleu verdâtre; elle se présente en cristaux mordorés brillants.

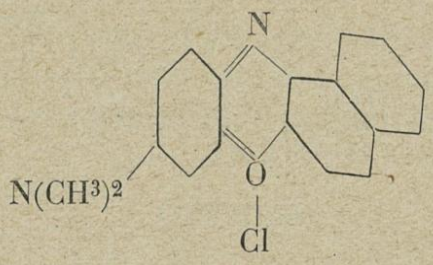
Bleu naphtol ou bleu de Meldola

Découvert par R. Meldola en 1879 (1) en condensant le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec le β naphtol en solution alcoolique en présence de chlorure de zinc.



(1) Meldola, *Berichte* (1879).

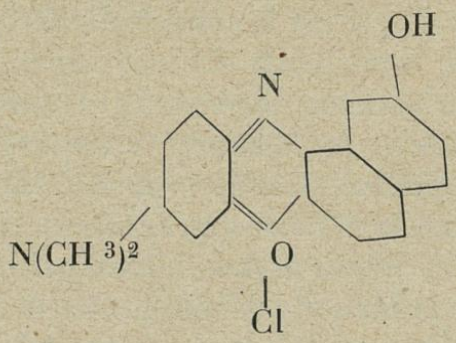
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Exemple de préparation. — On dissout 14 gr. de β naphtol dans son poids d'acide acétique cristallisable placé dans un petit ballon ; on chauffe vers 110° et on ajoute par petites portions 18, gr. 5 de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline. La masse entre en ébullition mais celle-ci se calme bientôt pour reprendre à la nouvelle addition de chlorhydrate, quand celle-ci est terminée on laisse refroidir et verse dans une capsule contenant de l'eau. Il se dépose une masse noire poisseuse qu'on sépare et qu'on dissout dans l'alcool bouillant ; la solution filtrée est additionnée d'HCl et laisse déposer par refroidissement des aiguilles mordorées du chlorhydrate de la matière colorante.

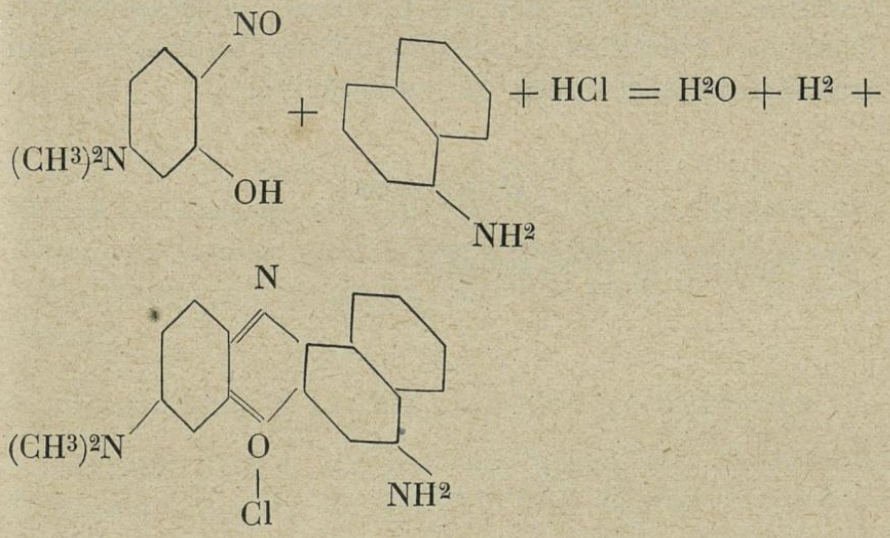
Le produit commercial, est constitué par le chlorozincate cristallisé en aiguilles bronzées et porte les noms de *bleu nouveau R*, *bleu coton nouveau solide*, *bleu naphtylène*, *bleu pour coton R*, *bleu marine solide*, etc. Il est employé dans la teinture du coton mordancé au tannin qu'il teint en bleu indigo. Si dans la préparation du bleu précédent on remplace le β naphtol par la dioxynaphtaline 2. 7 on obtient un colorant bleu très pur appelé *muscarine* dont la constitution est :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Il forme des cristaux à reflets cuivrés, la base libre se dissout dans les alcalis caustiques excepté dans l'ammoniaque.

Bleu de Nil. — C'est le dérivé amidé du bleu de Meldola découvert par Reissig à la B. A. S. F. en 1888 (1) en condensant le chlorhydrate de nitrosodiméthylmétaamidophénol avec l'α naphtylamine.

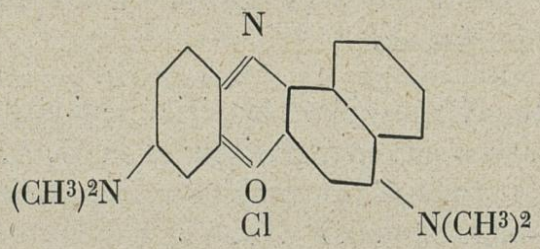


(1) *D. R. P.*, 45268.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le *bleu de Nil A* est le dérivé diéthylé correspondant ; ce sont tous deux des colorants basiques teignant le coton tanné en bleu vert très pur, le colorant obtenu à partir de la benzyl-α naphtylamine a une nuance analogue, c'est le *bleu de Nil 2B*.

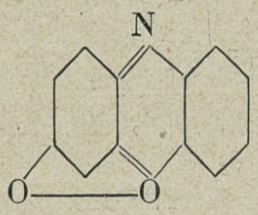
Witt a donné le nom de *cyanamines* aux colorants formés dans la réaction des amines primaires ou secondaires sur le bleu de Meldola. Ainsi, la diméthylamine donne avec ce colorant un produit nouveau, le *bleu méthylène nouveau N. G. G.* (1) :



l'aniline donne le dérivé phénylé correspondant. Dans ces réactions il se dégage de l'hydrogène qui transforme le colorant en leucodérivé.

Oxazones

L'oxazone la plus simple :

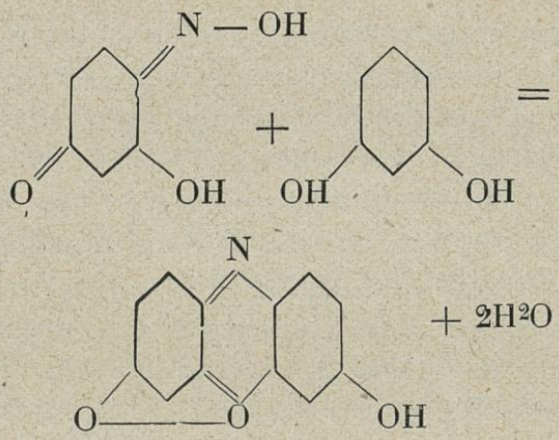


(1) Niezki 4 et Bossi, *Berichte* (1892).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

a été obtenue par Kehrmann en oxydant la phénoxazine.

Les composés les plus importants de ce groupe sont la *résorufine* ou oxydiphénoxazone et la *résazurine* qui se forment simultanément dans la réaction de l'acide nitrique renfermant des vapeurs nitreuses sur la résorcine en solution éthérée. La formation de résorufine s'explique par la réaction de la nitrosorésorcine qui prend naissance sur la résorcine en excès.



Elle forme des petits cristaux brun-rouge, son dérivé tétrabromé constitue le *bleu fluorescent* teignant la laine et la soie en bleu avec une fluorescence rouge.

La résazurine est un produit d'oxydation de la résorufine.

Colorants à la fois oxazines et oxazones

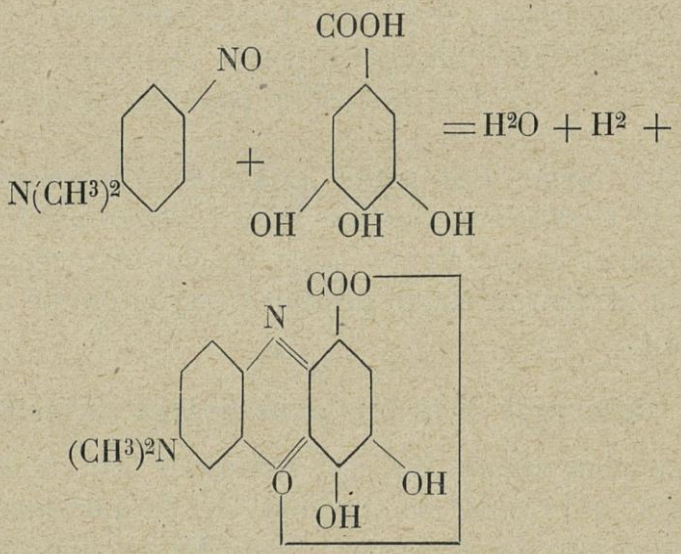
Le plus simple de ces composés est la *résorufamine* qui résulte de l'action de la quinonedichlorimide sur la résorcine. Son dérivé méthylé : la *diméthylrésorufine* s'obtient en condensant la nitro-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sodiméthylaniline avec la résorcine. C'est un colorant basique donnant avec le tannin une laque bleue très solide qu'on produit directement sur la fibre de coton en imprimant un mélange épaissi de nitrosodiméthylaniline, de résorcine et de tannin, séchant et vaporisant; la laque qui prend naissance dans cette opération reste fixée sur la fibre.

Gallocyanine

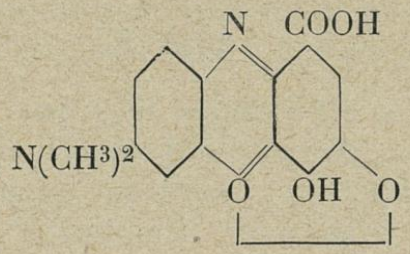
La gallocyanine découverte par Koechlin en 1881 (1) s'obtient en chauffant, en solution alcoolique ou acétique, la nitrosodiméthylaniline avec l'acide gallique. La matière colorante cristallise en aiguilles vertes tandis qu'on trouve dans les eaux mères de la diméthylparaphénylènediamine. La gallocyanine possède la constitution suivante :



(1) *D. R. P.*, 19580.

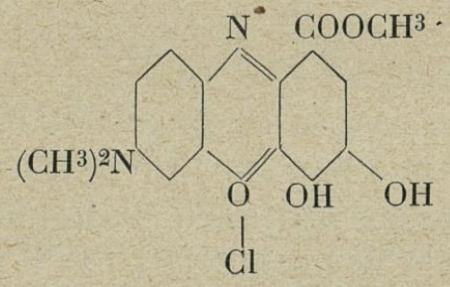
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Kehrmann admet la présence d'une fonction carboxyle et donne à la gallocyanine la constitution suivante :



C'est un colorant teignant sur mordants métalliques ; ainsi avec l'oxyde de chrome elle fournit une laque violette très employée dans l'impression du calicot.

Chauffée avec l'aniline, elle donne un nouveau colorant qui résulte du remplacement de la fonction carboxyle par le reste de l'aniline : l'acide sulfonique de ce produit constitue le *bleu delphine* qui donne sur chrome des nuances bleues. Le colorant connu sous le nom de *prune* est obtenu en condensant la nitrosodiméthylaniline avec le gallate de méthyle, c'est un colorant basique dont le chlorhydrate possède la constitution :



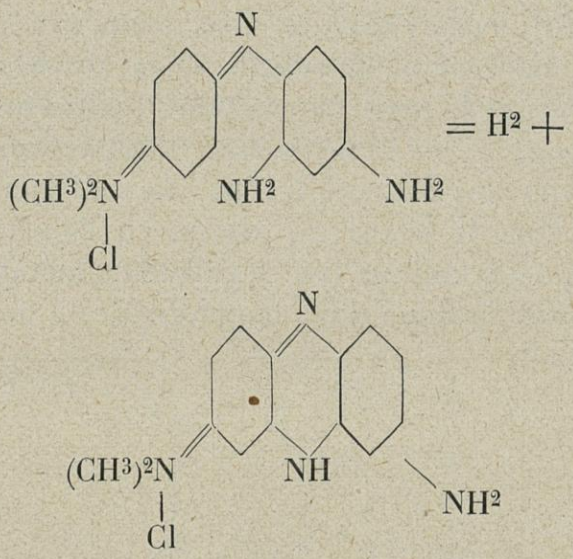
La nitrosodiméthylaniline et l'acide gallamique fournissent le *bleu gallamine* qui, chauffé avec l'aniline,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

donne le *bleu gallanile*, son acide sulfonique est appelé *indigo gallanile* et son dérivé nitré constitue le *Vert gallanile*.

E. — AZINES

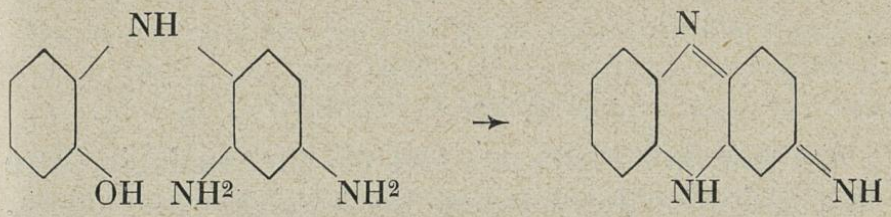
Les azines sont étroitement liées aux indamines et aux indophénols. Ainsi, lorsqu'on chauffe une indamine orthoamidée, en solution aqueuse, elle se transforme en azine avec élimination d'hydrogène. Par exemple la solution du bleu de toluylène chauffée, prend peu à peu une coloration rouge par suite de la formation d'une azine :



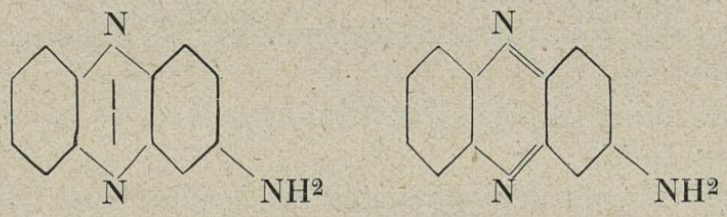
L'hydrogène mis en liberté, réduit une partie du colorant à l'état de leucodérivé. Cette relation entre les azines et les indamines semble indiquer une similitude dans la constitution et on a considéré pendant assez longtemps les azines comme des com-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

posés paraquinoniques. Mais il existe des faits qui contredisent cette manière de voir. Ainsi, si l'on oxyde l'orthooxydiamidodiphénylamine on peut obtenir dans certaines conditions un azine : *l'amidophénazine*.



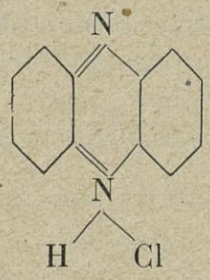
Or, ce composé renferme encore une fonction amine libre ce qui est incompatible avec une constitution paraquinonique. Cette formule a été ensuite remplacée par la formule (I).



(I) (II)

mais, celle-ci ne renfermant pas de groupement chromophore quinonique a été remplacée à son tour par la suivante (II) qui représente les azines comme des composés orthoquinoniques. Les atomes d'azote du noyau azinique ont des propriétés basiques très prononcées, et l'on admet que dans la formation des sels la molécule d'acide se fixe sur l'un de ces atomes. Le chromophore des azines serait donc :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Chlorhydrate de diphénazine

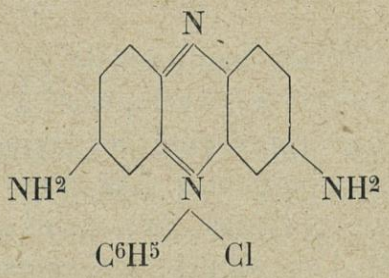
On voit qu'il existe une très grande analogie entre la constitution des oxazines, des thiazines et des azines, à condition de représenter les premières par des formules où l'oxygène et le soufre deviennent tétravalents.

Les colorants aziniques peuvent tous être considérés comme des dérivés de la diphénazine et ils portent des noms différents :

Les mono et diamidodiphénazines se nomment les *eurhodines*.

Les mono et les dioxydiphénazines se nomment les *eurhodols*.

Les dérivés mésophénylés des eurhodines (diamidées) constituent les *safranines*.

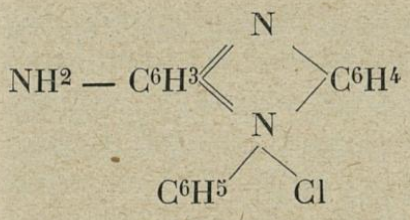


les dérivés mésophénylés des eurhodols se nomment *safranols*, les dérivés phénylés dans les fonctions

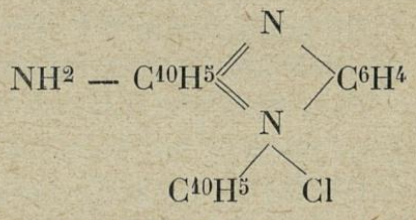
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

amidées des safranines constituent les *mauvéines*, enfin les dérivés phénylamidés des mauvéines constituent vraisemblablement les *indulines*.

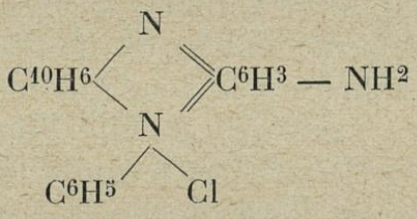
Les safranines dans lesquelles on a éliminé l'un des groupes amidés constituent les *aposafranines*. Enfin les aposafranines dérivées de la naphtophénazine portent des noms particuliers, suivant la position du groupe amidé. Quand celui-ci se trouve dans le noyau naphtalénique on les nomme les *rosindulines*, s'il se trouve dans l'autre noyau on a les *isorosindulines*.



Aposafranine



Rosinduline



Isorosinduline

Eurhodines

Elles ont été découvertes par Witt en chauffant les ortho amidoazoïques avec les amines (1). On peut encore les obtenir :

(1) Witt 6, *Berichte* (1886).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En chauffant les orthoamido-indamines en solution aqueuse ;

En oxydant certaines orthodiamines, ainsi l'orthophénylènediamine fournit la diamidodiphénazine non symétrique ;

En condensant les dérivés nitrosés des amines tertiaires ou les quinonedichlorimides avec les amines dont la position para est occupée ;

En oxydant certains dérivés triamidés de la diphénylamine (l'orthodiparatriamidodiphénylamine donne la diamidodiphénazine) ;

En condensant les orthoquinones avec les dérivés amidés des orthodiamines.

Propriétés. — Les eurhodines sont des bases faibles dont les sels monoacides sont rouges et les sels diacides verts. Ils sont dissociés par l'eau.

Le produit le plus important du groupe est le *rouge de toluylène* qui dérive du bleu de toluylène et qu'on prépare le plus facilement en oxydant à chaud un mélangé de diméthylparaphénylène diamine et de métatoluylènediamine. Il se trouve dans le commerce sous le nom de *rouge neutre* et teint le coton tanné en rouge. Le *violet neutre* est l'homologue inférieur obtenu en employant la métaphénylènediamine (1).

Eurhodols

Ils s'obtiennent en chauffant les eurhodines avec HCl concentré à 180° ou en fondant les acides sulfo-

(1) WITT 7, *Berichte* (1879). *D. R. P.*, 15272.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

niques des azines avec un alcali. Enfin on peut condenser les oxyorthoquinones avec les orthodiamines.

Safranines

Historique. — C'est Perkin qui, le premier, signala la formation d'un colorant rouge dans la fabrication de la mauvéine (1861). Il fut breveté dès 1859 par D. Price en Angleterre, et par Felix Duprey en France. Ces deux procédés consistaient dans l'oxydation de l'aniline par le bioxyde de plomb ou par le bioxyde de baryum en milieu sulfurique. La safranine fut fabriquée à Bâle en Suisse dès 1868 et en Allemagne par Caro, en 1871. Plus tard Nietzki obtint un rendement supérieur en chauffant les amidoazotoluènes avec l'acide azotique étendu.

Les travaux de A.-W. Hofmann, Witt, Nietzki ont permis de déterminer la constitution des safranines en démontrant qu'elles se forment :

En chauffant les indamines avec les monamines primaires ;

En oxydant les paradiamidodiphénylamines en présence d'amines primaires ;

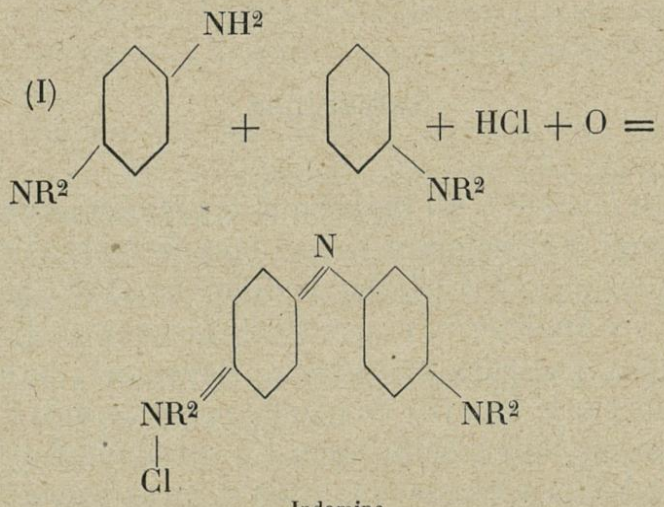
En oxydant une paradiamine en présence d'un dérivé de la métaamidodiphénylamine ;

En oxydant une molécule de paradiamine et 2 molécules d'une monamine. C'est le procédé industriel.

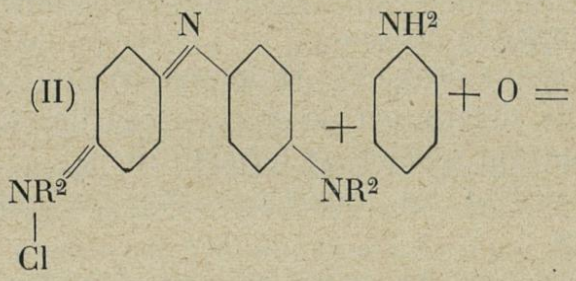
Dans ce cas la paradiamine doit posséder une fonction NH^2 libre, quant à la monamine elle doit être primaire, mais on peut également utiliser 2 mo-

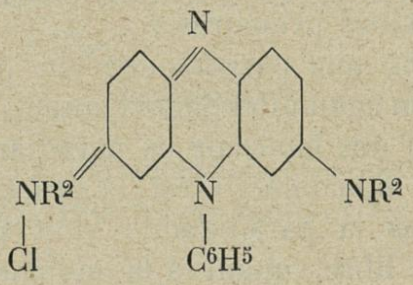
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

lécules de monamines différentes, il est alors indispensable que l'une d'elle soit primaire.



Indamine
(I)





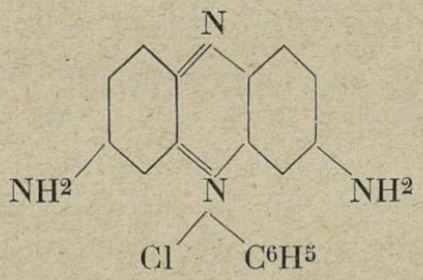
(II)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il se forme d'abord une indamine (I) qui, oxydée en présence d'amine primaire, fournit la safranine.

Presque toutes les méthodes de préparation reviennent à celles de l'équation II.

D'après leur mode de formation, il semblerait que les safranines soient des composés paraquinoniques, mais on a pu démontrer dans la phénosafranine (le produit le plus simple) l'existence de deux groupes amidés libres. On doit donc représenter les safranines par des formules orthoquinoniques :



Propriétés. — Les safranines sont des colorants très basiques, formant trois séries de sels : les monoacides sont rouges et non dissociés par l'eau, les diacides sont bleus et les sels triacides sont verts : ceux-ci n'existent qu'en milieu acide concentré.

Les sels monoacides sont des corps bien cristallisés teignant la laine, la soie et le coton tanné en rouge ; elles teignent légèrement le coton directement. L'alcoylation des groupes amidés fait virer la nuance vers le violet.

Phénosafranine. — Elle se prépare d'après Witt en oxydant simultanément 1 molécule de paraphénylènediamine et 2 molécules d'aniline, ou encore en

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

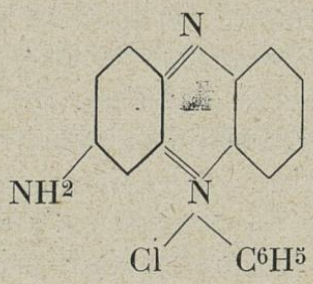
oxydant 1 molécule de paradiamidodiphénylamine et 1 molécule d'aniline. Pour obtenir le mélange de paradiamine et d'aniline, on diazote l'aniline en présence d'une quantité insuffisante d'acide et on transpose le diazoamidobenzène qui prend naissance en le chauffant avec du chlorhydrate d'aniline. On obtient ainsi l'amidoazobenzène qui donne par reduction 1 molécule de paraphénylène diamine et 1 molécule de d'aniline.

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^4 - NH^2 + H^4$$
$$= C^6H^5 - NH^2 + NH^2 - C^6H^4 - NH^2$$

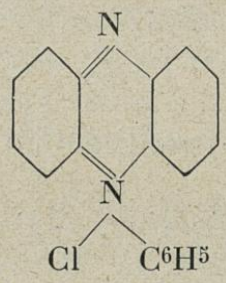
On ajoute une nouvelle molécule de chlohydrate d'aniline à la solution et on oxyde par le bichromate de potassium. Il se forme dans la réaction des mauvéines moins basiques que la safranine et qu'on précipite en ajoutant de la craie. La liqueur filtrée renferme la safranine qu'on isole en la précipitant par le chlorure de sodium. Le chlorhydrate cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en feuillets verts, solubles dans l'eau avec une coloration rouge, la solution alcoolique est fluorescente. La base libre obtenue en décomposant le sulfate par la baryte cristallise en feuillets verts. La safranine donne facilement un dérivé diazoïque et en solution sulfurique concentrée un tetrazoïque. Le diazoïque bouilli avec l'alcool fournit l'*aposafranine* (1).

(1) NIETZKI 5 et OTTO, *Berichte* (1888).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

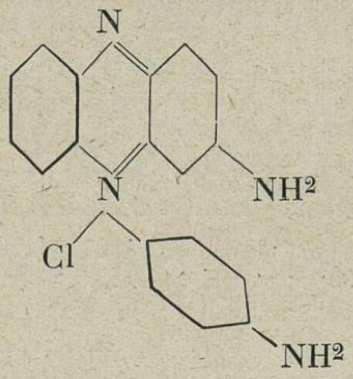


dont le chlorhydrate se dissout avec une coloration rouge dans l'eau et l'alcool ; cette dernière solution est légèrement fluorescente. Le trétrazoïque traité dans les mêmes conditions fournit le *chlorure de phénylphénazonium*.



qui est la substance fondamentale des safranines.

Remarque. — On se rend compte qu'il peut exister à côté de le safranine symétrique, un isomère non symétrique.



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Celui-ci a été préparé récemment par MM. Barbier et Sisley (1), en oxydant un mélange d'orthoparadiamidodiphénylamine et d'aniline. Ils ont démontré de plus que cette safranine non symétrique se forme à côté de la safranine ordinaire lors de l'oxydation d'une paradiamine en présence d'aniline ; ils ont pu séparer les deux isomères par cristallisation fractionnée. Pour différencier ces deux colorants ils appellent les safranines symétriques les *indophénosafranines* et leurs isomères les *azophénosafranines*.

Diméthylphénosafranine. — S'obtient en oxydant un mélange d'une molécule de diméthylparaphénylènediamine et de 2 molécules d'aniline ; son chlorozincate constitue le *fuchsia* ou *violet méthylène*, l'homologue supérieur, la *giroflée* ou *héliotrope au tannin* s'obtient en condensant la nitrosodiméthylaniline avec la xylidine.

Tétréthylphénofsafranine. — Par oxydation du mélange équi-moléculaire de diéthylparaphénylènediamine, de diéthylaniline et d'aniline. C'est un colorant violacé, appelé *violet améthyste*.

Safranine T. — C'est la safranine commerciale ou tolusafranine. Elle est préparée généralement à partir d'un mélange de bases riches en orthotoluidine comme les échappés de fuchsine. Son aspect et sa nuance ne diffèrent pas sensiblement de celle de la phénosafranine, mais le rendement dans la préparation est plus élevé que dans le cas de la phénosafranine.

Rouge de Magdala. — C'est la safranine de la série

(1) BARBIER et SISLEY, *Bull. soc. chim.* (1905-06).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

naphtalénique obtenue par Schiendl en 1868, en chauffant le chlorhydrate d'α amidoazonaphtaline avec l'α naphtylamine. C'est un colorant rouge basique soluble dans l'alcool avec une magnifique fluorescence jaune.

Violet et bleu de naphtyle. — Se forment en chauffant la nitroso β naphtylamine avec les chlorhydrates d'α naphtylamine et d'aniline. Les produits commerciaux sont des acides sulfoniques qui teignent la soie en nuances fluorescentes.

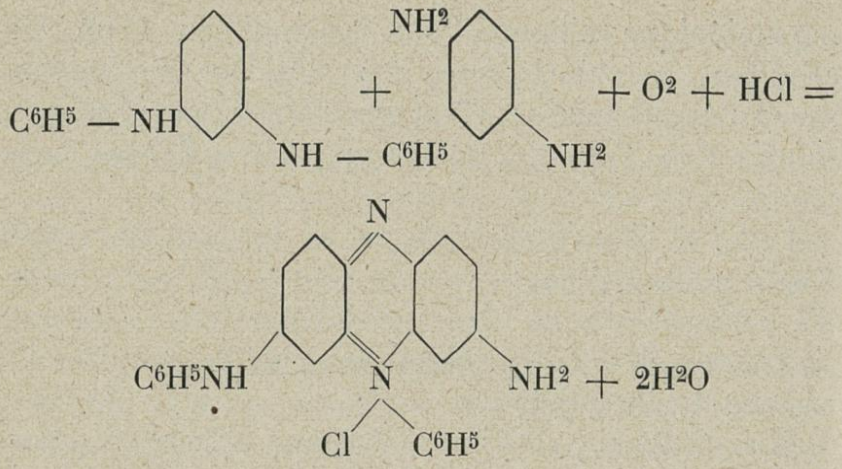
Bleu de Bâle. — Colorant basique obtenu en condensant la nitrosodiméthylaniline avec la diphényl 2. 7. naphtylènediamine. Il est utilisé dans la teinture du coton tanné.

Mauvéines

Les mauvéines ont été les premiers colorants synthétiques utilisés en teinture. Perkin, en 1856, obtint la mauvéine en oxydant l'aniline impure ; c'est un colorant violet utilisé à cette époque pour teindre la soie. Perkin décrit deux mauvéines : la *pseudomauvéine* $C^{24}H^{18}N^4$ préparée avec l'aniline pure et la *mauvéine* $C^{27}H^{24}N^4$ obtenue avec le mélange d'aniline et de toluidine.

Dès 1871 Hofmann et Geyger reconnurent l'analogie qui existe entre les mauvéines et les safranines. La constitution de la pseudomauvéine a été établie synthétiquement, par Nietzki, en oxydant un mélange de paraphénylènediamine et de diphénylmétaphénylènediamine.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Les mauvéines sont donc les dérivés phénylés des safranines ; Ce sont des colorants moins basiques que les safranines, elles n'ont plus qu'un intérêt historique. Pendant longtemps elles ont servi à colorer le timbre poste anglais de 1 penny.

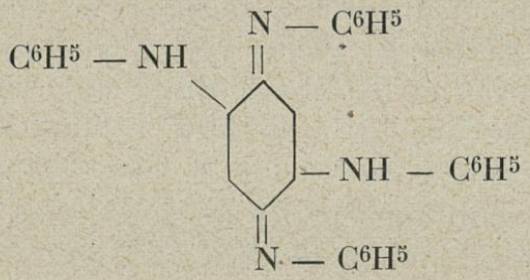
Indulines

Les indulines sont des colorants connus depuis 1865-1866. On les obtient en chauffant sous pression l'amidoazobenzène avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline. Les indulines se forment chaque fois qu'on chauffe le chlorhydrate d'aniline avec l'amidoazobenzène, l'azobenzène, l'azoxybenzène, etc., suivant les conditions de la réaction il se forme des mélanges plus ou moins complexes. Les *indulines solubles* à l'eau constituent les sels alcalins des acides sulfoniques des indulines ; les indulines elles-mêmes sont insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les *nigrosines* sont des colorants gris obtenus en chauffant l'aniline avec la nitrobenzine en présence d'un peu d'HCl et de fer à une température de 160 à 200°. On obtient des colorants analogues en chauffant l'aniline avec du nitrophénol et du chlorhydrate d'aniline à 180-200°.

Witt a reconnu que dans la réaction de l'aniline sur l'amidoazobenzène à basse température, il se forme un produit intermédiaire : l'*azophénine* dont la constitution a été établie par Fischer et Hepp comme étant celle de la diphénylamidoquinonedianilide.



En élevant la température à 125-130° on obtient l'induline 3 B et à 165-170° l'induline 6 B.

Les indulines semblent être les dérivés phénylamidés des mauvéines. On les emploie dans l'impression du coton, à l'état de mélange épaissi d'induline de tannin et d'un dissolvant tel que l'acétine ou acétate de la glycérine.

XII. — INDIGO ET COLORANTS INDIGOÏDES

Historique. — L'indigo est un des colorants les plus anciennement connus. On a trouvé sur des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

momies des pyramides d'Egypte des bandelettes qui avaient été teintes avec de l'indigo il y a plusieurs milliers d'années. Il est originaire de l'Inde; Pline et Discorides mentionnent les tentatives infructueuses faites pour acclimater la plante dans les pays d'Europe. Après être resté dans l'oubli pendant très longtemps, les Hollandais importèrent de nouveau l'indigo provenant de leurs colonies de Batavia et de Java en 1631. L'indigo se rencontre aussi dans une crucifère : le pastel (Isatis tinctoria) qui fut cultivé en France et en Allemagne dès le IX^e^ siècle ; cette culture fut particulièrement prospère en Thuringe aux XVI^e^ et XVII^e^ siècles. Le pastel était utilisé sous le nom de *bleu persan* et lorsque l'indigo d'Orient vint lui faire concurrence il rencontra de sérieuses difficultés. C'est ainsi que l'emploi de l'indigo en teinture fut interdit sous peine de mort ; à Nüremberg les teinturiers étaient obligés de prêter serment de ne jamais se servir de la « couleur diabolique » (Teufelsfarbe). C'est seulement en 1737 qu'un édit royal autorisa en France l'usage de l'indigo des Indes ; de là son emploi se répandit dans les autres pays et la culture du pastel finit par disparaître malgré les encouragements de Napoléon I^er^. La pourpre qui jouait un si grand rôle chez les Romains et qu'ils savaient extraire d'un genre particulier de mollusques des mers d'Italie était aussi un dérivé de l'indigo comme l'ont montré tout récemment les belles recherches de M. Friedländer.

Depuis environ une quinzaine d'années l'industrie fabrique l'indigo par des procédés synthétiques et le colorant artificiel tend à remplacer de plus en plus

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'indigo naturel. Cette industrie est localisée tout entière en Allemagne où elle est très prospère comme le montre la statistique suivante :

ALLEMAGNE	IMPORTATIONS	EXPORTATIONS
1895.....	21,5 millions de mark	
1898.....	8,3 —	7,6 millions de mark
1904.....	— —	21,7 —
1906.....	0,8 —	31,6 —

Vers la fin de l'année 1905, la production allemande d'indigo synthétique a atteint 3 millions de kgr. et cette lutte entre l'indigo naturel et le produit artificiel a provoqué une baisse sensible dans son prix. Celui-ci qui était de 16 à 20 marks le kgr. est tombé à 7 et 8 marks en 1908, quand apparut l'indigo synthétique (1).

Tandis que l'exportation allemande suit une marche ascendante rapide, on constate inversement une diminution notable de la culture de la plante aux Indes. Ainsi dans les 4 provinces productrices : Bengale, Madras, Pendjab et les Provinces Unies la superficie des cultures s'élevait pendant la période de 1902 à 1907 à 487.000 acres ; en 1908-1909 ces cultures n'occupaient plus que 283.900 acres (2) et pour la campagne 1910-1911 on évalue leur surface à 263.700 acres seulement, soit une diminution de 34,5 0/0 par rap-

(1) Nietzki 4, *Chemie der organischen Farbstoffe.*
(2) *Journ. of. Soc. of. Chem. Ind.*, 1910, p. 146.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

port à la moyenne quinquennale (1 acre = 4.046 mètres carrés).

On estime actuellement, que la production de l'indigo synthétique atteint une valeur de 70 millions de marks.

Extraction de l'indigo. — L'indigo n'existe pas à l'état d'indigotine libre dans la plante d'où il se retire : il s'y trouve sous forme d'une combinaison isolée pour la première fois par Schunck qui lui donna le nom d'*indican* et à laquelle il attribua la formule $C^{26}H^{31}NO^{17}$. On admet — et c'est encore cette explication qu'on trouve dans la plupart des ouvrages actuels — que l'indican est constitué par un glucoside résultant de la combinaison de l'indigo avec un sucre particulier l'*indiglucine*. Sous l'influence des acides étendus ou des ferments, ce glucoside se dédoublerait en fixant de l'eau d'après l'équation.

$$\underset{\text{Indican}}{2(C^{26}H^{31}NO^{17})} + 4H^2O = \underset{\text{Indigotine}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + 6\ \underset{\text{Indiglucine}}{(C^6H^{10}O^6)}$$

Cependant Marchlewski (1) a considéré l'indican comme étant le produit de la condensation d'une molécule d'indoxyle (voir plus loin) et de glucose. D'après cela, le dédoublement de l'indican devrait régéner ces deux constituants. Ce fait a été observé en effet par Hazewinkel, Beyerink et van Romburg. Mais, de plus, MM. Hoogewerff et Ter Meulen (2) ont réussi à isoler l'indican à l'état d'hydrate cristallisé répondant bien à la formule

(1) MARCHLEWSKI, *Journ. of. Sof. of. Chem. Ind.*, 1898.

(2) HOOGEWERFF et TER MEULEN. *Rec. trav. Chim. Pays-Bas* (1900).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

$$C^{14}H^{17}NO^6 + 2H^2O$$

L'extraction de l'indigo se fait de la manière suivante : les tiges sont coupées au ras du sol quelque temps avant la floraison et sont placées dans des citernes ou des cuves en bois appelés trempoirs (*steeping vats*). On les recouvre avec des planches ou des bambous sur lesquels on charge des pierres et on fait arriver de l'eau ; il se développe une fermentation très intense déjà terminée au bout de 12 à 15 heures et pendant laquelle l'indican se dédouble d'après l'équation :

$$C^{14}H^{17}NO^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4 \begin{cases} C(OH) \\ \\ NH \end{cases} \!\!> CH$$

L'indoxyle reste dans la solution à laquelle il communique une coloration jaune verdâtre fluorescente.

Cette solution est soutirée et envoyée dans des cuves plus vastes (batteries) où elle est battue à l'aide de perches de façon à favoriser l'accès de l'air, cet air oxyde l'indoxyle et le leucoindigo et fournit l'*indigotine* qui se précipite en flocons bleus. Après un repos de quelques heures, on décante le liquide surnageant, le précipité est bouilli avec de l'eau pour arrêter toute fermentation et le colorant séparé par filtration. On le comprime et le découpe en morceaux qui sont ensuite séchés.

Le rendement en indigo atteint 0. 2 0/0 du poids de la plante (1) et cet indigo est encore souvent très impur, il contient de 20 à 90 0/0 d'indigotine

(1) Le rendement moyen est de 2.500 à 3.000 kilogs de plante par acre de terrain.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

mélangée à un colorant rouge l'indirubine, à des gommes, des matières minérales, etc. Très souvent il doit être soumis à un raffinage pour en augmenter la valeur. L'indigotine chimiquement pure est assez difficile à obtenir ; après des purifications chimiques répétées il est encore nécessaire de la sublimer dans le vide.

Propriétés de l'indigotine. — C'est une poudre amorphe, bleu foncé qui acquiert des reflets cuivrés quand elle est comprimée. Elle cristallise dans l'acide acétique, l'anhydride phtalique, la nitrobenzine, l'aniline, le phénol ainsi que par sublimation ; elle constitue alors de belles aiguilles à reflets métalliques. Chauffée, elle émet des vapeurs rouges et à haute température elle se décompose. Sa solution dans H^2SO^4 froid est verte et l'addition d'eau reprécipite le produit inaltéré, à chaud, la solution sulfurique devient bleue et reste limpide quand on l'étend d'eau parce qu'il s'est formé des acides sulfoniques. Suivant les conditions on peut obtenir des acides mono, di, tri, ou tétrasulfoniques : l'acide disulfonique constitue le *carmin d'indigo*. Les oxydants détruisent l'indigotine en donnant de l'isatine. La propriété la plus intéressante c'est celle que possède l'indigotine d'être convertie par les réducteurs alcalins en leucoindigo qui se dissout avec une coloration jaune ; cette solution s'oxyde au contact de l'air en régénérant l'indigotine. On applique cette propriété à la teinture des textiles en préparant une solution d'indigo réduit appelée *cuve d'indigo* dans laquelle on plonge la fibre, celle-ci après avoir été exprimée est exposée à l'air afin de provoquer le développement de la matière colorante. Les réducteurs les plus utilisés

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pour monter les cuves sont le sulfate de fer et la chaux, le zinc et un alcali, le glucose et la soude, et surtout l'hydrosulfite de sodium, etc. Les peuples orientaux qui savaient teindre avec l'indigo il y a déjà plus de 5.000 ans opéraient avec des cuves dites de fermentation encore utilisées dans certains pays. Dans ces cuves la réduction est produite par la fermentation de matières organiques diverses, son, glucose, fécule, etc.

Récemment Kalb (1) a indiqué un nouveau procédé de teinture qui utilise un dérivé de l'indigo jusqu'ici demeuré inconnu : le *déhydro-indigo*. Il s'obtient en oxydant l'indigotine par le bioxyde de plomb au sein d'un milieu anhydre.

Le déhydro-indigo se combine aux bisulfites alcalins pour donner des produits d'addition stables cristallisés, que les acides ou les alcalis décomposent en régénérant l'indigo. Il suffit donc de foularder ou d'imprimer les tissus avec ces composés stables, sécher puis passer dans un bain acide ou alcalin chauffé à 80-100° pour produire le développement de la matière colorante.

Constitution de l'Indigotine. — La composition centésimale de l'indigotine correspond à la formule C^8H^5NO mais son poids moléculaire conduit à admettre une formule double $C^{16}H^{10}N^2O^2$, dans certains dissolvants les méthodes cryoscopiques conduisent même à un poids moléculaire quadruple (2).

(1) KALB *Berichte* (1909).

(2) SOMMARAGU *Liebig's Ann.* (1879). — VAUBEL (1902) *Zeitschr. f. Farben, und Texil chem.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'oxydation chromique dédouble la molécule d'indigotine en 2 molécules d'isatine.

$$C^{16}H^{10}N^2O^2 + O^2 = 2\,(C^8H^5NO^2)$$

ce qui montre que la formule de l'indigotine est symétrique et formée de deux groupement C^8H^5NO reliés entre eux. L'isatine dérive donc directement du complexe C^8N^5NO. Si on détermine la constitution de ce groupe d'atomes, celle de l'indigotine devra pouvoir facilement en être déduite. Or l'isatine, réduite dans diverses conditions, fournit successivement trois produits : (1)

le dioxindol	$C^8H^7NO^2$
l'oxindol	C^8H^7NO
l'indol	C^8H^7N

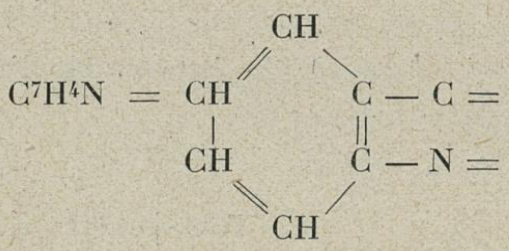
L'indol a été également obtenu directement dans la réduction de l'indigotine, de plus, oxydé par l'ozone, il régénère l'indigotine, mais il est vrai avec de mauvais rendements (2). C'est là une des premières synthèses de l'indigo car Nencki avait retiré l'indol des produits de la digestion pancréatique de l'albumine (3). Il en résulte qu'on doit envisager l'indol comme la substance mère de l'indigotine et de l'isatine, et que l'enchaînement des atomes doit être le même dans ces divers composés. Quel est cet enchaînement ? C'est l'expérience qui permet de le déterminer. La distillation sèche de l'indigotine donne de l'aniline d'autre part parmi les produits de la fusion

(1) Baeyer 4 et Knop. *Liebig's Annalen.* (1886).
(2) Nencki, 1 *Berichte.* (1875).
(3) Nencki, 2 *ibid.* (1874).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

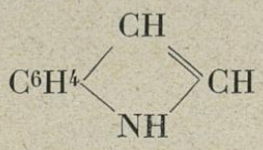
de l'indigotine ou de l'isatine avec un alcali caustique on trouve de l'acide orthoamidobenzoïque. Donc ces substances, indigotine, isatine et indol possèdent le même squelette et renferment un noyau benzénique dont l'un des atomes de carbone se trouve lié à l'azote ; la formation d'acide *ortho* amidobenzoïque montre qu'il se trouve de plus un atome de carbone en *ortho* par rapport à l'azote.

L'indol renferme donc le groupement suivant :



Il ne reste plus qu'à ajouter CH^3 pour avoir l'indol.

L'indol est faiblement basique, mais ne renferme pas de fonction amine, il donne un dérivé nitrosé et un dérivé acétylé. Ces propriétés s'accorderaient avec un composé possédant une fonction imine NH, et en admettant cette hypothèse on arrive à la constitution :



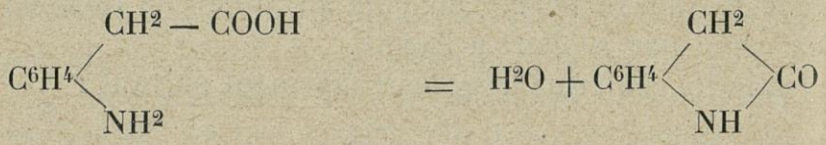
Celle-ci est vérifiée par les synthèses de l'indol. Baeyer et Emmerling ont obtenu l'indol en fondant l'acide orthonitrocinnamique avec de la potasse et de la limaille de fer (1), Baeyer et Caro, en faisant

(1) Baeyer 5 et Emmerling. *Berichte*. (1869).

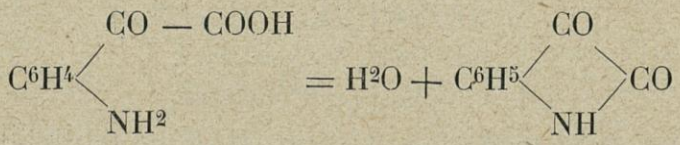
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

passer des vapeurs de diéthylorthotoluidine dans un tube chauffé au rouge ont également observé la formation d'indol (1).

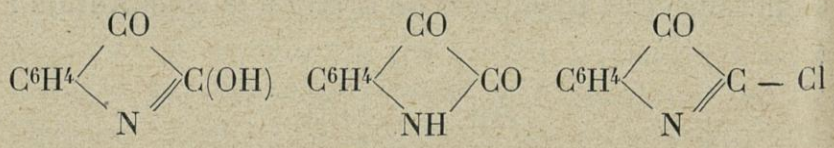
Quand à la contitution de l'isatine et de l'oxindol elle est établie par leur synthèse. L'oxindol est l'anhydride interne de l'acide orthoamidophénylacétique (2)



et l'isatine est l'anhydride interne de l'acide orthoamidophénylglyoxylique (3).



L'isatine à la propriété de réagir suivant deux formes tautomères : soit comme dérivé lactonique appelé *pseudo-isatine*, soit comme dérivé hydroxylé, auquel on a conservé le nom d'*isatine* (4) :

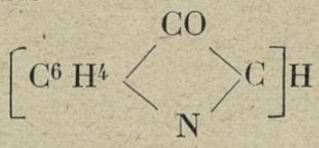


Isatine — Pseudo-Isatine — Chlorure d'Isatine

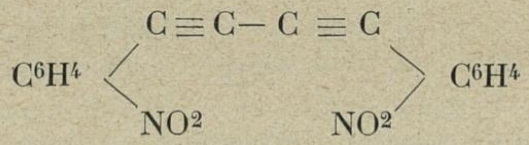
(1) BAEYER 6 et CARO. *Ibid.*, (1877).
(2) BAEYER 4 et KNOP. *loc. cit.*
(3) CLAISEN et SCHADWELL *Berichte*, (1879).
(4) On n'a pas réussi jusqu'ici à isoler ces deux formes à l'état libre, mais tout récemment Pummerer est parvenu à en préparer des dérivés (*Berichte*, t. **44**, p. 338 (1911).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Elle donne avec le perchlorure de phosphore un chlorure qui est un dérivé de l'isatine vraie. Si on considère la formule brute de ce chlorure C^8H^4NOCl, et qu'on la compare à celle de l'indigotine $(C^8H^5NO)^2$ on constate qu'elle diffère de celle-ci par la substitution de Cl à H. En éliminant le chlore et en le remplaçant par de l'hydrogène on doit donc espérer obtenir de l'indigotine. En effet, Baeyer (1), en réduisant le chlorure d'isatine par le zinc, a obtenu de l'indigo ; donc l'indigotine résulte de la soudure de deux groupements



Il ne reste plus qu'à déterminer comment se fait cette soudure. Si on fait bouillir l'acide orthonitrophénylpropiolique avec l'eau il perd CO^2 et donne l'orthonitrophénylacétylène. Celui-ci, oxydé par le ferricyanure de potassium double sa molécule et fournit le *diorthonitrophényldiacétylène*

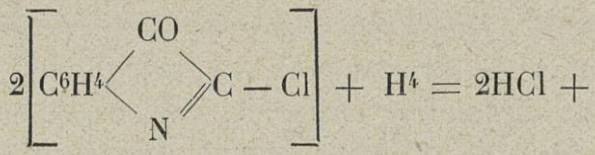


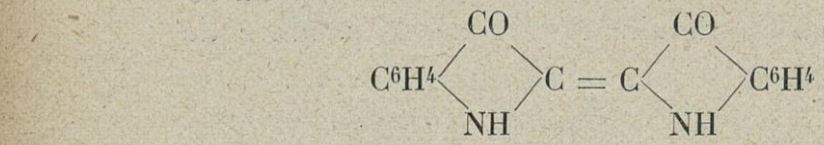
Enfin, ce composé traité par l'acide sulfurique et réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque donne de l'indigotine (2). Cette synthèse démontre que dans l'indigotine les deux noyaux benzéniques se trouvent

(1) Baeyer 7. *Berichte*. (1879).
(2) Baeyer 8. *Berichte*. (1882).

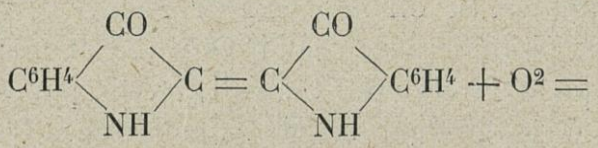
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

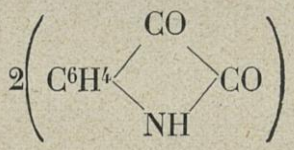
reliés par une chaîne de 4 atomes de carbone. Lors de la réduction du chlorure d'isatine la soudure des deux molécules se fait donc nécessairement par l'intermédiaire des atomes de carbone voisins de l'azote :



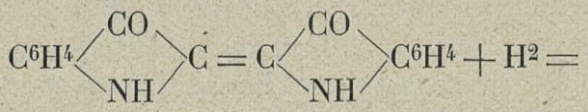


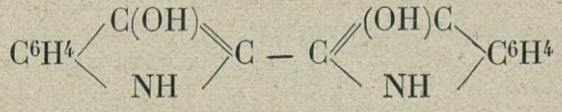
Ainsi se trouve établie la constitution de l'indigotine. Cette formule explique d'ailleurs toutes ses propriétés : l'oxydation qui fournit 2 molécules d'isatine :





la réduction en leucoindigo, soluble dans les alcalis grâce à la présence des deux fonctions hydroxyles.

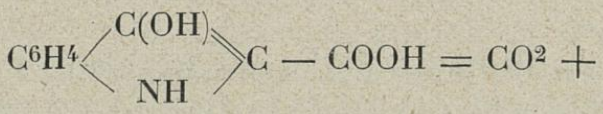


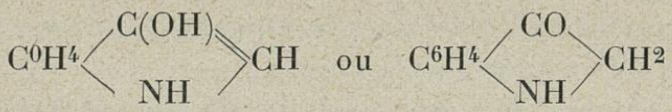


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La constitution de l'isatine permet également de rendre compte de sa transformation en dioxindol et en oxindol par les réducteurs.

L'oxindol possède un isomère l'*indoxyle* qui se trouve dans l'urine des herbivores à l'état d'éther sulfurique (1) ; sa synthèse a été réalisée par Baeyer en réduisant l'acide orthonitrophénylpropiolique par le sulfhydrate d'ammoniaque : il se forme l'acide indoxylique qui perd CO^2 et donne l'indoxyle (2).





(I) (II)

L'indoxyle réagit aussi sous deux formes tautomères (I) et (II) appelées respectivement indoxyle et pseudo-indoxyle. Il a été obtenu par Vorlaender (3) à l'état pur sous forme de cristaux jaunes.

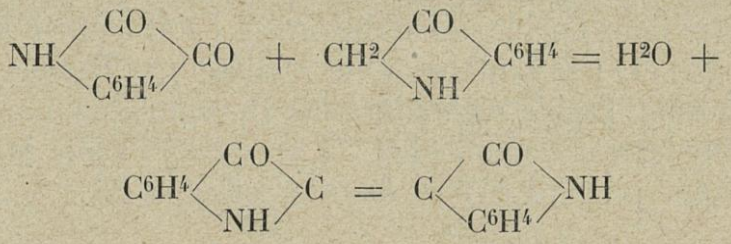
L'indoxyle s'oxyde rapidement à l'air en donnant de l'indigotine.

L'indoxyle se condense avec les aldéhydes et les cétones pour donner des *indogénides* (4) ; en particulier, l'isatine fournit un indogénide qui n'est autre que l'*indirubine*, colorant rouge isomère de l'indigo-

(1) Baumann et Tiemann, *Berichte*. (1879 et 1880).
(2) Baeyer 9. *Berichte*. (1881).
(3) Vorldaender *Berichte*, (1902).
(4) Baeyer. 10. *Berichte*, (1883) et Noelting 5, *Bull. soc. chim.* (1902).

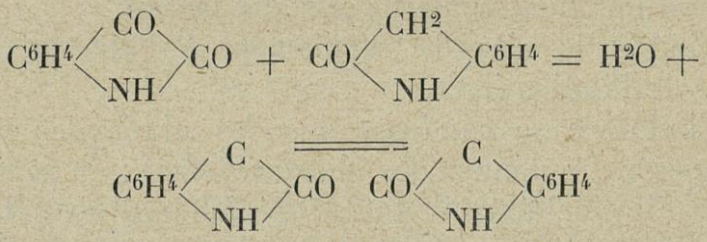
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tine qu'elle accompagne dans le produit naturel et dont la constitution découle de son mode de formation.



Cette constitution établie par Baeyer a été corroborée récemment par Wahl et Bagard qui en ont fait une nouvelle synthèse en condensant le chlorure d'isatine avec l'oxindol (1).

A côté des indogénides de Baeyer, il existe une série de composés isomères les *isoindogénides* préparés par Wahl et Bagard ; à partir de l'oxindol. L'isoindogénide de l'isatine constitue un nouvel isomère de l'indigotine :



auquel les auteurs ont donné le nom d'*isoindigotine* ; c'est un corps cristallisé en aiguilles grenat insolubles dans les réducteurs alcalins.

(1) WAHL ET BAGARD **1**. *Bull. soc. chim.* (1909).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

SYNTHÈSES DE L'INDIGO

Dans ce qui précède on a déjà vu que la synthèse de l'indigotine a été réalisée de différentes manières : oxydation de l'indol par l'ozone (Nencki 1875) synthèse de l'oxindol et transformation de celui-ci en isatine (1) synthèse de l'isatine et du chlorure d'isatine dont la réduction fournit un mélange d'indigotine et d'indirubine (1879). Il faut arriver jusqu'en 1882 pour trouver avec la synthèse de Baeyer et Drewsen à partir de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque un procédé présentant quelque chance d'application industrielle. Cependant cet espoir ne semblait pas devoir se réaliser de si tôt car les essais demeurèrent longtemps encore infructueux. « L'historien, dit le Dr Bohn dans sa conférence faite devant la société chimique allemande (mars 1910), ne pourra passer sous silence la période de dépression profonde qui se produisit lorsqu'on se fut rendu compte de l'échec rencontré dans toutes les nombreuses tentatives faites en vue d'appliquer industriellement les résultats qui découlaient des travaux de Baeyer. On chercha alors des nouvelles matières colorantes susceptibles de remplacer et de détrôner l'indigo. » Mais avec la synthèse de Heumann (2) au moyen de la phénylglycine et son acide carboxylé, une voie nouvelle s'ouvrait aux chercheurs ; c'est elle qui permit enfin de résoudre le problème de la fabrication industrielle de l'indigo qui

(1) Baeyer 11 Commstock. *Berichte* (1883).

(2) Heumann 2, *Berichte* (1890), D. R. P. 54626 et 56273 de 1890.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

constitue une des plus étonnantes conquêtes de la synthèse chimique.

Nous étudierons les différents procédés synthétiques dans l'ordre suivant :

I. Synthèses à partir de l'acide cinnamique.

II. Synthèses à partir de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque.

III. Synthèses à partir de la thiodiphénylurée et de la nitroso-éthényldiphenylamidine. (Synthèses de Sandmeyer).

IV. Synthèses à partir du phénylglycocolle.

V. Synthèses à partir de l'acide anthranilique.

I. Synthèses à partir de l'acide cinnamique

La nitration de l'acide cinnamique ou de ses éthers fournit un mélange d'isomères ; seul, l'acide orthonitrocinnamique peut conduire à l'indigotine et cela par plusieurs voies. Traité successivement par le brome et la potasse alcoolique il fournit l'acide orthonitrophénylpropiolique.

$$C^6H^4\begin{cases}CH = CH - COOH\\NO^2\end{cases} + Br^2 \rightarrow$$

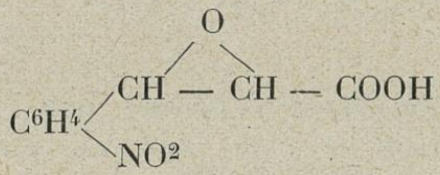
$$C^6H^4\begin{cases}CH\,Br - CH\,Br - COOH\\NO^2\end{cases} + 2(KOH) =$$

$$2KBr + 2H^2O + C^6H^4\begin{cases}C \equiv C - COOH\\NO^2\end{cases}$$

Cet acide soumis à l'action des réducteurs alcalins

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

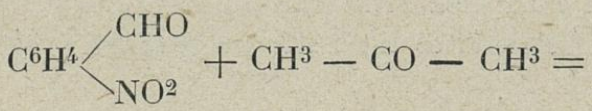
(glucose et soude, xanthogénates alcalins) se transforme en indigotine avec un rendement de 70 0/0 et ce procédé a été appliqué pendant un certain temps dans l'impression du calicot (1) ; on a déjà vu qu'on peut aussi transformer cet acide en nitrophénylacétylène. Enfin l'acide nitrocinnamique fixe l'acide hypochloreux pour donner l'acide orthonitrophénylchlorolactique, celui-ci au contact des alcalis perd HCl pour donner l'acide orthonitrophényloxyacrylique



qu'il suffit de fondre ou de chauffer avec de l'acide acétique ou du phénol pour avoir l'indigo (2).

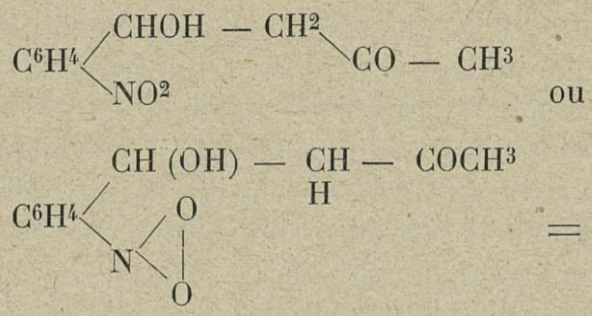
II. Synthèses à partir de l'orthonitrobenzaldéhyde.

En 1882 Baeyer et Drewsen montrèrent qu'il se forme de l'indigotine avec un excellent rendement (3) quand on traite l'orthonitrobenzaldéhyde dissoute dans l'acétone par la soude caustique. Il y a d'abord aldolisation puis départ d'acide acétique et d'eau et enfin isomérisation.



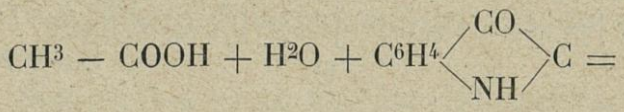
(1) *D. R. P*, 15516.
(2) *D. R. P*, 11857 (1880.)
(3) Baeyer **12**, et Drewsen. *Berichte*. (1882).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



ou

=



On peut remplacer l'acétone par l'acétaldéhyde, l'acide pyruvique (1) ; de plus, en employant une orthonitrobenzaldéhyde substituée on aura avec la même facilité des indigos substitués. On a utilisé ainsi l'aldéhyde orthonitrométatoluique (2), l'aldéhyde chloro et bromonitrobenzoïque (3), l'aldéhyde dichloro-orthonitrobenzoïque (4). *Le sel d'indigo* qui a été pendant longtemps employé en impression est formé par la combinaison de l'alcool ci-dessus (orthonitrophényllactylcétone) avec le bisulfite de soude : il est blanc et stable à l'air mais au contact des alcalis il fournit de l'indigo.

Les synthèses au moyen de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque sont subordonnées à la préparation de celle-ci qui est assez difficile. En effet, la nitration de l'aldéhyde benzoïque n'en donne qu'une petite quan-

(1) BAEYER 13 et DREWSEN, *Berichte* (1883) *D.R.P.*, 19768.
(2) FARBWERKE HOECHST, *D. R. P.*, 21683.
(3) *D. R. P.*, 30339.
(4) *D. R. P.*, 32238.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tité : l'aldéhyde fournit 100 à 105 0/0 de son poids de dérivé paranitré et seulement 20 à 25 0/0 d'ortho. La chloruration de l'orthonitrotoluène effectuée dans certaines conditions permet de le transformer partiellement en chlorure de benzyle orthonitré et celui-ci est converti en aldéhyde par plusieurs procédés. On peut le chauffer avec des sels alcalins, acétates, sulfites, hyposulfites, pour le convertir en éthers correspondants de l'alcool orthonitrobenzylique qui sont ensuite oxydés (1).

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2 - Cl\\NO^2\end{cases} + Na\ COO\ CH^3 = NaCl + C^6H^4\begin{cases}CH^2O\ (COCH^3)\\NO^2\end{cases}$$

On peut aussi traiter le produit de la chloruration par l'aniline, oxyder la benzylaniline et hydroliser la benzylidène aniline ainsi formée (2).

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl\\NO^2\end{cases} + NH^2 - C^6H^5 = C^6H^4\begin{cases}CH^2 - NH\ C^6H^5\\NO^2\end{cases} + HCl$$

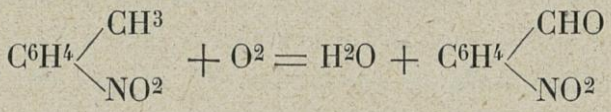
$$C^6H^4\begin{cases}CH^2 - NH - C^6H^5\\NO^2\end{cases} + O = H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH = N - C^6H^5\\NO^2\end{cases}$$

(1) *D. R. P.*, 48722 et 104360.

(2) Farbwerke de Hoechst *D. R. P.*, 91503, 92084, 93539, 97847, 97948

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Enfin, on est arrivé plus récemment à transformer directement la chaîne latérale des hydrocarbures en fonction aldéhydique. Ainsi l'orthonitrotoluène oxydé par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique donne :

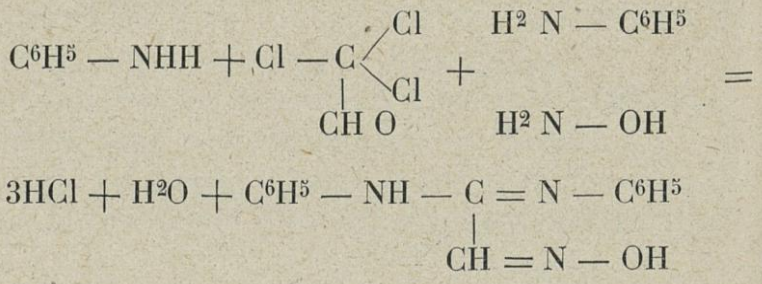


Il existe encore d'autres procédés moins importants.

III. Synthèses à partir de la nitroso éthényldiphénylamidine et de la thiodiphénylurée

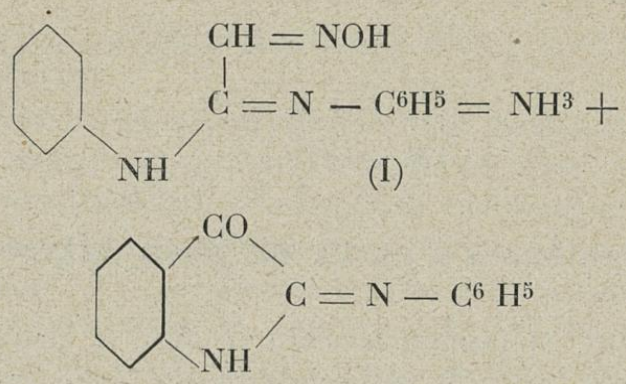
Ils ont été découverts par Sandmeyer chez Geigy et Cie à Bâle en 1899. Ils sont au nombre de deux et consistent :

1° A faire réagir sur le chloral un mélange de chlorhydrates d'aniline et d'hydroxylamine.



Ce dérivé isonitrosé chauffé avec l'acide sulfurique perd de l'ammoniaque et fournit l'α anilide de l'isatine ;

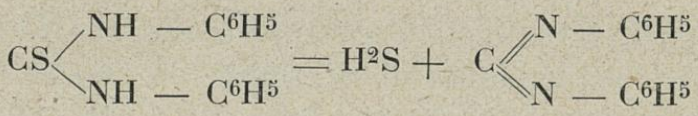
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



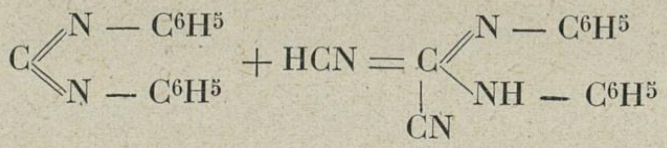
(I)

que les réducteurs comme par exemple le sulfhydrate d'ammoniaque transforment facilement et quantitativement en indigo.

2° Le sulfure de carbone donne avec l'aniline la diphénylthiourée symétrique, à laquelle les sels de plomb enlèvent H^2S.

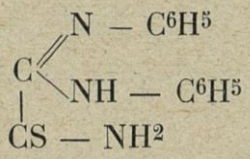


Ce composé traité par KCN, fixe de l'acide cyanhydrique :



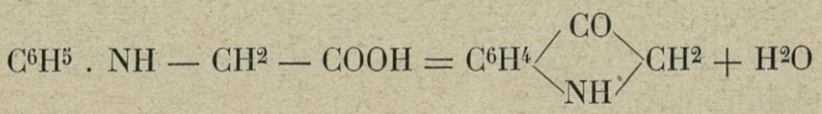
et donne l'hydrocyanocarbodiphénylimide, qui n'est autre qui n'est autre que le produit de déshydratation du dérivé isonitrosé I. Il est facilement transformé en anilide par l'action successive du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique cencentré. Il se forme comme produit intermédiaire la thioamide

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



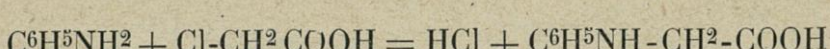
IV. Synthèses à partir du phénylglycocolle

En 1890, Heumann montra (1) que le produit obtenu en fondant le phénylglycocolle avec les alcalis caustiques fournit par oxydation à l'air une faible quantité d'indigo. On peut admettre qu'il se forme de l'indoxyle d'après l'équation :

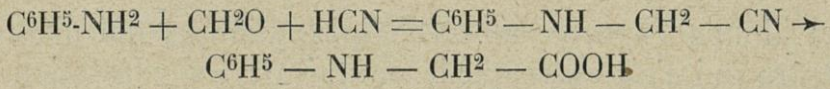


Le phénylglycocolle s'obtient en condensant l'aniline avec l'acide monochloracétique, ou encore en faisant agir sur l'aniline un mélange d'aldéhyde formique et de cyanure de potassium (2).

Dans le premier cas on a



dans le second, les réactions sont les suivantes :



(1) HEUMANN 3, *D. R. P.*, 4626 et *D.R.P.*, 54988.

(2) GOLD-UND SILBERSCHEIDE-ANSTALT, *D.R.P.*, 117623, 137955, 141749.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Cette préparation a fait l'objet d'un grand nombre de brevets (1).

La fusion du phénylglycocolle avec les alcalis, donne un rendement en indigo très faible, par suite de la décomposition qui résulte de la température élevée (300°) à laquelle s'effectue la réaction. On a cherché à remplacer les alcalis caustiques par des mélanges destinés à abaisser la température de la réaction vers 200° : c'est ainsi qu'on a fondu le phénylglycocolle avec des mélanges d'alcalis et de bioxyde de sodium, d'éthylate de sodium, de chaux, etc. Dans ces conditions le rendement est généralement plus élevé.

Plus récemment on a trouvé (1900) dans l'amidure de sodium un agent capable de réaliser, dans des conditions particulièrement favorables, la transformation du phénylglycocolle en indigo (2).

Ce procédé est exploité par les Farbwerke de Hœchst et donne de bons résultats.

V. Synthèses à partir de l'acide anthranilique

C'est également Heumann qui observa la formation d'indigo dans la fusion alcaline de l'acide phénylglycocolle orthocarbonique ; dans cette réaction, le rendement est notablement supérieur à celui obtenu avec le phénylglycocolle dans les mêmes conditions. Ce procédé pouvait devenir industriel le jour où la pré-

(1) Bucherer, *D. R. P.*, 157710, 157909, 157910 ; Badische Anilin, *D.R.P.*, 156760, 157617, 158346, 158090, 158718, 181723.

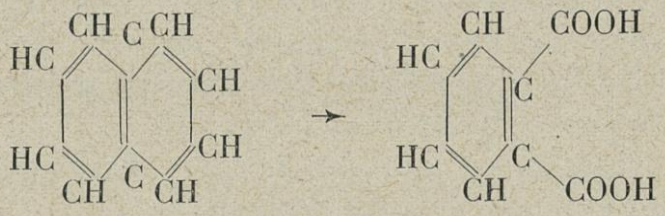
(2) Deutsche Gold-und Silberscheide. Anstalt, *D. R. P.*, 169186.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

paration de l'acide phénylglycocolle orthocarbonique devait être pratiquement réalisable.

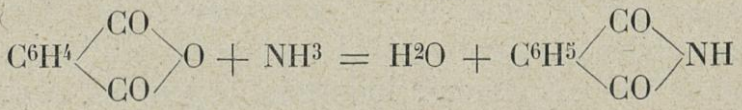
La préparation industrielle de cet acide et par suite celle de l'indigo a été réalisée d'une façon particulièrement élégante par la Badische Anilin und Sodafabrik qui a consacré une somme considérable à l'installation de cette fabrication.

La matière première est ici la naphtaline. Elle est d'abord transformée par oxydation en acide phtalique ; l'oxydant le plus convenable est l'acide sulfurique fumant dont l'action est encore rendue plus énergique par l'addition du mercure ou de ses sels.



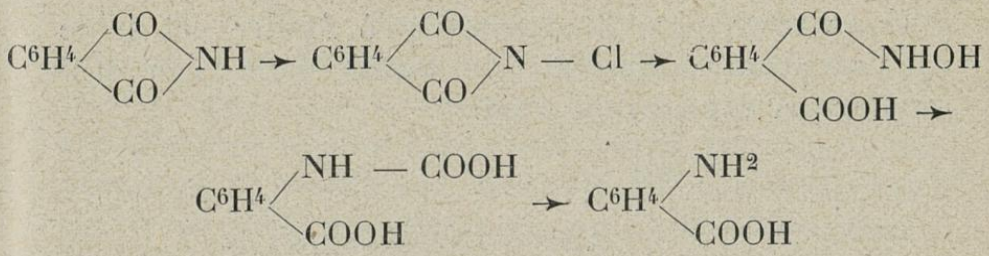
Cette réaction s'effectue vers 280-300°.

L'acide phtalique, ou mieux son anhydride est ensuite transformé en *phtalimide* en le chauffant vers 225° avec du carbonate d'ammoniaque ou bien en faisant passer de l'ammoniaque dans l'anhydride phtalique fondu.

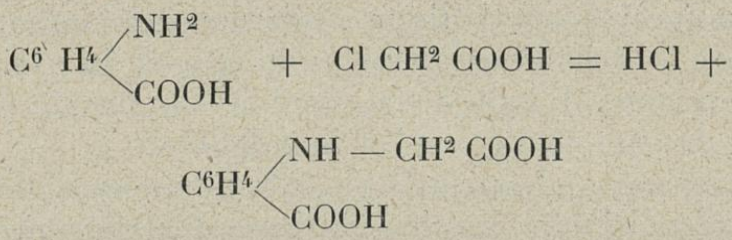


La phtalimide est ensuite soumise à l'action des hypochlorites alcalins (réaction de Hofmann) ce qui fournit l'acide anthranilique. On peut admettre qu'il se forme les produits intermédiaires suivants :

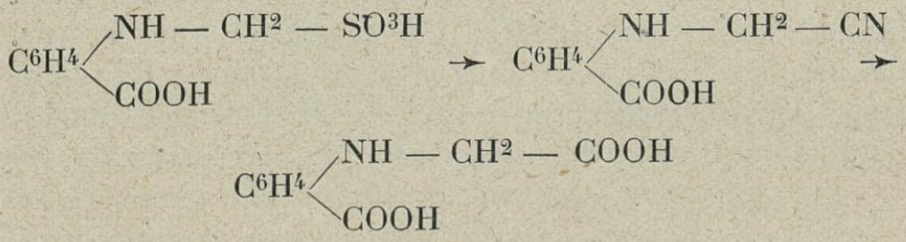
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



La transformation de l'acide anthranilique en phénylglycocolle orthocarbonique peut être réalisée de diverses manières : ainsi on peut faire réagir l'acide anthranilique sur l'acide monochloracétique.



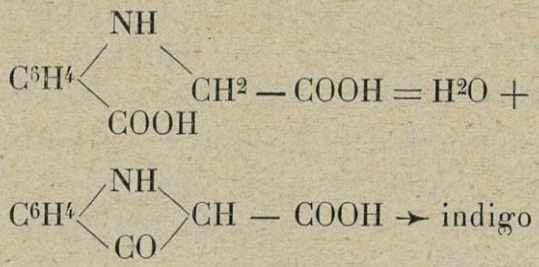
Cette réaction doit être effectuée à basse température (40°). mais elle est alors très lente ; à température plus élevée il se fait des produits secondaires. On peut aussi faire réagir sur l'acide anthranilique un mélange d'aldéhyde formique, de bisulfite de soude et de cyanure de potassium en solution aqueuse : il se forme successivement



la réaction est très rapide et le rendement excellent.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il ne reste plus finalement qu'à fondre cet acide avec un alcali, à dissoudre la masse dans l'eau et à oxyder par un courant d'air.



L'indigotine synthétique renferme des impuretés dont on la débarrasse par ébullition avec la pyridine par exemple. L'indigo est livré à l'industrie sous forme de pâte ou de poudre impalpable.

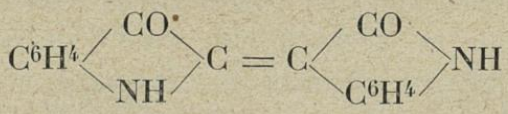
Remarque. — Les synthèses de Sandmeyer n'ont pas reçu jusqu'ici d'application pratique. L'atelier où cette fabrication était essayée (1) fut détruit par un incendie il y a quelques années ; il n'a pas été reconstruit. Ce procédé a été perfectionné par Rahtjen et on a annoncé la fondation à Hambourg d'une société au capital de 6.250.000 francs en vue de l'exploiter (2). (*Chemiker Zeitg.* 1910, p. 162.) Les synthèses à partir de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque utilisent comme matière première le toluène dont la production est limitée. On a calculé que 4 kgr. de cet hydrocarbure fournissent 1 kgr. d'indigotine, la consommation mondiale de l'indigo atteint 7 à 8 millions de kgr., ce qui nécessiterait 30

(1) Chez Geigy et Cie à Bâle.
(2) Cette nouvelle a été partiellement démentie depuis.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

millions de kgr. de toluène. Or la production du toluène n'est pas suffisante dans les conditions actuelles, cependant l'extension des fours à coke avec récupération amènera nécessairement une augmentation dans la production Au contraire, des synthèses à partir du phénylglycolle et de son acide orthocarboxylé utilisent comme matières premières l'aniline et la naphtaline d'une part et l'acide monochloracétique de l'autre. L'industrie de la soude électrolytique qui fournit en abondance le chlore, rend l'acide monochloracétique facilement accessible. Quant à la naphtaline, c'est l'hydrocarbure le plus abondant. D'après M. Brunck, sa production peut être évaluée à 40.000 ou 50.000 tonnes et son prix à environ 100 francs la tonne ; sa transformation en anhydride phtalique est réalisable très économiquement depuis que les procédés catalytiques fournissent l'acide sulfurique fumant à très bas prix. La société badoise fabrique par le procédé à l'acide anthranilique son *indigo pur* B. A. S. F. dans une usine dont l'aménagement a nécessité une dépense de 22 millions de marks.

Indirubine

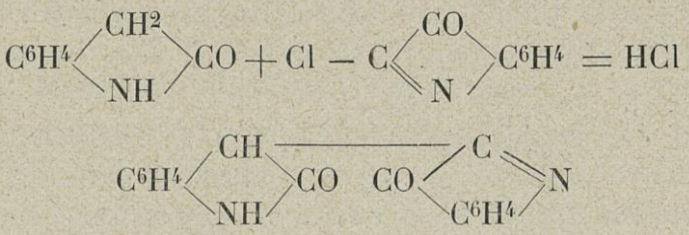


C'est l'isomère de l'indigotine qu'elle accompagne presque toujours dans les produits naturels. Sa constitution a été établie par A. von Bayer (p. 330) qui en fit la synthèse à partir de l'isatine et de l'indoxyle.

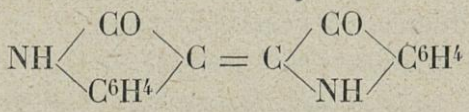
Une autre synthèse en a été faite récemment par

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

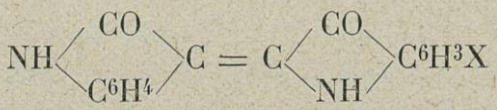
MM. A. Wahl et Bagard (1) en condensant le chlorure d'isatine avec l'oxindol ; d'après



qui s'isomérise en indirubine :



La réaction peut être appliquée aux dérivés substitués de l'isatine qui fournissent par condensation avec l'oxindol des indirubines substituées du type :



Les mêmes dérivés peuvent s'obtenir en condensant l'isatine avec les indoxyles substitués, X désignant un atome de Br, Cl, (NO^2), etc.

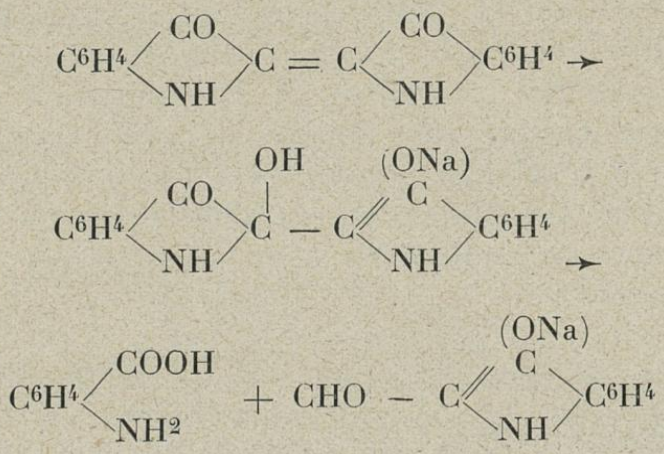
Action des alcalis sur l'indigotine et l'indirubine.

L'indigotine se décompose sous l'influence des alcalis concentrés et chauds en donnant une solution orangée d'où les acides précipitent de l'acide chrysanilique. Cet acide n'est pas le produit primaire, MM. Friedlaender et Schwenk (2) ont pu montrer

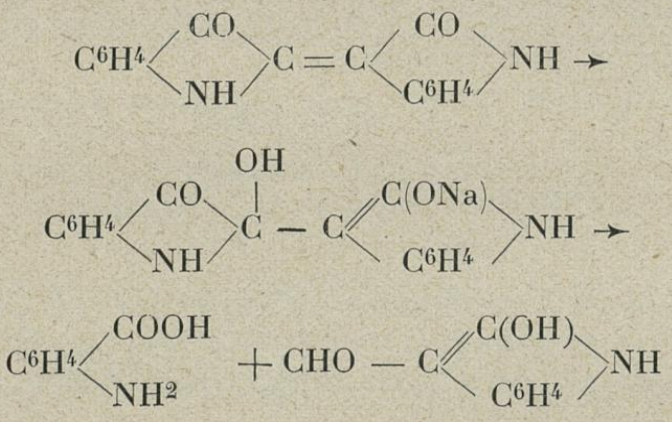
(1) A. Wahl et Bagard 2, *loc. cit.* et *Bull. Soc. chim.* (1910).
(2) Friedlaender 4 et Schwenk, *Berichte* (1910).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'il se forme une *l'aldéhyde de l'indoxyle* d'après l'équation :



Dans les mêmes conditions, l'indirubine fournit une aldéhyde isomère, l'*oxindol-aldéhyde* 3, d'après l'équation



Cette réaction est générale chez les colorants indigoïdes ; elle se fait également avec les dérivés du thioindigo.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

COLORANTS INDIGOÏDES

L'indigotine et l'indirubine ont occupé pendant longtemps une place un peu particulière parmi les autres matières colorantes. M. Friedländer a montré qu'il peut exister une famille de colorants qu'il a proposé d'appeler *indigoïdes* (1) et dont l'indigotine et l'indirubine constituent en réalité les premiers termes. Les colorants indigoïdes sont caractérisés par le groupement :

$$-CO-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-CO-$$

qui se rencontre dans l'indigotine et ses deux isomères : indirubine et isoindigotine. Il peut exister des colorants indigoïdes symétriques ou dissymétriques suivant que les deux parties de la molécule réunies par la double liaison sont identiques et semblablement disposées ou bien qu'elles sont différentes par leur structure ou leur orientation.

Les colorants symétriques répondent à la constitution :

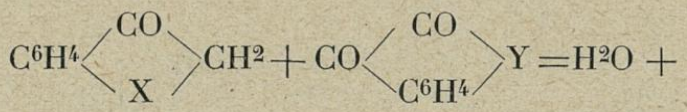
$$C^6H^4\begin{cases}CO\\X\end{cases}>C=C<\begin{cases}CO\\X\end{cases}C^6H^4$$

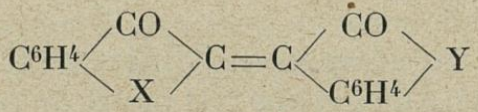
dans laquelle X représente un atome ou un groupement divalent tels que O, CO, S, NH, (CO — NH), etc. ; le groupement C^6H^4 pouvait lui-même être remplacé par un autre noyau.

(1) Pour ce qui concerne la nomenclature adoptée dans les mémoires scientifiques sur les indigoïdes, voir Friedlaender, **5** (*loc. cit.*).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

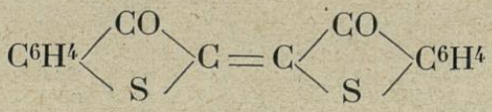
Les colorants symétriques s'obtiennent par oxydation des produits analogues à l'indoxyle ; les colorants dissymétriques se préparent en condensant un analogue de l'indoxyle avec une cétone cyclique analogue à l'isatine.





On les obtient encore en condensant le chlorure d'isatine ou les anilides de l'isatine avec des molécules cycliques renfermant une fonction C (OH) = CH, tels les phénols, les diphénols, les naphtols, les pyrazolones, les isoxazolones, les pyramidines, etc. On conçoit la grande variété de colorants indigoïdes à laquelle on peut atteindre (1). Quelques-uns de ces produits ont déjà reçu une large application industrielle.

Thioindigo (2)



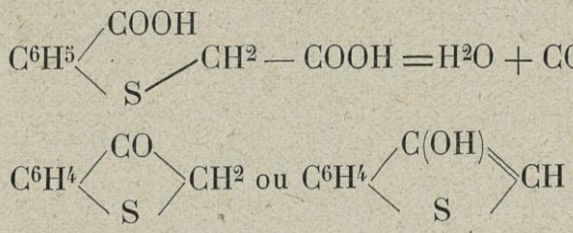
Sa préparation rappelle la synthèse de l'indigotine à partir de l'acide anthranilique ; elle consiste à fondre l'acide phénylthioglycoliqueorthocarboxylé avec les

(1) Friedländer 5. *Berichte* (1908), Friedländer 6 et Bezdzick (*ibid*).

(2) Kalle *D. R. P.* 188702, 192075, 194237, 194254, 177346 (1905). Voir pour plus de détails, *Chem. Ind.*, t. 32, p. 565 (1909),

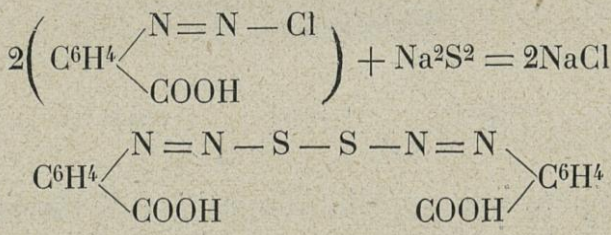
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

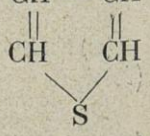
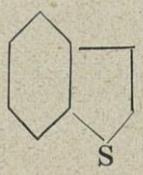
alcalis et à oxyder le produit de la fusion dissous dans l'eau par un courant d'air ou un autre oxydant (bichromate, chlorure de fer, etc.).



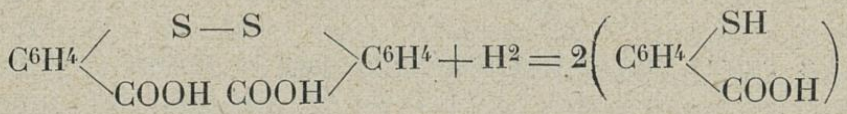
Il se forme un composé qui diffère de l'indoxyle par le remplacement du groupe NH par S, on peut l'appeler *thioindoxyle* ou encore *3 oxythionaphtène* (1). Comme l'indoxyle il s'oxyde déjà à l'air en donnant la matière colorante.

La matière première de cette fabrication : l'acide phénylthioglycoliqueorthocarboxylé peut s'obtenir de diverses manières. Ainsi l'acide anthranilique est diazoté et traité par une solution de bilsufure de sodium obtenue en dissolvant un atome de S dans du sulfure de sodium et donne :



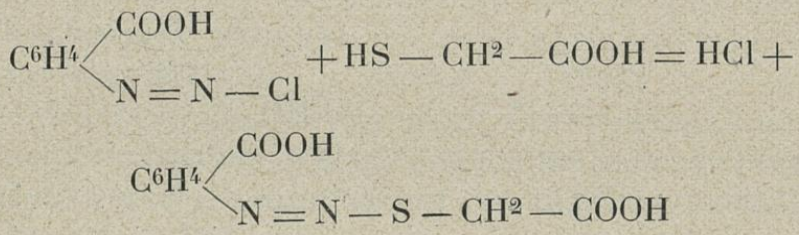
(1) Le *thiophène* (v. p. 21-22) ayant la constitution :  on a donné au composé :  le nom de *thionaphtène*.

Le diazodisulfure formé est très instable, il perd son azote et donne l'acide dithiosalicylique que les agents réducteurs transforment en acide thiosalicylique :



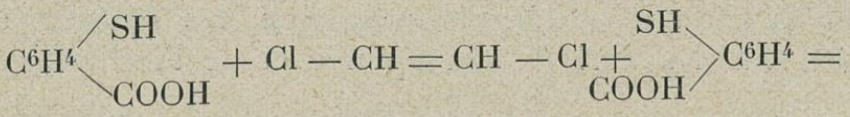
Enfin, cet acide réagit avec l'acide monochloracétique pour former l'acide phénylthioglycolique orthocarboxylé.

On peut aussi combiner l'acide diazoanthranilique avec l'acide thioglycolique obtenu en traitant l'acide monochloracétique par le sulfure de sodium.



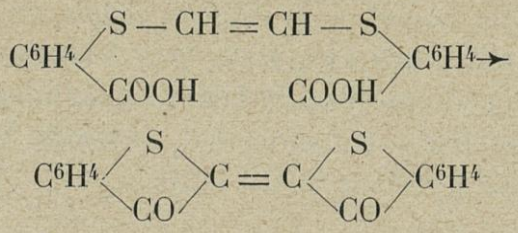
ce diazosulfure perd aussi, facilement, son azote et fournit l'acide cherché.

Parmi les nombreux procédés de préparation du thoindigo qui ont fait l'objet de brevets, nous citerons encore celui qui consiste à condenser le dichlorure d'acétylène avec l'acide thiosalicylique et à deshydrater le composé formé (1).

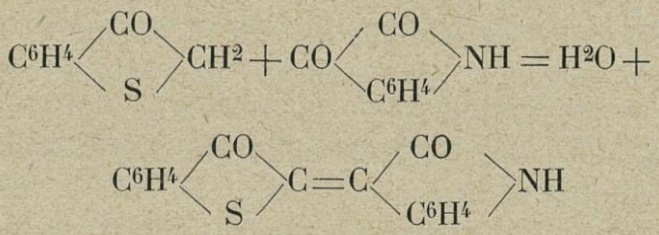


(1) Münch *D.R.P. Zeitschr, augew. Ch.* (1908), et DR. P. 205324.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Le *rouge thioindigo* préparé par la maison Kalle, concessionnaire des brevets de M. Friedländer, teint le coton en cuve en nuance rouge violacé relativement solide. L'*Écarlate de thioindigo* (1) est le colorant obtenu en condensant l'isatine avec l'oxythionaphtène : sa constitution découle de son mode de formation :



Il teint le coton en rouge écarlate brillant.

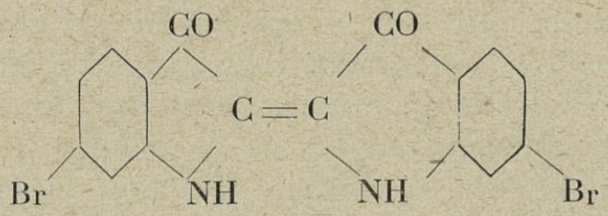
Colorants Ciba (2). — Ces colorants sont les dérivés polyhalogenés des indigoïdes : indigotine, indirubine, thioindigo, écarlate de thioindigo, etc. Tandis que les dérivés mono ou dihalogénés n'ont qu'une importance relative, les dérivés tri et tétrahalogenés possèdent une nuance très pure différente de celle du produit primitif. Il faut considérer aussi que la position des substitutions exerce une grande influence sur la nuance. Ces *Bleu Ciba B et 2 B* sont constitués par la tri et le tétrabromoindigotine, les *Héliotropes Ciba* sont les dérivés correspondants de l'indirubine,

(1) KALLE *D. R. P.* 187586, 190292, 182260, 193150.
(2) *Soc. pour l'Ind. chim.*, D. R. P., 190292, 192682, 193438.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

le *Bordeaux Ciba* dérive du thioindigo tandis que le Rouge Ciba correspond à l'écarlate de thioindigo. Les colorants *Hèlindones* des Fabwerke de Hoechst sont également des dérivés substitués des indigoïdes.

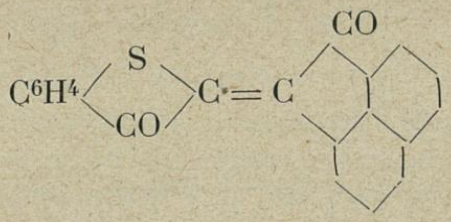
Il est intéressant de signaler que M. Friedlaender vient de montrer tout récemment l'identité de la pourpre des Romains avec la dibromoindigotine possédant la constitution :



Le colorant des Romains était extrait d'un genre de mollusques habitant les mers d'Italie et appelé *murex brandaris* (1).

Enfin l'oxythionaphtène peut être condensé avec l'acénaphtènequinone pour donner un colorant intéressant, ce qui permet d'utiliser l'acénaphtène retiré du goudron de houille et resté jusqu'ici sans emploi.

La constitution du produit est la suivante (2) :



et il porte le nom d'*Écarlate Ciba*.

(1) *Moniteur scientifique*, 1909, p. 570.
(2) *Soc. pour l'ind. chimique*. Bâle *D. R. P.*, 205377.

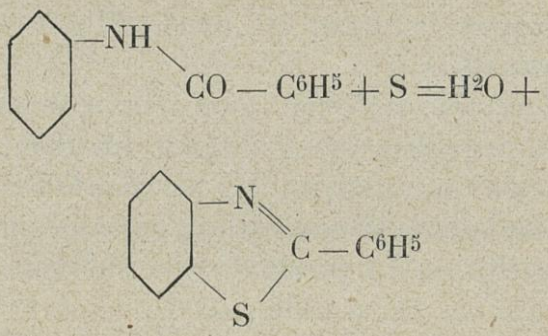
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En résumé :

On peut diviser les colorants indigoïdes en deux groupes : colorants symétriques et colorants dissymétriques et chacun de ces groupes en trois familles d'après le tableau suivant p. 353 (1) :

XIII. — DÉRIVÉS DU THIAZOL

On a donné le nom de thiazol à un groupement hétérocyclique renfermant trois atomes de carbone, un atome d'azote et un atome de soufre. Le dérivé le plus anciennement connu de ce groupe : le *phénylbenzothiazol* a été obtenu par Hofmann en fondant la benzanilide avec le soufre.

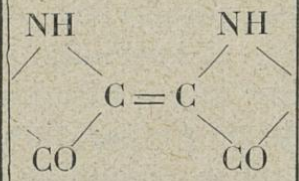
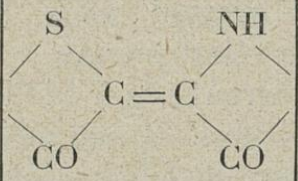
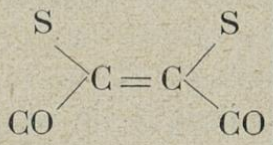


Les dérivés les plus simples du thiazol sont incolores; le phénylbenzothiazol est cependant déjà une molécule chromogène, car l'introduction de groupements basiques en para par rapport au carbone du noyau du thiazol conduit à des corps faiblement colorés en jaune.

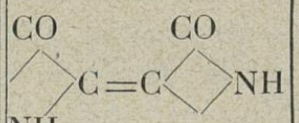
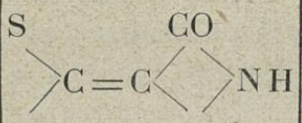
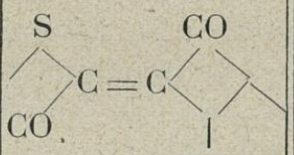
(1) Bohn 2. *Berichte* (1910).

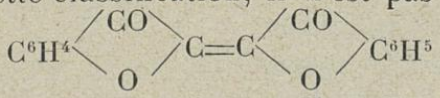
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

I. — COLORANTS SYMÉTRIQUES (1)

FAMILLE I.	FAMILLE II.	FAMILLE III.
Corps azotés. *Chromogène :* 	Corps sulfurés-azotés. *Chromogène :* 	Corps sulfurés. *Chromogène :* 
Indigo et dérivés.	Violet Ciba et dérivés.	Thioindigo B et dérivés.

II. — COLORANTS DISSYMÉTRIQUES

FAMILLE IV.	FAMILLE V.	FAMILLE VI.
Corps azotés. *Chromogène :* 	Corps sulfurés-azotés. *Chromogène :* 	Corps sulfurés. *Chromogène :* 
Indirubine et dérivés.	Écarlate thioindigo et dérivés.	Ecarlate Ciba G. et dérivés.

(1) Dans cette classification, il n'est pas tenu compte de l'*oxindigo* :  obtenu récemment par Fries et Hasselbach (*Berichte*, t, **44**, p. 124 (1911), et par Stoermer et Brachmann (*ibid.* p. 315 (1911)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

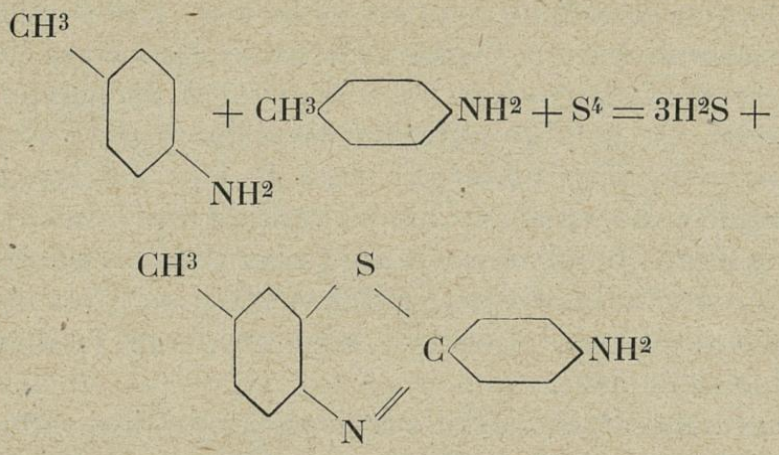
Les dérivés du thiazol utilisés pour la fabrication des matières colorantes sont ceux obtenus en fondant la paratoluidine ou ses homologues avec du soufre. Cette réaction fut découverte par Green en 1887 (1) et le conduisit à la préparation de la primuline qui fut aussitôt fabriquée en Angleterre par la maison Brooke Simpson et Spiller, près de Londres. Le procédé ne fut par breveté mais les recherches de Jacobson (2), de Gattermann (3), d'Anschütz et Schultz (4) ne tardèrent pas à dévoiler la constitution chimique de ce produit et son mode de préparation. Depuis cette époque, la fabrication de la primuline a fait l'objet d'un assez grand nombre de brevets ayant trait principalement à la séparation des produits formés dans la réaction : primuline et déhydrothiotoluidine.

Fabrication de la primuline

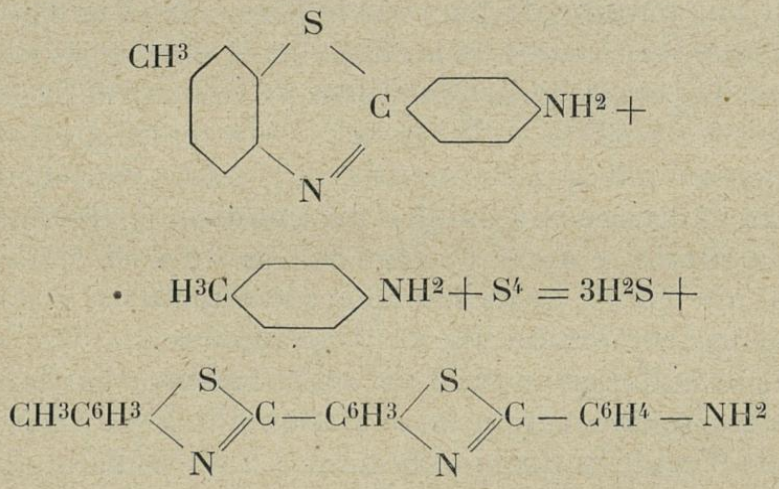
Lorqu'on fond la paratoluidine avec du soufre et qu'on chauffe le mélange vers 200°, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme deux produits différents : la *déhydrothiotoluidine* et la *primuline* dont les proportions relatives varient avec la durée de la réaction, la température et la proportion de soufre. La déhydrothiotoluidine ou *paraamidophényltoluthiazol* résulte de la réaction de 2 molécules de base avec 4 atomes de soufre ; sa constitution est la suivante :

(1) GREEN 7. *Berichte* (1889).
(2) JACOBSON. *Berichte* (1889.
(3) GATTERMANN 2. *Berichte* (1889).
(4) ANSCHÜTZ 3 et SCHULTZ. *Berichte* (1889).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Lorsque la réaction se prolonge ou que la température s'élève, il se forme la primuline qui résulte de la réaction du soufre sur une molécule de déhydrothiotoluidine et une molécule de p. toluidine :



En général, il est difficile de limiter la réaction, de sorte qu'on obtient un mélange des deux produits.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ainsi, en chauffant pendant 24 heures, 100 parties de paratoluidine avec 60 parties de soufre, il se forme 50 0/0 de déhydrothiotoluidine, 40 0/0 de primuline, il reste 10 0/0 de paratoluidine inaltérée. On peut séparer les deux bases par suite de leur différence de solubilité dans l'alcool, la primuline étant insoluble. Mais pour obtenir des colorants solubles, il est nécessaire en général de partir des dérivés sulfurés de ces bases que l'on réussit à séparer assez facilement industriellement.

La réaction du soufre sur la paratoluidine s'effectue dans une marmite en fonte chauffée par un foyer et fermée par un couvercle laissant passer un ou deux tubes assez larges entourés d'eau chaude, de manière à condenser les vapeurs de paratoluidine sans solidifier la base. La paratoluidine retombe dans la marmite tandis que l'hydrogène sulfuré s'échappe ; on le conduit par un tube de fer sous le foyer où il s'enflamme. Lorsque la réaction est amorcée, il n'est plus nécessaire d'ajouter de combustible, la chaleur de la combustion de H^2S, suffit pour l'entretenir. Quand le dégagement de gaz se ralentit, la réaction est terminée et on fait passer, à l'aide d'air comprimé, le contenu de la marmite dans un bac en tôle où il se solidifie ; c'est une masse brun jaunâtre renfermant un mélange de déhydrothiotoluidine et de primuline.

Pour sulfoner ce produit, on commence par le pulvériser finement et on le projette dans 4 ou 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant à 23 0/0 d'anhydride maintenu vers 70°. La sulfonation est terminée lorsque le précipité qui se forme en versant une goutte de la solution sulfurique dans l'eau est entièrement soluble

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans la soude ou dans le carbonate de soude. On verse alors la solution sulfurique dans l'eau et on essore le précipité qui est un mélange des acides sulfoniques de la déhydrothioparatoluidine et de la primuline.

Pour quelques préparations, on peut utiliser directement ce mélange, mais pour d'autres, il faut séparer les produits. Pour cela, on délaye les acides sulfoniques dans de l'ammoniaque concentré, le sel ammoniacal de l'acide sulfonique de la primuline est très soluble et se dissout tandis que celui de l'acide déhydrothiotoluidine sulfonique est peu soluble et se précipite sous forme d'une pâte de fines aiguilles jaunes que l'on sépare du liquide. Celui-ci est additionné de soude caustique qui déplace l'ammoniaque à chaud ; on précipite par le sel et on obtient le sel de sodium de l'acide primulinesulfonique qui constitue la primuline commerciale encore appelée *polychromine*.

La *déhydrothioparatoluidine* est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant à 191°, bouillant à 434°. Son *acide sulfonique* cristallise en petites aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis ; les solutions alcalines étendues ont une fluorescence violette. Les sels alcalins ont une très faible affinité pour le coton.

La *primuline* base est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, son acide sulfonique forme une poudre jaune amorphe insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis avec une coloration faiblement jaune et une fluorescence violette en liqueur étendue.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Emplois de la primuline

La primuline commerciale (sel de Na de l'acide primulinesulfonique) a la propriété de teindre le coton sans mordant en nuance jaune verdâtre qui, par elle-même, ne présente pas d'intérêt. Mais la primuline renfermant une fonction NH^2 libre peut être diazotée sur la fibre et peut ensuite se combiner avec les amines ou les phénols pour donner des nuances très diverses. A.-G. Green qui a découvert ces propriétés a donné le nom de colorants *ingrain* à ceux obtenus ainsi directement sur la fibre, voulant indiquer par là que ces couleurs sont formées dans l'intérieur des cellules de la fibre. La production des colorants « ingrains » comprend trois opérations : la teinture, la diazotation, la copulation ou le développement.

La teinture du coton avec la primuline se fait dans les mêmes conditions qu'avec les colorants directs, c'est à dire à chaud dans un bain renfermant du sel. La diazotation s'effectue en plongeant la fibre teinte dans une solution étendue de nitrite de soude acidifiée par de l'acide chlorhydrique; elle est terminée au bout de quelques minutes. Après un lavage énergique, on procède au développement en plongeant la fibre dans une solution alcaline d'un phénol, d'un naphtol ou de leurs dérivés ou dans une solution acide d'une amine. Le développement est presque instantané, les nuances les plus fréquemment employées sont les suivantes :

Jaune avec le phénol, orangé avec la résorcine, rouge avec le β naphtol, bordeaux avec l'éthyl, β naph-

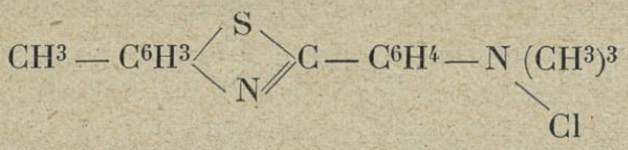
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tylamine, grenat avec l'acide N. W., brun avec la métaphénylène-diamine.

Les couleurs ingrain sont très solides au lavage, mais peu résistantes vis à vis de la lumière, Green, Cross et Bevan (1) ont appliqué cette propriété à la photographie, en s'appuyant sur l'instabilité de la combinaison diazoïque de la primuline vis à vis de la lumière. Après avoir teint le tissu, on le diazote, lave et sèche ; en le plaçant sous un négatif et l'exposant au soleil, le diazoïque est détruit aux endroits éclairés, et lors du développement ces parties restent jaunes tandis que les autres sont modifiées. Ce procédé n'a pas reçu d'application industrielle.

Couleurs dérivées de la déhydrothiotoluidine

La déhydrothiotoluidine n'a pas d'affinité pour le coton ; lorsqu'on méthyle la base libre en la chauffant avec l'alcool méthylique et un acide minéral vers 170° on obtient un chlorométhylate de diméthyl-déhydrothiotoluidine soluble dans l'eau avec une coloration jaune



C'est un colorant basique teignant la laine et le coton tanné en jaune verdâtre et appelé *Thioflavine T* (2).

(1) *E. P.*, 7453 de 1890.
(2) Green & Lawson, *Chem. Soc.*, (1889).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Quand on oxyde l'acide déhydrothiotoluidinesulfonique par un hypochlorite alcalin, on obtient une matière colorante jaune connue sous les noms de *chlorophénine* (Clayton C°) et de *Jaune chloramine* teignant le coton en jaune très solide à la lumière ; l'oxydation du mélange des acides sulfoniques de la déhydrothiotoluidine et de la primuline donne un produit de nuance moins pure l'*oxyphénine*.

Le *Jaune Clayton* ou *Jaune Thiazol* S (!) est un colorant jaune direct obtenu en diazotant l'acide déhydrothiotoluidine sulfonique et le combinant à lui-même. Ce n'est pas un véritable colorant azoïque car il ne renferme plus de fonction NH^2, mais très probablement un diazoamidé.

Les homologues supérieurs de la paratoluidine, comme la métaxylidine, la pseudocumidine donnent des dérivés analogues.

Les colorants du thiazol ne sont pas détruits par les réducteurs, on se sert de cette propriété dans l'impression pour produire des enlevages colorés.

XIV. — COLORANTS SULFURÉS

On appelle ainsi des matières colorantes qui teignent directement les fibres végétales et qui se préparent en chauffant les substances organiques les plus diverses avec du soufre seul ou mélangé à des sulfures alcalins.

Le premier produit de ce genre a été obtenu en traitant la dinitronaphtaline brute par les sulfures alcalins ; mais le premier colorant indus-

(1) *D.R.P.*, 53935.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

triel fut découvert par Croissant et Bretonnière en 1873, en chauffant la sciure de bois, le son et d'autres matières analogues avec du soufre et des sulfures alcalins. Ce colorant, appelé *Cachou de Laval* teint le coton directement en brun grisâtre. Cette découverte resta isolée jusqu'en 1893, époque à laquelle Vidal donna à cette réaction une extension inattendue. Il trouva qu'en chauffant avec le soufre et les sulfures alcalins le mélange de quinone et de phénols en présence d'ammoniaque il se forme des matières colorantes intenses. Il remplaça ce mélange par la paraphénylènediamine, le paraamidophénol, etc. : cette dernière substance fournit dans ces conditions un produit soluble dans les sulfures alcalins avec une coloration verte teignant le coton en noir : c'est le *noir Vidal* qui fut fabriqué à l'usine Poirrier à Saint-Denis.

L'apparition du noir Vidal fut suivie de celle d'un nombre considérable de colorants obtenus en appliquant la réaction précédente à d'autres substances organiques. Les diverses manufactures de matières colorantes ont donné aux colorants sulfurés qu'elles fabriquent des noms très différents. Les principaux groupes sont les suivants :

Couleurs immédiates	(Cassella, manufacture lyonnaise).
Couleurs thiogène	(Farbwerke Hœchst).
Couleurs Katigène	(Bayer et C° Elberfeld).
Couleurs Kryogène	(Badische Anilin und Sodafabrik).
Couleurs au soufre	(Aktiengesellschaft de Berlin).
Couleurs Thione	(Kalle et C_{ie}).
Couleurs Thioxine	(K. Oehler).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Couleurs Pyrogène	(Société pour l'industrie chimique, Bâle).
Couleurs Eclipse	(Geigy et Cie à Bâle).

Les colorants sulfurés présentent un certain nombre de propriétés communes : ils constituent presque tous des poudres amorphes colorées, insolubles dans l'eau, les acides, les alcalis et les dissolvants usuels. Ils se dissolvent dans les solutions alcalines à froid en présence de réducteurs comme le sulfure de sodium ou le glucose et ces solutions colorées se décolorent sous l'influence de réducteurs plus énergiques (hydrosulfites). Les fibres végétales plongées dans ces liqueurs colorées absorbent la matière colorante qui s'y fixe déjà partiellement pendant la teinture, mais pour rendre la fixation complète, on achève souvent l'opération par un traitement au bichromate ou au sulfate de cuivre étendus et chauds.

Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication se sont beaucoup perfectionnés depuis la découverte du Noir Vidal. Ces perfectionnements sont dûs en grande partie à la connaissance plus approfondie, quoique encore bien incomplète, de la réaction chimique qui fournit ces matières colorantes. C'est Vidal qui, le premier, a tenté d'en donner une explication rationnelle. Il a admis qu'en chauffant les paradiamines et les paraamidophénols avec le soufre et les sulfures alcalins, il se forme d'abord un dérivé de la diphénylamine, ce qui semble assez probable puisqu'il se dégage de l'ammoniaque. La matière colorante prendrait ensuite naissance par

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

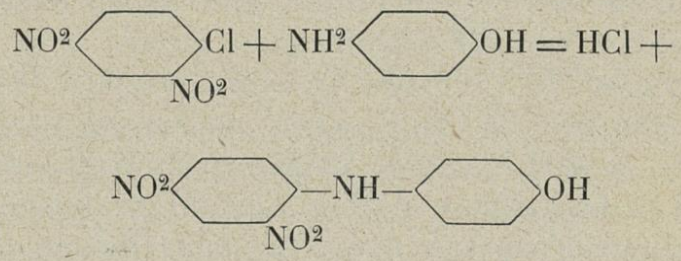
l'action du soufre et des sulfures alcalins sur le dérivé substitué de la diphénylamine ainsi formé.

L'opinion de Vidal s'est trouvée confirmée dans la suite, car peu de temps après, la maison Cassella trouvait le *noir immédiat* obtenu en fondant avec le soufre et les sulfures alcalins l'oxydinitrodiphénylamine. Cette découverte donna une nouvelle impulsion à la fabrication des couleurs au soufre et l'orienta dans une voie différente. On fondit avec le soufre et les sulfures alcalins les dérivés les plus variés de la diphénylamine, tels que les dérivés hydroxylés, amidés, alcoylamidés, sulfonés, chlorés, carboxylés, etc. Il s'est agi par suite de trouver des procédés de fabrication de ces substances dont la plupart étaient encore inconnues et qui devenaient ainsi des matières premières de la plus haute importance.

Deux méthodes ont permis de les préparer facilement.

La première consiste à traiter les amines aromatiques subsituées par le dinitrochlorobenzène. Tandis que dans le monochlorobenzène l'atome de chlore ne s'élimine qu'avec la plus grande difficulté, au contraire, dans le dinitrochlorobenzène, le voisinage des groupes nitrés lui communique une mobilité particulière. Ainsi, le dinitrochlorobenzène chauffé en solution hydro-alcoolique avec du paraamidophénol en présence d'un sel alcalin fournit l'oxydinitrodiphénylamine, matière première à la fabrication du Noir immédiat.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



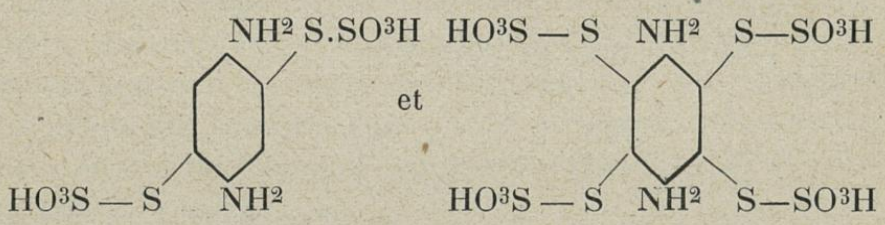
Le deuxième procédé consiste à réduire les indophénols ou les indamines. Mais il n'est pas nécessaire de faire cette réduction à l'avance ; le sulfure de sodium agissant sur l'indophénol ou l'indamine les réduit pendant que le soufre présent transforme les dérivés de la diphénylamine ainsi formés en matières colorantes. On a aussi essayé de remplacer la méthode de fusion qui est un procédé assez brutal, par l'action des sulfures alcalins au sein d'un dissolvant comme l'alcool, la glycérine, ou même l'eau. Enfin, on a trouvé que la présence des sels de cuivre modifie considérablement la nuance du colorant formé dans ces réactions.

Constitution. — La constitution des colorants sulfurés n'est pas encore établie d'une manière définitive. L'étude de ces produits présente en effet des difficultés particulières. D'abord, ce sont en général des substances amorphes, insolubles dans les solvants usuels, et par conséquent très difficiles à isoler dans un état de pureté tel que celui que réclament les recherches scientifiques. De plus, dans ces réactions, il se forme souvent des mélanges de plusieurs colorants qu'il est difficile sinon impossible de séparer. Vidal admettait que le soufre contenu dans ces pro-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

duits s'y trouve engagé dans un certain nombre de noyaux thiaziniques.

Cette opinion a également reçu confirmation par la découverte d'un nouveau procédé de fabrication des colorants sulfurés qui rappelle en quelque sorte celui qui fournit le bleu méthylène (1). Lorsqu'on oxyde par le bichromate de potassium à froid, une paradiamine ou un paramidophénol en présence d'un grand excès d'hyposulfite de sodium il ne se forme pas l'acide monothiosulfonique de Bernthsen mais, suivant les conditions expérimentales des acides *di* et *tetrathiosulfoniques*. Ainsi : le paraphénylènediamine fournit les deux acides :



Ces deux acides, oxydés par le bichromate en présence des amines, des amidophénols, etc., fournissent des produits intermédiaires (indamines thiosulfoniques), qui bouillis avec les acides minéraux étendus, perdent SO^2 et donnent des colorants insolubles possédant toutes les propriétés des colorants sulfurés. Ce procédé rend très vraisemblable la présence de noyaux tiaziniques dans les colorants de ce groupe. Cependant, la totalité du soufre ne s'y trouve pas sous cet état. On sait qu'en chauffant avec le

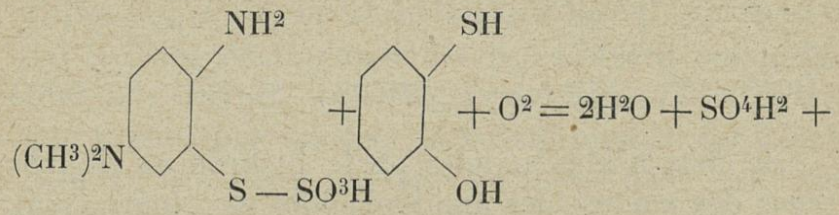
(1) A. G. Green et Meyenberg et la Clayton Aniline C° *D. R. P.* 127856, *D. R. P.*, 120560, 128916, 130440.

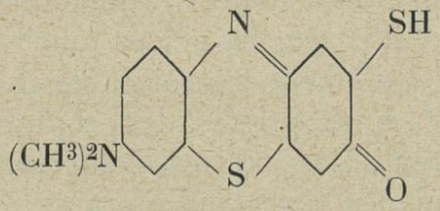
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

soufre un grand nombre de subtances organiques, il se forme des disulfures organiques, généralement peu solubles. Ces disulfures sont transformés par les réducteurs en mercaptans, ceux-ci sont solubles dans les alcalis et ils s'oxydent facilement en regénérant les sulfures primitifs insolubles. On a trouvé à la Clayton Aniline C° (1) un procédé de préparation d'un colorant bleu sulfuré qui rend cette conception extrêmement vraisemblable.

Quand on oxyde en milieu alcalin un mélange d'acide diméthylparaphénylènediaminethiosulfonique et d'orthothiophénol, on obtient un colorant insoluble très voisin ou identique avec le Bleu pur immédiat de Cassella.

La réaction doit évidemment s'écrire :

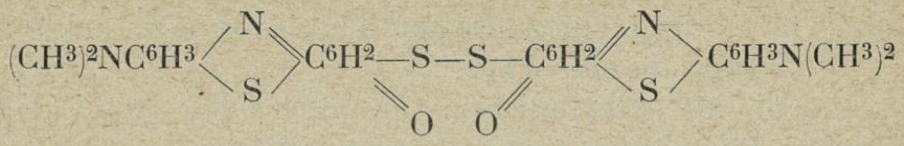




le mercaptan ainsi formé s'oxyde à son tour en donnant un disulfure.

(1) *D. R. P.* 140964.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



qui constitue la matière colorante. On s'explique parfaitement qu'un tel composé soit soluble dans les réducteurs alcalins (sulfures ou glucose en présence de soude), la réduction transformant ce disulfure en deux molécules de mercaptan. La constitution thiazinique du Bleu pur immédiat a d'ailleurs été confirmée par sa transformation en violet méthylène tétrabromé (1).

Il existe une autre catégorie de colorants sulfurés qui sont obtenus en fondant avec le soufre et les sulfures alcalins les dérivés méthylés dans le noyau des métadiamines. Ce sont des colorants jaunes, orangés ou bruns qui semblent avoir une certaine analogie avec les dérivés du thiazol (déhydrothiotoluidine et primuline).

On peut, d'après Nietzki (2), diviser provisoirement les colorants sulfurés en 6 groupes qui sont :

1° *Groupe du jaune immédiat :*

Comprend des colorants voisins des dérivés du thiazol obtenus à partir des métadiamines, en particulier de la métatoluylènediamine ou de ses dérivés formylés, acétylés, etc. On fond ces composés avec du soufre et les produits ainsi obtenus sont ensuite chauffés avec une solution concentrée de sulfure de sodium dans laquelle ils se dissolvent. On précipite

(1) Gnehm et Kauffler. *Berichte* (1904).
(2) Nietzki. *Chemie der Organischen Farbstoffe.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

alors la matière colorante par l'addition d'un acide ;

2° *Groupe du noir Vidal* :

Parmi les substances revendiquées par R. Vidal comme fournissant des colorants sulfurés par fusion avec les polysulfures alcalins, le paraamidophénol et le dinitrophénol ont seuls conduit à des produits d'un intérêt pratique.

3° *Groupe du noir immédiat :*

Ces colorants sont obtenus en traitant les dérivés de la diphénylamine par les polysulfures alcalins. Le premier de ces produits fut le Noir immédiat qui remplaça rapidement le Noir Vidal.

4° *Groupe du bleu pur immédiat* :

La société pour l'industrie chimique de Bâle prépare des colorants bleus en traitant les indophénols, par exemple celui résultant de l'oxydation simultanée de la diméthylparaphénylènediamine et du paraamidophénol par les polysulfures alcalins. De même, la maison Cassella prépare les Bleus purs immédiats en faisant réagir les dérivés de la diphénylamine et les polysulfures à basse température en solution aqueuse ;

5° *groupe*. Comprend les violets et les rouges obtenus en sulfurant les colorants dérivés de la phénazine : aminooxyphénazine, safranols, rosindones, etc. ;

6° *groupe* relatif aux produits obtenus en traitant par les sulfures alcalins les dinitronaphtalines 1,5 ou 1,8 et les produits intermédiaires de la fabrication de la naphtazarine. Le colorant le plus important de ce groupe est le noir solide (de la B. A. S. F.) obtenu en chauffant la dinitronaphtaline avec une solution aqueuse de sulfure de sodium.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Principaux colorants sulfurés (1)

NOM DU COLORANT	N° DU BREVET	PRÉPARATION
Noir Vidal (Poirrier à Saint-Denis)	DRP. 82748, 84632, 85330, 88392, 91719, 94501,	Fusion du para amidophénol et des paradiamines avec les polysulfures alcalins
Noir solide (B. A. S. F.)	DRP. 139099	Traitement de la dinitronaphtaline par les sulfures alcalins en sol. aqueuse.
Noir immédiat V. (Cassella).....	DRP. 103861	Fusion de l'oxydinitrodiphénylamine avec les polysulfures alcalins.
Noir au soufre T. (A. G. F. A).....	DRP. 127835	Traitement du dinitrophénol par une solution aqueuse de polysulfures.
Noir Auronal (*Weiler-ler-Meer*).....	DRP. 144119	Traitement de la para amidodinitrodiphénylamine par les sulfures en présence de glycérine.
Bleu immédiat C. Cassella).....	DRP. 103861, 104283	Traitement de l'oxydinitrodiphénylamine par les polysulfures à basse température.
Bleu direct pyrogène, *Bleu pyrogène R.* (Soc. pour l'industrie chimique. Bâle.....	DRP. 132424	Traitement de l'oxydinitrodiphénylamine par les polysulfures en milieu alcoolique.
Bleu pur immédiat (C.).	DRP. 134947	Sulfuration de la para diméthylamidooxydiphénylamine.
Jaune pyrogène M. *Pyrogène olive* (Soc. Ind. chim. Bâle).	DRP. 135335	Fusion des combinaisons oxybenzylidéniques avec les polysulfures.
Jaune Eclipse (Geigy).	DRP. 138839	Fusion de la diformylmétatoluylènediamine seule ou mélangée à la benzidine avec le soufre à 240°.

(1) D'après Nietzki. *Chemie der Organischen Farbstoffe*, 5e éd.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

NOM DU COLORANT	N° DU BREVET	PRÉPARATION
Jaune immédiat (C.)..	DRP. 139430	Fusion de métatoluylènediamine avec le soufre à 190°
Orangé immédiat (C.).	DRP. 152595	Fusion de la métatoluylènediamine avec le soufre à 250°.
Cachou de Laval.....		Fusion de substances organiques (sciure de bois, son, etc.) avec les polysulfures alcalins.
Brun Pyrogène.....		
Brun noir Katigène....		
Brun Kryogène.....		
Brun Thional		
Brun Sulfanile.....		
Verde Italien.....	DRP. 70ao P. 77	Fusion du para amidophénol et de ses dérivés substitués avec des polysulfures en présence de sels de cuivre.
Verts Pyrogène (Soc. pour l'ind. chimique.	DRP. 148024	
Bordeaux immédiat (C.)		Fusion des azines avec le soufre et les sulfures alcalins.
Marron immédiat (C.).	DRP. 126175	

XV. — NOIR D'ANILINE

Le noir d'aniline est un colorant insoluble qui se forme quand on traite l'aniline par les oxydants acides. Sa formation a été signalée dès 1834, par Runge. Le noir d'aniline a été rarement utilisé en substance dans l'impression du coton ; on le prépare toujours directement sur la fibre par des procédés de teinture ou d'impression un peu particuliers.

La première application du noir d'aniline à la teinture a été faite en Angleterre par Calvert, Clift et Lowe en 1862. Le tissu était manipulé dans une solution contenant du chlorhydrate d'aniline, du chlorate de potasse et un sel de fer ; il prenait une teinte verte, qui était transformée en noir par un passage subséquent en bichromate étendu et légèrement

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

chauffé. L'année suivante (1863), Lightfoot perfectionna la méthode en observant que la présence de traces d'un sel de cuivre active considérablement la formation du noir, le sel de cuivre agissant comme véhicule catalytique de l'oxygène. Il en résulte que le noir se développe alors à très basse température (40-50°), sous l'influence de l'air humide. La méthode de Lightfoot est encore utilisée actuellement pour produire le *noir d'oxydation*. Elle a cependant reçu d'importants perfectionnements. Ainsi, la présence de sels de cuivre solubles a l'inconvénient d'attaquer les rouleaux en acier des machines employées dans la teinture ou l'impression. Lauth (1864) (1) surmonta la difficulté en ajoutant au mélange pour noir un sel de cuivre insoluble tel que le sulfure, qui s'oxyde pendant l'étendange à l'air humide et devient alors soluble. En 1876, Guyard et Witz découvrirent que les sels de vanadium exercent une action activante beaucoup plus énergique que celle des sels de cuivre ; ainsi, 1 partie de vanadium est suffisante pour provoquer l'oxydation de 270 000 parties de sel d'aniline mélangé de chlorate de potassium. Pour diminuer l'affaiblissement de la fibre de coton qui se produit toujours dans la teinture en noir d'aniline (20 0/0 dans les cas les plus favorables) on a remplacé les sels de cuivre ou de vanadium par les ferrocyanures qui neutralisent en même temps l'acidité du sel d'aniline. Les noirs au ferrocyanure introduits en 1864, par Cordillot, Schlumberger, Brandt, Prudhomme, etc., s'obtiennent en foulardant le tissu dans un mélange

(1) Lauth 2. *Moniteur Scientif.* (1865).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de sel d'aniline, de ferrocyanure de potassium et de chlorate de sodium, séchant, puis soumettant à l'action de la vapeur à température élevée. On appelle souvent ces noirs au ferrocyanure, *noirs vapeurs*.

En résumé, on peut distinguer trois méthodes d'application des noirs d'aniline.

1° *Noir en un seul bain.* — Cette méthode est utilisée pour teindre les écheveaux. On donne souvent d'abord un fond de noir au soufre sur lequel on produit ensuite une teinture en noir d'aniline. Pour cela, on plonge le coton dans une solution renfermant du sel d'aniline et du bichromate de potassium ; on manœuvre à froid ou bien on chauffe lentement jusqu'à ébullition. La matière colorante se forme dans le bain mais une partie reste adhérente à la fibre ; si le noir a été obtenu à froid il faut achever par un vaporisage.

2° *Noir d'oxydation.* — Il est très employé pour la teinture en pièces. On estime qu'en Angleterre seule on teint de 40 à 50.000 pièces par *semaine*. La méthode consiste à foularder le tissu dans une solution renfermant de sel d'aniline rendu basique par l'addition d'un peu d'aniline, du chlorate de soude et du sulfate de cuivre ou du sulfure de cuivre. Le tissu exprimé est séché sur des cylindres chauffés, puis passe dans une chambre dite *d'oxydation* où l'air est chauffé à 40-50° et maintenu à un degré d'humidité convenable par de la vapeur. Au sortir de cette chambre, le tissu a pris une teinte vert foncé (émeraldine) ; on achève l'oxydation par un passage en bichromate tiède qui transforme l'émeraldine en noir.

A.-G. Green a trouvé qu'on peut remplacer l'oxydation au chlorate par l'oxydation à l'air seul, en

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ayant soin d'ajouter au mélange de sel d'aniline et de sel de cuivre, une trace de paraphénylènediamine ou de paraamidophénol (1) qui jouent le rôle de catalyseur.

Ce procédé peut être appelé à un certain avenir car il ne détériore pas la fibre.

3° *Noirs vapeurs.* — Ils sont utilisés pour la teinture en pièces et surtout pour produire l'article *réservé* par impression. On foularde dans un bain contenant le sel d'aniline, le chlorate de soude et le ferrocyanure de potassium. On exprime, on sèche et on vaporise pendant quelques minutes (2 ou 3 minutes) à 90° ; le noir est presque complètement formé, il suffit d'un léger passage en chromate pour terminer l'oxydation. Si, avant le vaporisage, on a imprimé une substance alcaline, le noir ne se développe pas aux endroits qui ont reçu l'impression et on aura des *réserves* blanches.

Constitution du Noir d'Aniline

On distingue trois stades dans l'oxydation de l'aniline, d'abord il se forme un colorant vert, l'*émeraldine* qui se transforme d'abord en noir verdissable à la longue ou *nigraniline* et qu'une oxydation plus complète change en *noir inverdissable*.

Malgré un nombre de travaux considérable la constitution et même la composition du noir sont restées longtemps indéterminées ; les travaux de Caro et ceux

(1) E. P., 16189 de 1907.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

plus récents de Willstatter et Moore et de Green ont jeté quelque lumière sur cette question (1).

D'après Kayser la composition du noir répond à $C^{12}H^{10}N^2$, d'après Nietzki elle serait $C^{18}H^{15}N^3$, d'après Goppelsrœder $C^{24}H^{20}N^4$, de nouvelles analyses de Niezki l'ont conduit à admettre $C^{30}H^{25}N^5$, enfin Willstaetter et Moore admettent comme formule minimum $C^{48}H^{36}N^8$.

Caro a montré qu'en oxydant l'aniline par le permanganate de potassium en solution aqueuse et à froid on obtient une solution jaune d'où l'éther extrait une substance jaune amorphe qui donne de l'émeraldine au contact des acides. Cette substance jaune a été isolée à l'état cristallisé par Willstaetter et Moore qui en ont établi la constitution : c'est de la *phénylquinonediimide :*

$$C^6H^5 - N = C^6H^4 = NH.$$

Mise en contact avec les acides, elle se transforme intégralement en émeraldine dont la base a été obtenue cristallisée et dont le poids moléculaire correspond à $C^{24}H^{20}N^4$, c'est donc un polymère du corps jaune primitif. Cette base oxydée en milieu benzénique fournit un composé $C^{24}H^{18}N^4$ rouge qui, par polymérisation donne finalement du noir d'aniline inverdissable.

L'émeraldine étant formée par condensation de la

(1) Willstaetter 3 et Moore. *Berichte* (1907). Willstaetter 4 et Dorogi. *Berichte* (1909). Voir aussi A. G. Green 9. *Journ. of. soc. Dycrs et Colorists.* 1909, p. 189. et Nover *Berichte* (1907).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

phénylquinonediimide, sa constitution peut être exprimée de plusieurs manières : la plus probable est la suivante dans laquelle les liaisons s'établissent en para.

$$C^6H^5 — N = C^6H^4 = N — C^6H^4 — NH — C^6H^4 — NH^2$$

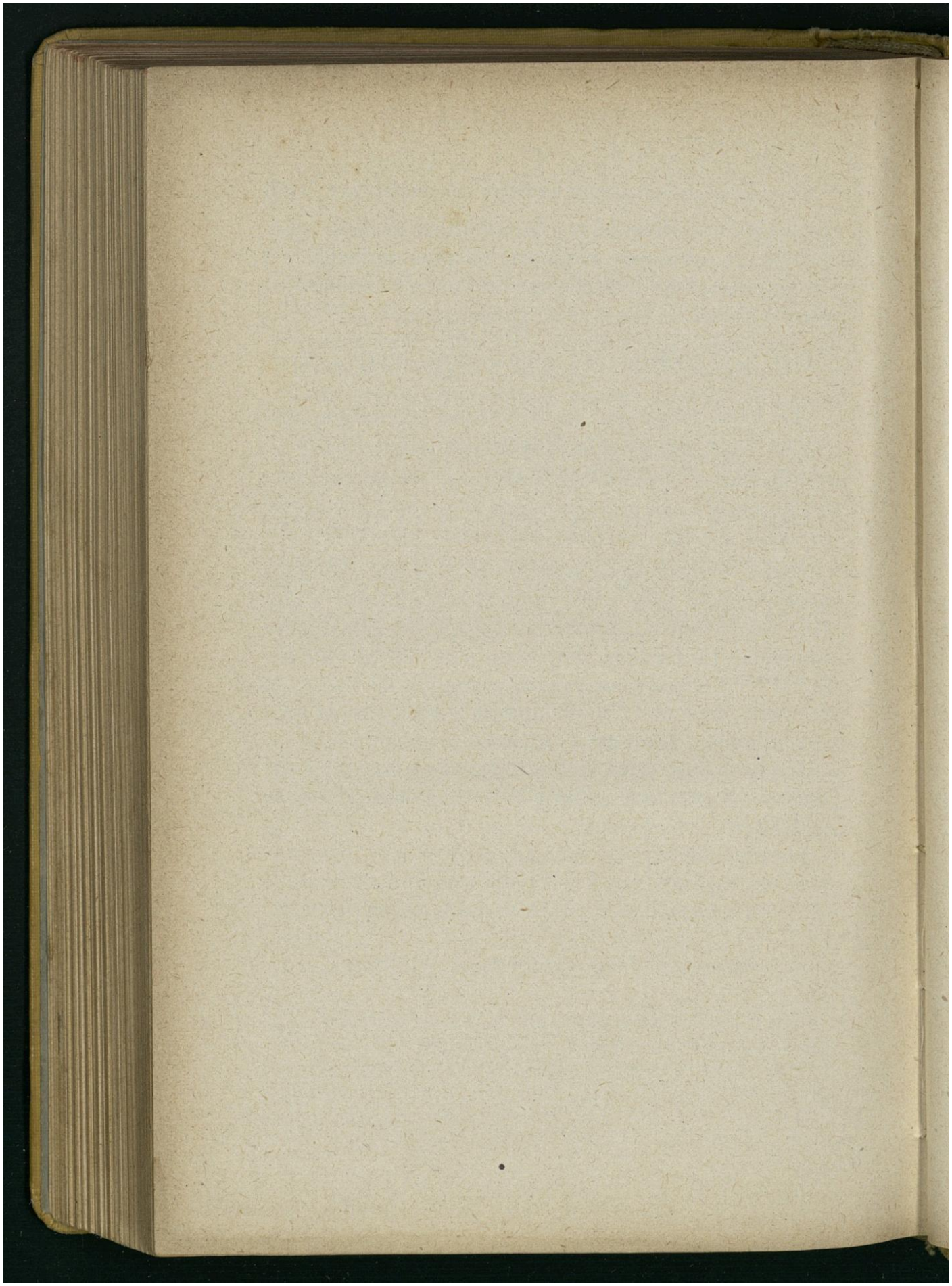
La base rouge qui en dérive par oxydation renferme deux atomes d'hydrogène en moins sa constitution peut être représentée par :

$$C^6H^5 — N = C^6H^4 = N — C^6H^4 — N = C^6H^4 = NH$$

Enfin, cette base se polymérise déjà par chauffage avec l'eau en tube scellé pour donner du noir d'aniline appelé *noir de polymérisation* qui est une poudre amorphe. La formule doit donc être représentée par $(C^{24}H^{18}N^4)^x$ et pour une valeur minimum de $x = 2$, la formule devient $C^{48}H^{36}N^8$ qui est la plus simple qu'il est possible d'admettre pour le noir d'aniline.

On peut cependant se demander si ce noir de polymérisation est bien identique avec le noir d'aniline industriel.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

OUVRAGES A CONSULTER

H. Bucherer. *Die Teerfarbstoffe*. Leipzig, 1904 ; Göschen'sche Verlagshandlung.

H. Caro. *Ueber die Entwicklung der Teerfarbenindustrie*. Berlin, 1893; Friedlaender, éditeur.

Fabre et Guyot. *La chimie des matières colorantes organiques*. Paris, 1901; Carré, Naud et Cie, éditeurs.

Friedlaender P. *Die Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige*, 8 vol. Berlin (1877-1911); Julius Springer, éditeur. Berlin.

Georgievics. *Lehrbuch der Chemischen Technologie der Gespinnstfasern*. 1re partie : *die Farbstoffe*. Vienne, 1908; Deuticke, éditeur.

Haller A. *Rapport sur l'Exposition universelle* 1900, classe 87. Paris, 1901, Impr. nationale.

Harmsen W. *Die Fabrikation der Teerfarbstoffe*. Berlin, 1889; Fischer, éditeur.

Heumann. *Die Anilin Farben*. Braunschweig Vieweg, éditeurs.

Jaubert G.-F. *Historique de l'industrie suisse des matières colorantes artificielles*. Genève, 1896 ; George et Cie, éditeurs.

Lefèvre L. *Les matières colorantes*, 2 vol. Paris, 1897 ; Masson, éditeurs.

Lehne. *Tabellarische Uebersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe*. Berlin, 1893; Springer, éditeur.

Möhlau. *Organische Farbstoffe*. Dresde, 1890; J. Bloem, éditeur.

Möhlau et Bucherer. *Farbenchemisches Praktikum*. Leipzig (1908).

Nietzki R. *Chemie der organischen Farbstoffe*, 5e édition. Berlin, 1906; Springer, éditeur.

Noelting, Lehne et Piequet. — *Le noir d'aniline*, Paris, 1908 ; Bureaux de la Revue générale des matières colorantes ».

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

REVERDIN et NŒLTING. *Sur la constitution des dérivés de la naphtaline.* Mulhouse, Bader, éditeur, 1888.

SEYEWETZ ET SISLEY. *La chimie des matières colorantes.* Paris, Masson, éditeur.

SCHULTZ G. *Die chemie des Steinkohlenteers.* 2 vols. Braunschweig, 1900; Vieweg et Sohn, éditeurs.

SCHULTZ et JULIUS. *Tabellarische Uebersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe.* Berlin, 1900; Gaertner, éditeur.

TÆUBER et NORMANN. *Die derivate des Naphtalins* Berlin, 1896; Gaertner, éditeur.

WAGNER, FISCHER et GAUTHIER. *Chimie Industrielle* Paris, 1903; Masson. éditeur.

WAHL A. Progrès réalisés dans l'industrie des Matières colorantes: *Moniteur Scientif. 1902, 1903, 1904, 1907.*

WALTER J. *Aus der Praxis der Anilin fabrikation.* Hanovre, 1903; Jaenecke, éditeur.

WÜRTZ A. *Dictionnaire de chimie pure et appliquée,* 14 vols. Paris; Hachette, éditeurs.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ABRÉVIATIONS USITÉES DANS CET OUVRAGE

Berichte. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin (t. I, 1868).

Bull. soc. chim. Bulletin de la Société chimique de France, 4 séries. Paris; Masson, éditeur (t. I et II, 1864).

Bull. soc. ind. Mulhouse. Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. V. Bader, éditeur, Mulhouse.

B. F. Brevet français.

Chemiker Zeitung. Du Dr Victinghof à Cöten (Anhalt).

Chem. Ind. Chemische Industrie de Witt. Berlin.

Chem. Soc. Transactions of the Chemical Society. London (t. I, 1848).

C. R. Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. Paris, Gauthier-Villars, éditeur.

D. R. P. Deutsches Reichs Patent). Brevet allemand.

Dingler. Dingler's polytechnisches Journal. Augsbourg.

E. P. (Englisch patent). Brevet anglais.

F. Friedlaender. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation.

Journ. f. prakt. ch. Journal für praktische Chemie (t. I, 1834).

Journ. soc. chem. Ind. Journal of the Society of chemical industry. Vacher et Sons, éditeurs. London S. W.

Journ. Soc. Dyers and Col. Journal of the Society of Dyers and Colourists (Bradford).

Liebig's Ann. Liebig's Annalen der Chemie (Leipzig) (t. I, 1832).

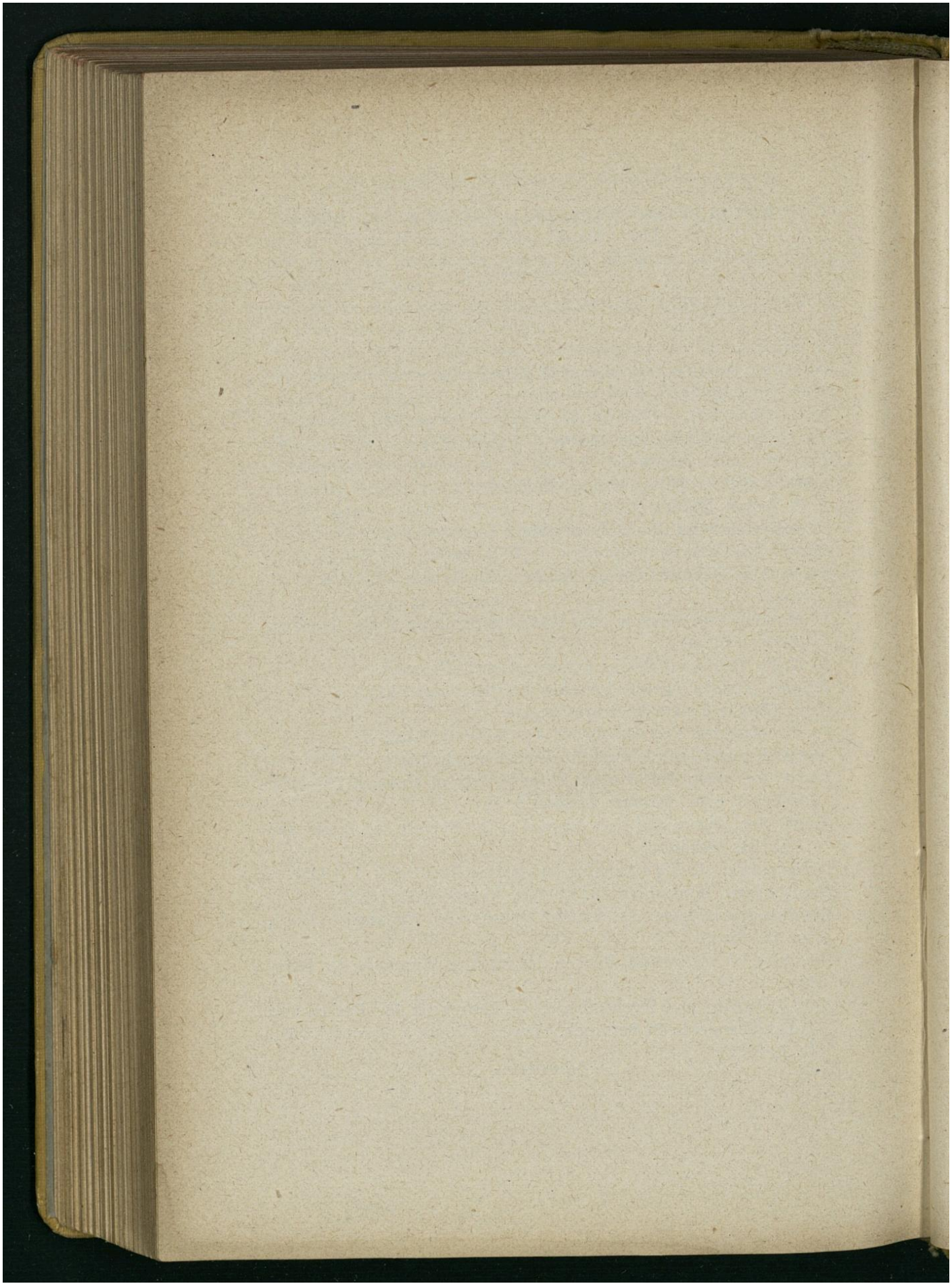
Mon. f. chem. Monatshefte für Chemie. Vienne (t. I, 1880).

Moniteur scientifique. du docteur Quesneville, 53e année. Paris, rue de Buci.

Rec. trav. ch. Pays-Bas. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Zeit. f. Farben und Textilchemie. — Zeitschrift für Farben und Textil. Chemie du Dr Buntrock. Vieweg, éditeur à Braunschweig. (t. I, 1892).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

ANSCHÜTZ 1. et HEÜSLER. *Berichte*, t. XIX, p. 2161 (1886).
— 2. *Liebig's Ann.*, t. CCXCIV, p. 219 (1897).
— 3. et SCHULTZ. *Berichte*, t. XXII, p. 581 (1889).
BAEYER 1. et VILLIGER. *Berichte*, t. XXXVII, pp. 597 et 2848. (1904).
— (1904) et VILLIGER 2. *Berichte*, t. XXXVII, p. 2870 (1904).
— 2. VILLIGER et HALLENSLEBEN. *Berichte*, t. XXXVI, p 2791.
— 3. *Liebig's Ann.*, CLXXXIII, p. 1 (1876).
— 4. et KNOPP. *Liebig's Ann.*, t. CXL, p. 295 (1868).
— 5. et EMMERLING. *Berichte*, t. II, p. 680 (1869).
— 6. et CARO. *Berichte*, t. X, p. 692 et 1262 (1877).
— 7. *Berichte*, t. XII, p. 456 (1879).
— 8. *Berichte*, t. XV, p. 50 (1882).
— 9. *Berichte*, t. XIV, p. 1741 (1881).
— 10. *Berichte*, t. XVI, p. 2197 (1883).
— 11. et COMMSTOCK. *Berichte*, t. XVI, p. 1704 (1883).
— 12. et DREWSEN. *Berichte*, t. XV, p. 2856 (1882).
— 13. et DREWSEN. *Berichte*, t. XVI, p. 2205 (1883).
BAGARD (voir WAHL).
BALLY. *Berichte*, t. XXXVIII, p. 194 (1905)
BARBIER et SISLEY. *Bull. soc. chim.*, t. XXXIII, p. 995, 1190, 1232 (1905), t. XXXV, p, 1282 (1906).
BAUMANN et TIEMANN. *Berichte*, t. XII, p. 1192 et t. XIII, p. 415 (1879 et 1880).
BENDER. *Berichte*, t. XXIX, 3234 (1886) (voir SCHULTZ).
BERNTHSEN 1. *Chem. Zeitg.*, 1892, p. 1956.
— 2. *Liebig's Ann.*, t. CCXXX, p. 73 (1885), et t. CCLI, p. 1. (1889).
BEZDZICK (Voir FRIEDLAENDER).
BIEHRINGER. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LIV, p. 217 (1896).
BINDSCHEDLER. *Berichte*, t. XVI, p. 865 (1883).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Bohn 1. *Berichte*, t. XXIII, p. 3739 (1890).
— 2. *Berichte*, t. XLIII, p. 892 (1910).
Bouveault et Wahl. *Bull. soc. chim.*, t. XXXI, p. 847 (1904).
Bistrzycki et Herbst. *Berichte*, t. XXXVI, p. 2333 (1903).
Caro. *Berichte*, t. XI, p. 1705 (1878).
— (voir Baeyer ainsi que Schunck).
Claisen et Schadwell. *Berichte*, t. XII, p. 356 (1879).
Claus et Voltz. *Berichte*, t. XVIII, p. 3155 (1885).
Clève 1. *Berichte*, t. XIX, p. 2179 (1886).
— 2. *Ibid.*, t. XX, p. 74 (1887).
Commstock (voir Baeyer).
Darmstaetter et Wighelhaus. *Liebig's Ann.*, t. CLII, p. 299 (1869).
Davies (voir Green).
Drewsen (voir Baeyer).
Doebner 1. *Berichte*, t. XV, p. 234 (1882).
— 2. *Ibid.*, t. XI, p. 1236, 2274. (1878).
— 3. *Ibid.*, t. XII, p. 1462; t. XIII, p. 610 (1879 et 1880).
Ebert et Mertz. *Berichte*, t. IX, p. 609 (1876).
Emmerling (Voir Baeyer).
Erdmann 1. *Liebig's Ann.*, t. CCLXXV, p. 193 (1893).
— 2. *Ibid.*, t. CCXCIV, p. 376 (1897).
Fischer O. 1. et Hepp. *Berichte*, t. XXVI, p. 2233 (1893) et t. XXVIII, p. 2281 (1895).
— 2. E. et O. *Berichte*, t. X, p. 1625; t. XI, p. 950; t. XII, p. 791, 796, 2348 (1877, 1878 et 1879).
— 3. et Fischer E., *Liebig's Ann.*, t. CXCIV, p. 242. (1878).
— 4. *Berichte*, t. XI, p. 2098 (1878) et t. XVI, p. 2909 (1883),
— 5. et Koerner. *Berichte*, t. XVII, p. 203 (1884).
Friedlaender 1 et Taussig. *Berichte*, t. XXX, p. 1456 (1897).
— 2. *Mon. f. chem.*, t. XXIX, p. 639 (1898).
— 3. et Schick. *Zeitschr. f. Farben. et Textil. ch.*, t. II, p. 429, t. III, p. 218 (1902 et 1903).
— 4. et Schwenk. *Berichte*, t. XLIII, p. 1971 (1910).
— 5. *Berichte*, t. XLI, p. 227, 772 (1908) et *Mon. f. chem.*, t. XXIX, p. 359 (1898).
— 6. Bezdzik et Koeniger. *Berichte*, t. XLI, p. 227 (1908).
Friswell. *Journ. Soc. chem. Ind.*, (1908), p. 258.
Fritzsch. *Berichte*, t. XXIX, p. 2291 (1896).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

GATTERMANN 1. et SCHMIDT. *Journ. f. prakt. ch.*, t. XLIII, p. 237, 246 (1891), t. XLIV, p. 103 (1892).
— 2. *Berichte*, t. XXII, p. 424 et 1064. (1889).
GEORGIEVICS. *Mon. f. chem.*, t. XXXII, p. 347 (1911).
GNEHM et KAUFFLER. *Berichte*, t. XXXVII, p. 2617 et 3032 (1904).
GOLDSCHMIDT et LOEW-BERR. *Berichte*, t. XXXVIII, p. 1098 (1905).
GRAEBE 1. *Berichte*, t. XX, p. 3260, (1887).
— 2. et LIEBERMANN. *Berichte*, t. I, p. 49, (1868).
— 3. et PHILIPPS. *Liebig's Ann.*, t. CCLXXVI, p. 21, (1893).
— 4. *Berichte*, t. XI, pp. 522, 1646, (1878), t. XII, p. 1416, (1879), et t. XV, p. 1783, (1882).
GRANDMOUGIN. *Berichte*, t. XXXIX, pp. 2494, 3561, 3929. (1906).
GREEN 1. *Berichte*, t. XXII, p. 721, (1889).
— 2. et WAHL. *Berichte*, t. XXX, p. 3101; t. XXXI, p. 1078, (1897 et 1898).
— 3. MADSEN et SCHOFIELD. *Chem. Soc.*, t. LXXXV, pp. 1424, 1432, (1904).
— 4. DAVIES et HORSFALL, t. XCI, p. 2076, (1907).
— 5. BADDILEY. *Chem. Soc.*, t. XCIII, p. 1721, (1908).
— 6. et KING. *Berichte*, t. XXXIX, p. 2365; t. XL, p. 3724. (1906-1907).
— 7. *Berichte*, t. XXII, pp. 331 et 969, (1889).
— 8. et LAWSON. *Chem. Soc.*, t. LV, p. 230, (1889).
— 9. *Journ. of soc. of Dyers et color.*, 1909, p. 189.
GUYOT. *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 937, (1907).
— (Voir HALLER).
HALLER 1. et MICHEL. *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 390, (1896).
— 2. et GUYOT. *C. R.*, t. CXVI, p. 479, (1893), *C. R.*, t. CXX, p. 297, (1895).
HANTZSCH 1. *Berichte*, t. XXXIX, pp. 1084, 3072, (1906).
— 2. et OSTWALD. *Berichte*, t. XXXIII, pp. 278 et 753, (1900).
HEPP (voir FISCHER).
HERBST (voir BISTRZYCKI).
HEUMANN 1. et REY. *Berichte*, t. XXII, p. 3001, (1889).
— 2. *Berichte*, t. XXIII, p. 3044, p. 3431, (1890).
— 3. *Berichte*, t. XXVI, p. 225, (1893).
HEUSLER (voir ANSCHÜTZ).
HOFMANN. A. W. (Voir MUSPRATT).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

HOOGEWERFF et TERMEULEN. Rec. trav. ch. P. B., t. XIX, p. 106, (1900),
HORSFALL (voir GREEN).
ILJINSKY. *Berichte*, t. XXVI, p. 4164, (1903).
JACOBSON. *Berichte*, t. XXII, p. 331, (1889).
JAUBERT G.-F. *Histoire de l'Industrie suisse des matières colorantes*. Genève, 1896. George et Cie, éditeurs, p. 32.
KALB. *Berichte*, t. XLII, p. 3642, (1909).
KAUFFLER (voir GNEHM).
KEHRMANN 1. *Berichte*, t. XX, p. 2844, (1887).
— 2. *Liebig's Ann.*, t. CCCXXII, p. 1, et t. CCCLXXII, p. 287, (1902 et 1910).
KÉKULÉ. *Berichte*, t. II, p. 330, (1869).
KHOTINSKY (voir PICTET).
KING (voir GREEN).
KNOP (voir BAEYER).
KNECHT et HIBBERT. *Berichte*, t. XXXVIII, p. 3318, (1905).
KOCH. *Berichte*, t. XII, p. 592, (1879).
KOECHLIN. *Bull. Soc. Mulhouse*, p. 532, (1882).
KOENIGER (voir FRIEDLAENDER).
KŒRNER (voir FISCHER).
LAUTH 1. *C. R.*, t. LXXXII, p. 1441. *Bull. soc. chim.*, 1876, p. 422.
— 2. *Mon. Scient.*, p. 58, (1865).
LIEBERMANN et PLEUS. *Berichte*, t. XXXVII, p. 646, (1904).
LIEBMANN. *Mon. Scient.*, 1885, p, 1043.
LIMPRICHT et FITZE. *Liebig's Ann.*, t. CCLXIII, p. 236, (1891).
MARQUIS. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 276, (1903).
MADSEN (voir GREEN).
MARCHLEWSKI. *Journ. soc. chem. Ind.* 1898, p. 430.
MARSCHALK. et NICOLAJEWSKI. *Berichte*, t. XLIII, pp. 641 et 1701, (1910).
MARX (voir MEYER).
MELDOLA. *Berichte*, t. XII, p. 2065, (1879).
MEYER R. et MARX. *Berichte*, t. XL, p. 3603 et t. XLI, p. 2446, (1907 et 1908).
MEYER K. et HANTZSCH. *Ibid.*, t. XL, p. 3484, (1907).
MICHLER 1. *Berichte*, t. IX, p. 715, (1876).
— 2. et DUPERTUIS. *Ibid.*, t. IX, p. 1900, (1876).
MONNET. *Bull. Soc. chim.*, 1892, p. 523.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Muller (voir Nathanson).
Mulhauser. *Dingler*, t. CCLXVI, pp, 455, 503, 547, (1887).
Münch. *Zeitschr. Angew. Chem.*, t. XXI, p. 2059, (1908).
Muspratt et Hoffmann. *Liebig's Ann.*, t. LVII, p, 215, (1846).
Naef (voir Ullmann).
Nathanson et Muller. *Berichte*, t. XXII, p. 1891, (1889).
Nencki 1. *Berichte*, t. VIII, p. 727 et 299, (1875).
— 2. *Ibid.*, t. VII, p. 1593, (1874).
Neville-Winther. *Berichte*, t. XIII, p. 1949, (1880).
Nietzki 1. *Berichte*, t. XIII, p. 1838, (1880).
— 2. et Schröter. *Ibid.*, t. XXVIII, p. 44, (1895).
— 3. *Berichte*, t. XVI, p. 464, (1883).
— 4. et Bossi. *Ibid.*, t. XXV, p. 3002, (1892).
— 5. et Otto. *Berichte*, t. XXI, p. 1736, (1888).
— 6. *Chemie der organischen Farbstoffe*, 5e éd., p. 345.
Noelting 1. (et Reverdin). Constitution de la naphtaline.
— 2. et Colin. *Berichte*, t. XVII, p. 262, (1884).
— 3. et Gerlinger. *Berichte*, t. XXXIX, p. 2041, (1906.)
— 4. *Monit. scientif.*, p. 540, (1911).
— 5. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 835, (1902).
Nover. *Berichte*, t. XL, p. 288, (1907).
Obermiller. *Berichte*, t. XL, p. 3632 et t. XLI, p. 696, (1907 et 1908).
Orton. *Chem. Soc.*, t. LXXXI, p. 806. (1902).
Perkin. *Monit. scientif.*, p. 498, (1897).
Philipps (voir Graebe).
Pictet et Khotinsky. *Berichte*, t. XL, p. 1163, (1907).
Piria. *Liebig's Ann.*, t. LXXVIII, p. 34, (1851).
Prats. *Chem. Zeitg.*, t. XXXIV, p. 264, (1910).
Prudhomme. *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, t. XXVIII, p. 62, (1877).
Rey (voir Heumann).
Risper. *Chemiker Zeitung*, t. XXXIV, pp. 261, 279, 286, 349, 107, (1910).
Rosenstiehl 1, et Gerber. *Ann. chim. et phys.*, (5), t. VIII, p. 176, (1876).
— 2. *C. R.*, t. LXXXII, p. 1455 ; t. LXXXIII, p. 73, (1876).
Sachs. *Berichte*, t. XXXIX, p. 3006, (1906).
Sandmeyer. *Mon. scientif.*, 1896, p. 800.
Schadwel (voir Claisen).

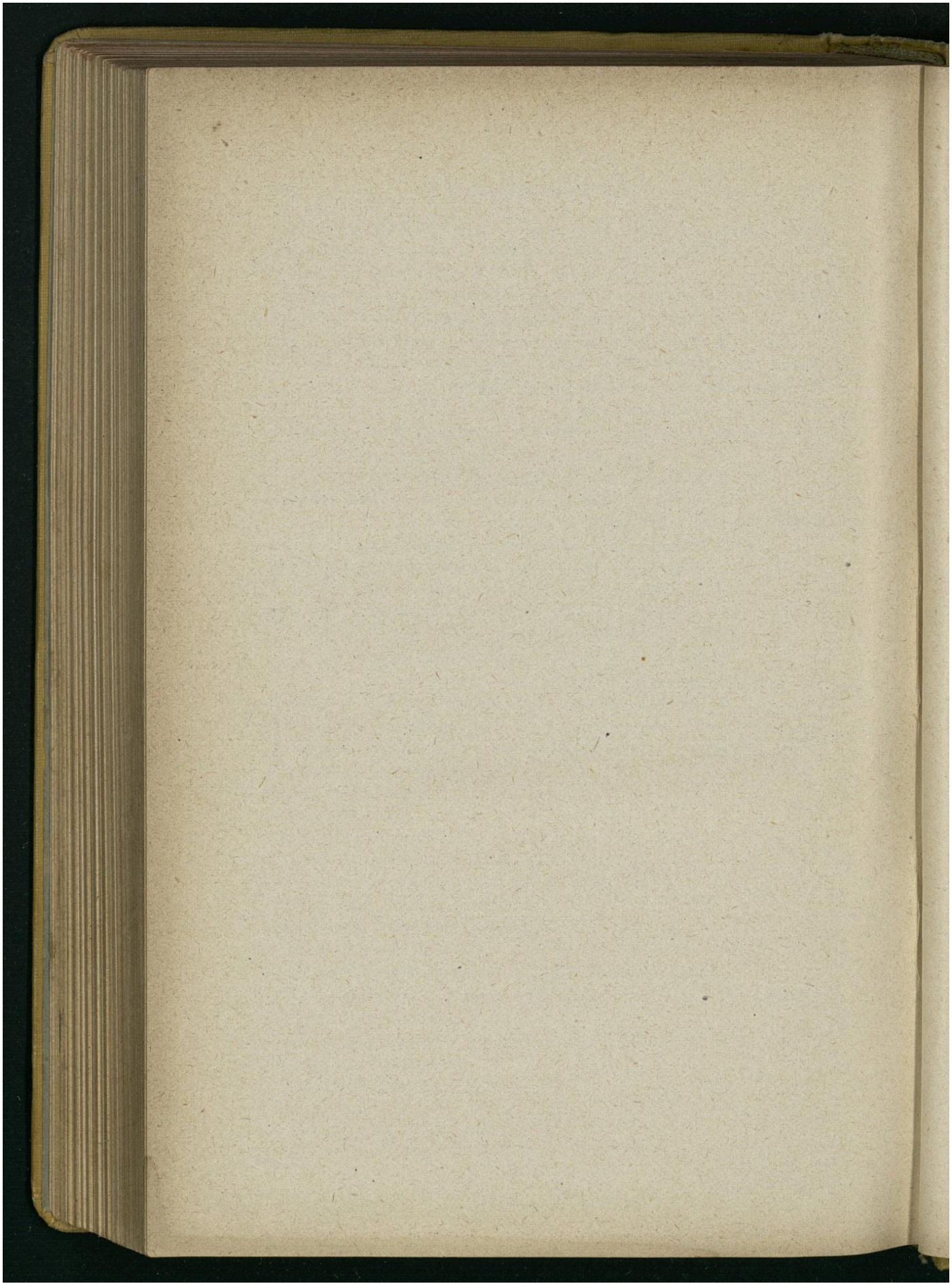
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Schaeffer. *J. prakt. ch.*, t. CVI, p. 449, (1869).
Scharwin et Kaljanow, *Berichte*, t. XLI, p. 2058 (1908).
Schmidt 1. *Berichte*, t. XXXVII, p. 66, (1904).
— 2. *Ibid.*, t. XXXVIII, p. 3201, (1905).
Schofield (voir Green).
Scholl 1. *Berichte*, t. XXXVI, p. 3410, 3710, (1903).
— 2. *Berichte*, t. XXXVI, p. 3427, (1903).
— 3. Berblinger et Mansfeld, *Ibid.*, t. XL, pp. 320, 326, (1907).
— 4. Steinkopf et Kabacznick, *Ibid.*, t. XL, p. 390, (1907).
— 5. et Berblinger, *Berichte*, t. XL, p. 395, (1907).
— 6. et Steigmuller. *Ibid.*, t. XL, p. 924, (1907).
— 7. *Berichte*, t. XL, p. 933 ; t. XLI, p. 2320, (1908).
— 8. et Mansfeld, *Berichte*, t. XLIII, 1748 (1910).
Schröter (voir Nietzki).
Schultz 1. Die chemie des steinkohlenteers, t. I, p. 186.
— 2. *Berichte*, t. XVII, p. 461, (1884).
— 3. *Berichte*, t. XXX, p. 2203, 2899, (1897).
4. et Bender. *Ibid.*, t. XIX, p. 3234, (1886).
— 5. Die chemie des steinkohlenteers, 3e éd., t. II, p. 165.
Schunck et Römer, *Berichte*, t. XII, p. 581, (1879).
Schick (voir Friedlander).
Schwalbe. *Zeitschr. f. Farben und Textil Ind.*, t. III, p. 462, (1904).
Schwenk (voir Friedlaender).
Sisley (voir Barbier).
Sommaragu. *Liebig's ann.*, t. CXCV, p. 312, (1879).
Stock. *Journ. prakt. Ch.*, t. XLVII, p. 401, (1893).
Taüber. 1. *Berichte*, t. XXX, p. 2121, (1897).
— 2. *Ibid.*, t. XXXIII, p. 2116, (1900).
Taussig (voir Friedlaender).
Ter Meulen (voir Hougewerff).
Tiemann (voir Baumann).
Ullmann et Naef. *Berichte*, t. XXXIII, p. 2470, (1900).
Vaubel. *Zeitschr. f. Farben und Textil. ch.*. t. I, p. 39, (1902).
Villiger (voir Baeyer).
Vorlaender. *Berichte*, t. XXXV, p. 1701, (1902).
Wahl (voir Bouveault).
— (voir Green).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

WAHL et BAGARD 1. *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 1041, (1909).
— 2. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 1090; t. IX, p. 56, (1910 et 1911).
WALTER J. *Chem. Zeitg.*, 1910, pp. 641, 667, 681, 690, 701.
— 1. *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1887, p. 99.
— 2. *Ibid.*, 1895, p. 82.
WEBER. *Berichte*, t. XIV, p. 2206, (1882).
WEINBERG, *Berichte*, t. XX, p. 2911, (1887).
WICHELHAUS (voir DARMSTAETTER).
WILLSTAETTER 1, *Berichte*, t. XXXVII, p. 1494 et 4605, (1904).
— 2. et PICCARD. *Berichte*, t. XLI, p. 1458, (1908).
— 3. et MOORE. *Ibid.*, t. XL, p. 2665, (1907).
— 4. et DOROGI. *Ibid.*, t. XLII, pp. 2148 et 4118, (1909).
WITT. 1. *Berichte*, t. XXXIX, p. 3901, (1906).
— 2. *Chemische Industrie*, t. X, p. 216, (1887).
— 3. *Berichte*, t. IX, p. 522, (1876), et t. XXI, p. 325, (1888).
— 4. *Berichte*, t. XIX, p. 1719, (1886), et t. XXI, p. 3471, (1888).
— 5. *Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1882, p. 255.
— 6. *Berichte*, t. XIX, p. 441, (1886).
— 7. *Berichte*, t. XII, p. 923, (1879).
ZIEGLER et LOCHER. *Berichte*, t. XX, p. 834, (1887).
ZINCKE et SCHMIDT, *Liebig's Ann.*, t. CCLXXXVI, p. 27, (1895).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A

Acides sulfoniques, p. 27.
Acridines, p. 238.
Alcoylation, p. 85.
Alizarine, p. 246.
— astrol, p. 262.
— celestol, p, 263.
— cyanine, p. 259.
— irisol, p. 263.
— saphirol, p. 263.
Amidonaphtolsulfoniques (ac.), p. 82.
Amidophénols, p. 81.
Amines, p. 88.
Aniline, p. 69.
Anisol, p. 87.
Anisolines, p. 236.
Anthracène, p. 23.
Anthraflavone, p. 270.
Anthragallol, p. 257.
Anthraquinone, p. 243.
— sulfoniques (ac.), p. 252.
Anthrarufine, p. 256.
Aposafranine, p. 312.
Auramine, p. 170.
Aurantia, p. 112.
Aurine, p. 217.
Auxochromes, p. 97.
Azines, p. 304.
Azococcine, p. 137.
Azocorinthe, p. 159.
Azoéosine, p.713 .
Azoïques, p. 118.
Azoflavine, p. 132.
Azofuchsine, p. 144.
Azophénine, p. 317.
Azorubine, pp. 137, 139.
Azoxyque, p. 67.
Azthionium, p. 288.
Azuline, p. 217.

B

Benzanthrone, p. 273.
Benzaurine, p. 215.
Benzidine, p. 151.
Benzène sulfoniques (ac.), p. 34.
Benzine, p. 17.
Benzoflavine, p. 242.
Benzols, p. 21.
Benzoecarlates, p. 155.
Benzoolive, p. 159.
Benzopurpurine, p. 156.
Benzylaniline, p. 89.
Bleu acide, p. 185.
— alcalin, p. 212.
— algol, p. 268.
— d'alizarine, p. 264.
— d'aniline, p. 211.
— de Bâle, p. 315.
— d'anthracène, p. 260.
— Capri, p. 296.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Bleu Delphine, p. 303.
— diamine, p. 156.
— de diphénylamine, p. 210.
— gallamine, p. 303.
— galanile, p. 304.
— glacier, p. 187.
— immédiat, p. 363.
— de Lyon, p. 210.
— Meldola, p. 297.
— méthylène, p. 291.
— noir naphtol, p. 147.
— nouveau, p. 294.
— de nuit, p 214.
— Nil, p. 299.
— Patenté, p. 184.
— phényléne, p. 280.
— soluble, pp. 211, 212.
— toluylène, p. 282.
— Victoria, p. 213.
— vert d'alizarine, p. 265.
Bordeaux d'alizarine, p. 259.
— algol, p. 275.
— d'α naphtylamine, p. 137.
Brai, p. 15.
Bronze diamine, p. 157.
Brun d'anthracène, p. 257.
— Bismark, de Manchester, pp. 133, 150.
— de Résorcine, p. 145.
— Soudan, p. 137.

C

Cachou de Laval, p. 361.
Carbinols, p. 173.
Cétone de Michler, p. 168.
Céruléine, p. 233.
Chlorophénine, p. 360.
Chromogènes, p. 96.
Chromophores (groupements), p. 103.
Chromotropique (ac.), p. 83.
Chrysaniline, p. 242.
Chrysazine, p. 256.
Chrysoïdine, p. 133.
Ciba (colorants), p. 350.
Citronine A., pp. 112, 132.
Congocorinthe, p. 156.
Coralline, p. 217.
Crésols, p. 25.
Crocéine, p. 139.
Crocéique (ac.), p. 51.
Cumènes, p. 20.
Curcumine, p. 163.
Curcurphénine, p. 165.
Cyanamines, p. 300.
Cyananthrène, p. 274.
Cyanol, p. 185.
Cyanosine, p. 233.

D

Dehydroindigo, p. 323.
Dehydrothiotoluidine, p. 357.
Dianthine, p. 232.
Diamidocarbazol, p. 152,
Diamidofluorène, p. 152.
Diamidostilbène, p. 152.
Diamines (couleurs), p. 156.
Diaminogènes, p. 158.
Dianisidine, p. 151.
Diazotation, p. 121.
Dinitrobenzine, p. 57.
Diméthylaniline, p. 89.
Dimethyl paraphénylènediamine, p. 117.
Dinitronaphtaline, p. 61.
Dinitrosorésorcine, p. 115.
Dinitrotoluène, p. 60.
Dioxine, p. 116.
Dioxindol, p. 324.
Dioxybenzène, p. 44.
Dioxynaphtaline, p. 47.
Diphénétidine, p. 151.
Diphénylamine, p. 89.
Diphénylcarbinol, p. 167.
Disazoïques, p. 144.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

E

Ecarlate Algol, p. 276.
— de Biebrich, pp. 148, 149.
— diamine p. 156.
— thioindigo, p. 350.
Entérol, p. 26.
Eosines, p. 230.
Eriochlorine, p. 187.
Eriocyanine, p. 187.
Erioglaucine, p. 187.
Erythrine, p. 231.
Erythrosine, p. 232.
Ethylaniline, p. 88.
Ethylbenzylaniline, p. 91.
Eurhodines, p. 307.
Eurhodols, p. 308.

F

Flavanthrène, p. 271,
Flavaurine, p. 108.
Flavine diamant, p. 141.
Flavopurpurine, p. 257.
Fluorane, p. 227.
Fluorescéine, p. 228.
Fuchsia, p. 314.
Fuchsine (fabrication), p. 194.
— Constitution, p. 188.
— Nouvelle, p. 202.
Fuchsone, p. 214.
Fuchsonimine, p. 177.
Fusion alcaline, p. 41.

G

Gayacol, p. 87.
Gambine, p. 116.
Galléine, p. 233.
Gallocyanine, p. 302.
Giroflée, p. 314.
Goudron (traitement), p. 11.
Grenat soluble, p. 110.

H

Hélianthine, p. 132.
Héliotrope au tannin, p. 314.
Hydrazoïques, p. 67.
Hydroquinone, p. 104.
Hydrol de Michler, p. 169.
Huiles de goudron, p. 11.

I

Indamines, p. 278.
Indanthrène, p. 267.
Indican, p. 320.
Indigotine, p. 323.
Indirubine, p. 343.
Indogénides, p. 329.
Indol, p. 324.
Indophénols, p. 282.
Indophénosafranines, p. 314.
Indulines, p. 316.
Ingrain (couleurs), p. 358.
Isatine, p. 326.
Isoindigotine, p. 330.
Isoindogénides, p. 389.
Isopurpurine, p. 268.
Isonitrés, p. 113.
Isopurpurique (ac.), p. 110.

J

Jaune acridine (d'), p. 241.
— acide, pp. 112, 132.
— algol, p. 276.
— alizarine (d'), p. 141.
— aniline (d'), p. 131.
— Clayton, p. 360.
— Direct, pp. 164, 166.
— indien, p. 132.
— isatine (d'), p. 161.
— Martius (de), p. 111.
— métanile, p. 132.
— Mikado, p. 164.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Jaune naphtol (de), p. 112.
— résorcine (de), p. 131.
— stilbène, p. 165.

K

Kaisergelb, p. 113.

L

Laques, p. 99.
Leucobases, p. 181.
Leucodérivé, p. 97.

M

Mauvéine, p. 315.
Métanilique (ac.), p. 76.
Méthylanilines, p. 89.
Méthylène azur, p. 294.
Méthylorange, p. 132.
Monoéthylaniline, p. 88.
Monomethylaniline, p. 88.
Mordants, p. 99.
Muscarine, p. 298.

N

Naphtaline, p. 22.
Naphtalinesulfoniques (ac.), p. 36.
Naphtazarine, p. 248.
Naphtionique (ac.), p. 77.
Naphtols, p. 45.
Naphtolsulfonique (2. 7.), (ac.), p. 47.
— disulfoniques (ac.), p. 51.
Naphtylamines, p. 75.
Naphtylaminesulfoniques (ac.), p. 76.
Nigrosines, p. 317.
Nigraniline, p. 373.
Nitranilines, p. 84.
Nitration, p. 53.
Nitroalizarine, p. 255.
Nitrobenzine, p. 56.
Nitronaphtalines, p. 61.
Nitronaphtalinesulfoniques (ac.), p. 64.
Nitrophénols, p. 63.
Nitrotoluènes, p. 58.
Nitrosonaphtols, p. 116.
Nitrosorésorcine, p. 115.
Noir aniline (d'), p. 370.
— alizarine (d'), p. 142.
— anthracène (d'), p. 142.
— diamant, p. 142.
— Diaminogène, p. 149.
— jais, p. 149.
— immédiat, p. 363.
Noir naphtylamine, p. 149.
— Palatin auchrome, p. 142.
— Vidal, p. 361.

O

Orangé Acridine (d'), p. 242.
Orangé Algol, p. 275.
— Chicago, p. 165.
— Crocéine, p. 139.
Orangé II, III, G., IV, pp. 132, 139.
— d'or indanthrène, p. 273.
— Pyramine, p. 156.
— Victoria, p. 108.
Oxazines, p. 294.
Oxindol, p. 324.
Oxonium, p. 322.
Oxyanthraquinones, p. 244.
Oxyanthrarufine, p. 257.
Oxyazobenzène, p. 130.
Oxythionaphtène, p. 348.

P

Paraanthracène, p. 24.
Pararosaniline, p. 191.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Parafuchsine, pp. 199, 202.
Picrique (ac.), p. 100.
Picramique (ac.), p. 110.
Phénanthrène, p. 24.
Phénétol, p. 87.
Phénol, p. 25.
Phénolsulfoniques (ac.), p. 40.
Phénophtaléine, p. 217.
Phénosafranine, p. 311.
Phénylènediamines, p. 72.
Phénylglycocolle, p. 338.
Phloxine, p. 233.
Phtalimide, p. 340.
Phosphine, p. 243.
Polychromine, p. 165.
Polygénétiques (colorants), p. 100.
Ponceaux, p. 138.
— cristallisé, p. 138.
Pourpre de Hesse, p. 156.
Primuline, p. 354.
Prune, p. 303.
Primerose soluble, p. 232.
Purpurine, p. 257.
Pyranthrène, p. 273.
Pyridone, p. 276.
Pyrone, p. 224.
Pyronine G., p. 225.

Q

Quinhydrone, p. 105.
Quinizarine, p. 256.
Quinone, p. 104.
Quinonique (Théorie), p. 105.
Quinone-oximes, p. 115.

R

Réduction, p. 66.
Résazurine, p. 301.
Résorcine, p. 44.
Résorufamine, p. 301.
Résorufine, p. 301.
Rhodamines, p. 234.
Roccelline, p. 139.
Rose algol, p. 276.
Rosamines, p. 226.
Rose bengale, p. 233.
— Algol, p. 275.
Rosolique (ac.), p. 217.
Rouge anthracène (d'), p. 156.
— acridine (d'), p. 226.
— Congo, p. 156.
— Magdala (de), p. 314.
— paranitraniline (de), p. 137.
— phénanthrène, p. 165.
— pour Drap, p. 149.
— toluylène, p. 308.
— Thioindigo de, p. 347.
— de Würster, p. 281.
Ruberythrique (ac.), p. 247.
Rufgallique (ac.), p. 260.

S

Safranine T., p. 314.
Schæffer (acide de), p. 50.
Sètoglaucine, p. 187.
Succinéines, p. 238.
Spectre solaire, p. 93.
Sulfanilique (ac.), p. 76.
Sulfonation, p. 27.

T

Tartrazine, p. 161.
Teinture (notions de), p. 99.
Tétraméthyldiamidodiphénylméthane, p. 168.
Thiazines, p. 235.
Thiocarmin, p. 294.
Thioflavine, T., p. 359.
Thioindigo, p. 347.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Thiophène, pp. 21, 22.
Thionine, p. 290.
Tolidine, p. 151.
Toluène, p. 19.
Toluidines, p. 72.
Toluylènediamines, p. 73.
Tropéolines. 0, 00, 000, D., p. 137.

U

Uranine, p, 228.

V

Vert acide S., p. 184.
— alizarine (d'), p. 265.
— alizarine cyanine (d'). p. 262.
— Alsace (d'), p. 116.
— Bindschedler (d'), p. 280.
— Diamine, p. 158.
— Ethyle, p. 183.
— Guinée, p. 184.
— d'indanthrène, p. 274.
— malachite, p. 179.
Vert naphtol, p. 116.
— solide, p. 116.
— Victoria, p. 187.
Vésuvine, p. 130.
Violamine, p. 235.
Violanthrène, p. 274.
Violet améthyste (d'), p. 314.
— Acide, p. 208.
— anthraquinone (d'), p. 262.
— benzyle, p. 208.
— cristallisé, p. 207.
— diamine, p. 156.
— Dœbner (de), p. 179.
— Impérial, p. 210.
— Lauth (de), p. 290.
— méthylène, p. 314.
— naphtyle (de), p. 315.

X

Xanthone, p. 211.
Xanthonium, p. 211.
Xanthydrol, p. 211.
Xylènes, p. 19.
Xylidines, p. 74.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION..... 1
LISTE DES PRINCIPALES FABRIQUES DE MATIÈRES COLORANTES..... 8

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — **Les matières premières**

Composition du goudron de houille. Traitement du goudron. Tableau schématique de la distillation du goudron..... 12-13
I. HYDROCARBURES. — Benzine. Toluène. Xylènes. Cumènes. Naphtaline, Anthracène, Phénanthrène..... 17
II. LES PHÉNOLS. — Acide phénique. Crésols..... 25

CHAPITRE II. — **Les produits intermédiaires**

I. LA SULFONATION. — Généralités. Constitution des acides sulfoniques. Pratique de la sulfonation. Appareils. Principaux acides sulfoniques dérivés des carbures: dérivés de la benzine, du toluène, de la naphtaline, des phénols... 27
II. LA FUSION ALCALINE. — Généralités. Pratique de la fusion alcaline. Phénols dérivés de la benzine. Résorcine. Dérivés de la naphtaline. Naphtols. Acides naphtolsulfoniques.. 41
III. LA NITRATION. — Généralités. Pratique de la nitration. Dérivés nitrés des hydrocarbures: Nitrobenzine. Dinitrobenzène. Nitrotoluènes. Nitronaphtalines. Nitrophénols. Dérivés nitrosulfoniques..... 53
VI. LA RÉDUCTION. — Généralités. Agents réducteurs. Réduction électrolytique. Amines dérivées des carbures : Aniline. Toluidines. Xylidines, diamines, Naphtylamines,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dérivés sulfonés des amines. Dérivés hydroxylés des amines. Dérivés à la fois sulfonés et hydroxylés. Amidonaphtolsulfoniques. Dérivés nitrés des amines..... 66
V. Alcoylation. — Alcoylation des phénols. Alcoylation des amines, Amines secondaires : monométhyl et monoéthylaniline, benzylaniline. Diphénylaniline. Amines tertiaires : diméthylaniline, ethylbenzylaniline. Alcoylamidophénols..... 85

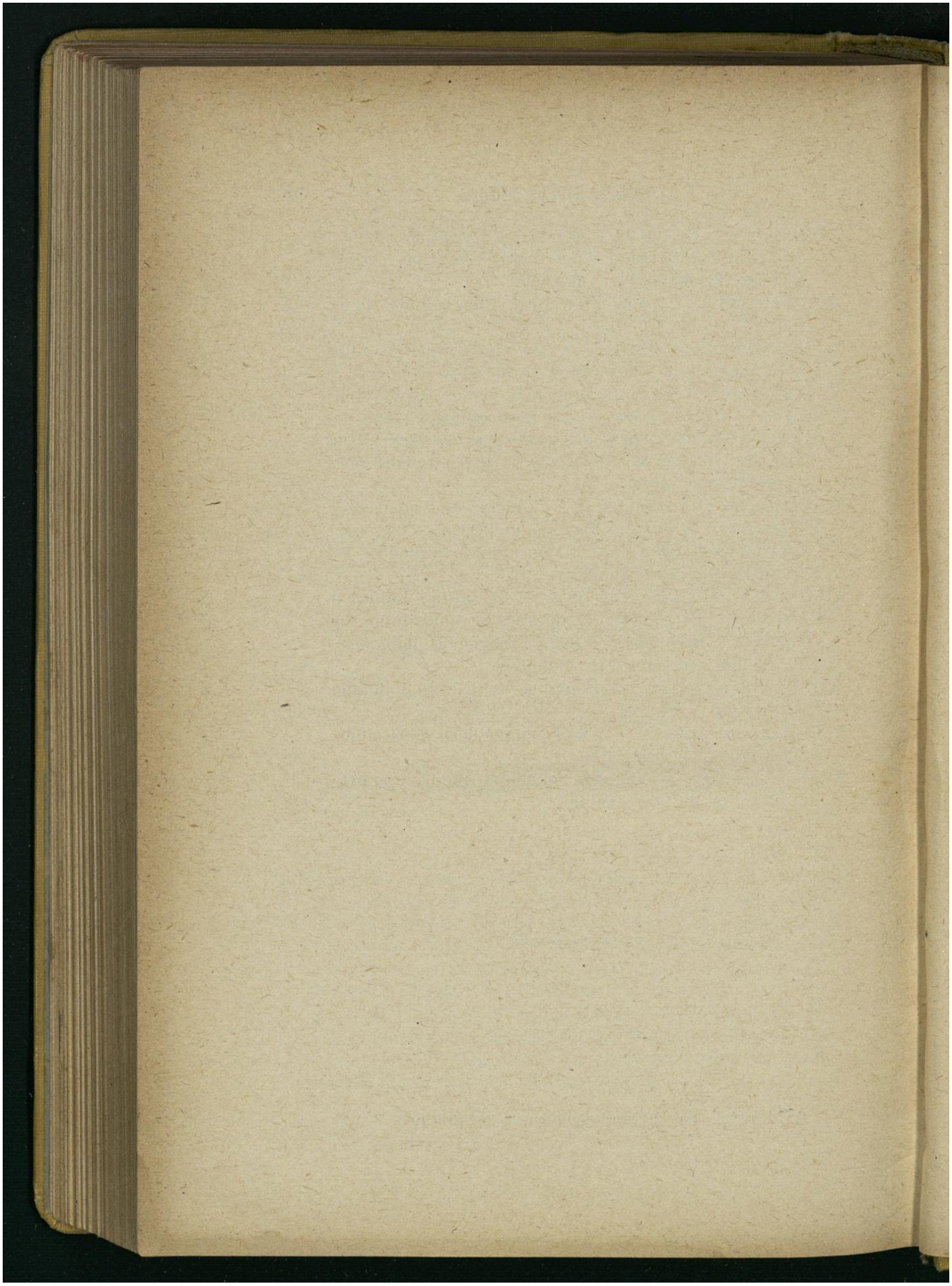
DEUXIÈME PARTIE

Matières colorantes. — Généralités. Groupes auxochromes, chromophores, leuco-dérivés. Corps colorés et matières colorantes. Teinture. Les divers groupes chromophorés. 93
I. Matières colorantes nitrées. — Acide picrique. Jaune de Martius. Jaune de naphtol S. Constitution des colorants nitrés..... 107
II. Colorants nitrosés ou quinone-oximes. — Dinitrosorésorcine, nitroso-naphtols..... 114
III. Azoïques. — Historique. Préparation. Classification..... 118
Monoazoïques : oxyazoïques. Amidoazoïques. Règles qui président à la copulation des diazoïques avec les naphtols, les naphtylamines et leurs acides sulfoniques. — *Disazoïques* Définition. Disazoïques primaires, disazoïques secondaires, symétriques et non symétriques. *Trisazoïques* et *polyazoïques*..... 126
IV. Hydrazones. Leurs relations avec les azoïques. — Tartrazine..... 160
V. Colorants stilbéniques. — Jaunes directs. Couleurs Mikado 163
VI. Colorants dérivés du diphénylméthane. — Auramines... 167
VII. Colorants dérivés du triphénylméthane. — Généralités. *Dérivés diamidés*. Vert Malachite et dérivés de substitution. Bleus patentés, couleurs solides aux alcalis. — *Dérivés triamidés*. — Historique. Constitution de la Fuchsine. Fabrication de la fuchsine. Propriétés des fuchsines. Dérivés alcoylés : violets méthyle, violet cristallisé. Bleus d'aniline — *Dérivés hydroxylés*. Historique. Aurine. Acide rosolique. Phénolphtaléine 173

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

VIII. Colorants dérivés du xanthène. — *Pyronines*. Phénylxanthène et Rosamines. *Phtaléines* : fluorescéine, éosines. galléine. *Rhodamines*. Anisolines..... 221
IX. Acridines. — Jaune d'acridine. Chrysaniline. Phosphines..... 238
X. Dérivés de l'anthracène. — I. *Oxyanthraquinones*. Alizarine, constitution, fabrication, propriétés. Isomères de l'alizarine. Trioxyanthraquinones. Polyoxyanthraquinones. — *II. Amido et oxyamidoanthraquinones*. — *III. dérivés renfermant un nouveau groupement*. Bleus et verts d'alizarine. Colorants de cuve : Indanthrène. Flavanthrène. Algols..... 243
XI. Dérivés de la quinone-imide. — *Indamines*. *Indophénols*. *Thiazines*, Thiazimes ; Bleu de méthylène. *Oxazines* : oxazimes, oxazones. *Azines* eurhodines, eurhodols. Safranines, Mauvéines Indulines..... 277
XII. Indigo et colorants indigoïdes. — Historique. Culture et traitement de l'indigo. Propriétés et constitution de l'indigotine. Synthèses de l'indigo. Indirubine, indigoïdes, Thioindigo, colorants Ciba, Hélindones..... 317
XIII. Dérivés du thiazol. — Primuline. Déhydrothiotoluidine Fabrication et dérivés..... 352
XIV. Colorants sulfurés. — Noms commerciaux, fabrication. constitution, classification..... 360
XV. Noir d'aniline. — Diverses manières de le produire. Constitution du noir d'aniline..... 370

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS, 8, PLACE DE L'ODÉON, PARIS

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du Dr TOULOUSE

Nous avons entrepris la publication, sous la direction générale de son fondateur, le Dr Toulouse, Directeur à l'École des Hautes-Etudes, d'une ENCYCLOPEDIE SCIENTIFIQUE de langue française dont on mesurera l'importance à ce fait qu'elle est divisée en 40 sections ou Bibliothèques et qu'elle comprendra environ 1000 volumes. Elle se propose de rivaliser avec les grandes encyclopédies étrangères et même de les dépasser, tout à la fois par le caractère nettement scientifique et la clarté de ses exposés, par l'ordre logique de ses divisions et par son unité, enfin par ses vastes dimensions et sa forme pratique.

I

PLAN GÉNÉRAL DE L'ENCYCLOPÉDIE

Mode de publication. — L'*Encyclopédie* se composera de monographies scientifiques, classées méthodiquement et formant dans leur enchaînement un exposé de toute la science. Organisée sur un plan systématique, cette Encyclopédie, tout en évitant les inconvénients des Traités massifs, — d'un prix global élevé, difficiles à consulter, — et les inconvénients des Dictionnaires, — où les articles scindés irrationnellement, simples chapitres alphabétiques, sont toujours nécessairement incomplets, — réunira les avantages des uns et des autres.

Du Traité, l'*Encyclopédie* gardera la supériorité que pos-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sède un ensemble complet, bien divisé et fournissant sur chaque science tous les enseignements et tous les renseignements qu'on en réclame. Du Dictionnaire, l'*Encyclopédie* gardera les facilités de recherches par le moyen d'une table générale, l'*Index de l'Encyclopédie*, qui paraîtra dès la publication d'un certain nombre de volumes et sera réimprimé périodiquement. L'*Index* renverra le lecteur aux différents volumes et aux pages où se trouvent traités les divers points d'une question.

Les éditions successives de chaque volume permettront de suivre toujours de près les progrès de la science. Et c'est par là que s'affirme la supériorité de ce mode de publication sur tout autre. Alors que, sous sa masse compacte, un traité, un dictionnaire ne peut être réédité et renouvelé que dans sa totalité et qu'à d'assez longs intervalles, inconvénients graves qu'atténuent mal des suppléments et des appendices, l'*Encyclopédie scientifique*, au contraire, pourra toujours rajeunir les parties qui ne seraient plus au courant des derniers travaux importants. Il est évident, par exemple, que si des livres d'algèbre ou d'acoustique physique peuvent garder leur valeur pendant de nombreuses années, les ouvrages exposant les sciences en formation, comme la chimie physique, la psychologie ou les technologies industrielles, doivent nécessairement être remaniés à des intervalles plus courts.

Le lecteur appréciera la souplesse de publication de cette *Encyclopédie*, toujours vivante, qui s'élargira au fur et à mesure des besoins dans le large cadre tracé dès le début, mais qui constituera toujours, dans son ensemble, un traité complet de la science, dans chacune de ses sections un traité complet d'une science et dans chacun de ses livres une monographie complète. Il pourra ainsi n'acheter que telle ou telle section de l'*Encyclopédie*, sûr de n'avoir pas des parties dépareillées d'un tout.

L'*Encyclopédie* demandera plusieurs années pour être achevée ; car pour avoir des expositions bien faites, elle a pris ses collaborateurs plutôt parmi les savants que parmi les professionnels de la rédaction scientifique que l'on retrouve généralement dans les œuvres similaires. Or les savants écrivent peu et lentement : et il est préférable de laisser temporaire-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ment sans attribution certains ouvrages plutôt que de les confier à des auteurs insuffisants. Mais cette lenteur et ces vides ne présenteront pas d'inconvénients, puisque chaque livre est une œuvre indépendante et que tous les volumes publiés sont à tout moment réunis par l'*Index de l'Encyclopédie*. On peut donc encore considérer l'Encyclopédie comme une librairie, où les livres soigneusement choisis, au lieu de représenter le hasard d'une production individuelle, obéiraient à un plan arrêté d'avance, de manière qu'il n'y ait ni lacune dans les parties ingrates, ni double emploi dans les parties très cultivées.

Caractère scientifique des ouvrages. — Actuellement, les livres de science se divisent en deux classes bien distinctes : les livres destinés aux savants spécialisés, le plus souvent incompréhensibles pour tous les autres, faute de rappeler au début des chapitres les connaissances nécessaires, et surtout faute de définir les nombreux termes techniques incessamment forgés, ces derniers rendant un mémoire d'une science particulièrement inintelligible à un savant qui en a abandonné l'étude durant quelques années ; et ensuite les livres écrits pour le grand public qui sont sans profit pour des savants et même pour des personnes d'une certaine culture intellectuelle.

L'*Encyclopédie scientifique* a l'ambition de s'adresser au public le plus large. Le savant spécialisé est assuré de rencontrer dans les volumes de sa partie une mise au point très exacte de l'état actuel des questions ; car chaque bibliothèque, par ses techniques et ses monographies, est d'abord faite avec le plus grand soin pour servir d'instrument d'études et de recherches à ceux qui cultivent la science particulière qu'elle représente, et sa devise pourrait être : *Par les savants, pour les savants*. Quelques-uns de ces livres seront même, par leur caractère didactique, destinés à devenir des ouvrages classiques et à servir aux études de l'enseignement secondaire ou supérieur. Mais, d'autre part, le lecteur non spécialisé est certain de trouver, toutes les fois que cela sera nécessaire, au seuil de la section, — dans un ou plusieurs volumes de généralités, — et au seuil du volume, — dans un chapitre particulier, — des don-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

nées qui formeront une véritable introduction **le mettant à** même de poursuivre avec profit sa lecture. Un vocabulaire technique, placé, quand il y aura lieu, à la fin du volume, lui permettra de connaître toujours le sens des mots spéciaux.

II

ORGANISATION SCIENTIFIQUE

Par son organisation scientifique, l'*Encyclopédie* paraît devoir offrir aux lecteurs les meilleures garanties de compétence. Elle est divisée en sections ou bibliothèques, à la tête desquelles sont placés des savants professionnels spécialisés dans chaque ordre de sciences et en pleine force de production, qui, d'accord avec le Directeur général, établissent les divisions des matières, choisissent les collaborateurs et acceptent les manuscrits. Le même esprit se manifestera partout ; éclectisme et respect de toutes les opinions logiques, subordination des théories aux données de l'expérience, soumission à une discipline rationnelle stricte ainsi qu'aux règles d'une exposition méthodique et claire. De la sorte, le lecteur, qui aura été intéressé par les ouvrages d'une section dont il sera l'abonné régulier, sera amené à consulter avec confiance les livres des autres sections dont il aura besoin, puisqu'il sera assuré de trouver partout la même pensée et les mêmes garanties. Actuellement, en effet, il est, hors de sa spécialité, sans moyen pratique de juger de la compétence réelle des auteurs.

Pour mieux apprécier les tendances variées du travail scientifique adapté à des fins spéciales, l'*Encyclopédie* a sollicité, pour la direction de chaque Bibliothèque, le concours d'un savant placé dans le centre même des études du ressort. Elle a pu ainsi réunir des représentants des principaux corps savants, établissements d'enseignement et de recherches de langue française :

Institut.
Académie de Médecine.
Collège de France.
Museum d'Histoire naturelle.
Ecole des Hautes-Etudes.
Sorbonne et Ecole normale.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Facultés des Sciences.
Facultés des Lettres.
Facultés de Médecine.
Institut Pasteur.
Ecole des Ponts et Chaussées.
Ecole des Mines.
Ecole Polytechnique.
Conservatoire des Arts et Métiers.
Ecole d'Anthropologie.
Institut National agronomique.
Ecole vétérinaire d'Alfort.
Ecole supérieure d'Electricité.
Ecole de Chimie industrielle de Lyon.
Ecole des Beaux-Arts.
Ecole des Sciences politiques.
Observatoire de Paris.
Hôpitaux de Paris.

III

BUT DE L'ENCYCLOPÉDIE

Au XVIII[e] siècle, « l'Encyclopédie » a marqué un magnifique mouvement de la pensée vers la critique rationnelle. A cette époque, une telle manifestation devait avoir un caractère philosophique. Aujourd'hui, l'heure est venue de renouveler ce grand effort de critique, mais dans une direction strictement scientifique ; c'est là le but de la nouvelle *Encyclopédie*.

Ainsi la science pourra lutter avec la littérature pour la direction des esprits cultivés, qui, au sortir des écoles, ne demandent guère de conseils qu'aux œuvres d'imagination et à des encyclopédies où la science a une place restreinte, tout à fait hors de proportion avec son importance. Le moment est favorable à cette tentative ; car les nouvelles générations sont plus instruites dans l'ordre scientifique que les précédentes. D'autre part la science est devenue, par sa complexité et par les corrélations de ses parties, une matière qu'il n'est plus possible d'exposer sans la collaboration de tous les spécialistes, unis là comme le sont les producteurs dans tous les départements de l'activité économique contemporaine.

A un autre point de vue, l'*Encyclopédie*, embrassant toutes les manifestations scientifiques, servira comme tout inventaire à mettre au jour les lacunes, les champs encore en friche ou abandonnés, — ce qui expliquera la lenteur avec laquelle certaines sections se développeront, — et suscitera peut-être les travaux nécessaires. Si ce résultat est atteint, elle sera fière d'y avoir contribué.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Elle apporte en outre une classification des sciences et, par ses divisions, une tentative de mesure, une limitation de chaque domaine. Dans son ensemble, elle cherchera à refléter exactement le prodigieux effort scientifique du commencement de ce siècle et un moment de sa pensée, en sorte que dans l'avenir elle reste le document principal où l'on puisse retrouver et consulter le témoignage de cette époque intellectuelle.

On peut voir aisément que l'*Encyclopédie* ainsi conçue, ainsi réalisée, aura sa place dans toutes les bibliothèques publiques, universitaires et scolaires, dans les laboratoires, entre les mains des savants, des industriels et de tous les hommes instruits qui veulent se tenir au courant des progrès, dans la partie qu'ils cultivent eux-mêmes ou dans tout le domaine scientifique. Elle fera jurisprudence, ce qui lui dicte le devoir d'impartialité qu'elle aura à remplir.

Il n'est plus possible de vivre dans la société moderne en ignorant les diverses formes de cette activité intellectuelle qui révolutionne les conditions de la vie ; et l'interdépendance de la science ne permet plus aux savants de rester cantonnés, spécialisés dans un étroit domaine. Il leur faut, — et cela leur est souvent difficile, — se mettre au courant des recherches voisines. A tous l'*Encyclopédie* offre un instrument unique dont la portée scientifique et sociale ne peut échapper à personne.

IV

CLASSIFICATION DES MATIÈRES SCIENTIFIQUES

La division de l'*Encyclopédie* en bibliothèques a rendu nécessaire l'adoption d'une classification des sciences, où se manifeste nécessairement un certain arbitraire, étant donné que les sciences se distinguent beaucoup moins par les différences de leurs objets que par les divergences des aperçus et des habitudes de notre esprit. Il se produit en pratique des interpénétrations réciproques entre leurs domaines, en sorte que, si l'on donnait à chacun l'étendue à laquelle il peut se croire en droit de prétendre, il envahirait tous les territoires voisins ;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

une limitation assez stricte est nécessitée par le fait même de la juxtaposition de plusieurs sciences.

Le plan choisi, sans viser à constituer une synthèse philosophique des sciences, qui ne pourrait être que subjective, a tendu pourtant à échapper, dans la mesure du possible, aux habitudes traditionnelles d'esprit, particulièrement à la routine didactique, et à s'inspirer de principes rationnels.

Il y a deux grandes divisions dans le plan général de l'*Encyclopédie :* d'un côté les sciences pures, et, de l'autre, toutes les technologies qui correspondent à ces sciences dans la sphère des applications. A part et au début, une Bibliothèque d'application générale est consacrée à la philosophie des sciences (histoire des idées directrices, logique et méthodologie).

Les sciences pures et appliquées présentent en outre une division générale en sciences du monde inorganique et en sciences biologiques. Dans ces deux grandes catégories, l'ordre est celui de particularité croissante, qui marche parallèlement à une rigueur décroissante. Dans les sciences biologiques pures enfin, un groupe de sciences s'est trouvé mis à part, en tant qu'elles s'occupent moins de dégager des lois générales et abstraites que de fournir des monographies d'êtres concrets, depuis la paléontologie jusqu'à l'anthropologie et l'ethnographie.

Etant donnés les principes rationnels qui ont dirigé cette classification, il n'y a pas lieu de s'étonner de voir apparaître des groupements relativement nouveaux, une biologie générale, — une physiologie et une pathologie végétales, distinctes aussi bien de la botanique que de l'agriculture, une chimie physique, etc.

En revanche, des groupements hétérogènes se disloquent pour que leurs parties puissent prendre place dans les disciplines auxquelles elles doivent revenir. La géographie, par exemple, retourne à la géologie, et il y a des géographies botanique, zoologique, anthropologique, économique, qui sont étudiées dans la botanique, la zoologie, l'anthropologie, les sciences économiques.

Les sciences médicales, immense juxtaposition de tendances très diverses, unies par une tradition utilitaire, se désa-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

grègent en des sciences ou des techniques précises ; la pathologie, science de lois, se distingue de la thérapeutique ou de l'hygiène, qui ne sont que les applications des données générales fournies par les sciences pures, et à ce titre mises à leur place rationnelle.

Enfin, il a paru bon de renoncer à l'anthropocentrisme qui exigeait une physiologie humaine, une anatomie humaine, une embryologie humaine, une psychologie humaine. L'homme est intégré dans la série animale dont il est un aboutissant. Et ainsi, son organisation, ses fonctions, son développement s'éclairent de toute l'évolution antérieure et préparent l'étude des formes plus complexes des groupements organiques qui sont offerts par l'étude des sociétés.

On peut voir que, malgré la prédominance de la préoccupation pratique dans ce classement des Bibliothèques de l'*Encyclopédie scientifique*, le souci de situer rationnellement les sciences dans leurs rapports réciproques n'a pas été négligé. Enfin il est à peine besoin d'ajouter que cet ordre n'implique nullement une hiérarchie, ni dans l'importance ni dans les difficultés des diverses sciences. Certaines, qui sont placées dans la technologie, sont d'une complexité extrême, et leurs recherches peuvent figurer parmi les plus ardues.

Prix de la publication. — Les volumes, illustrés pour la plupart, seront publiés dans le format in-18 jésus et cartonnés. De dimensions commodes, ils auront 400 pages environ, ce qui représente une matière suffisante pour une monographie ayant un objet défini et important, établie du reste selon l'économie du projet qui saura éviter l'émiettement des sujets d'exposition. Le prix étant fixé uniformément à 5 francs, c'est un réel progrès dans les conditions de publication des ouvrages scientifiques, qui, dans certaines spécialités, coûtent encore si cher.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE DES BIBLIOTHÈQUES

DIRECTEUR : Dr TOULOUSE, Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes Etudes
SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : H. PIERON, agrégé de l'Université

DIRECTEUR DES BIBLIOTHÈQUES :

1. *Philosophie des Sciences.* — P. PAINLEVÉ, de l'Institut, professeur à la Sorbonne.

I. SCIENCES PURES

A. Sciences mathématiques :

2. *Mathématiques* . . . . — J. DRACH, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.
3. *Mécanique* . . . . — J. DRACH, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.

B. Sciences inorganiques :

4. *Physique* . . . . . — A. LEDUC, professeur adjoint de physique à la Sorbonne.
5. *Chimie physique.* . . . — J. PERRIN, professeur de chimie physique à la Sorbonne.
6. *Chimie* . . . . . — A. PICTET, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.
7. *Astronomie et Physique céleste* . . . . . — J. MASCART, astronome adjoint à l'Observatoire de Paris.
8. *Météorologie.* . . . . . — J. MASCART, astronome adjoint à l'Observatoire de Paris.
9. *Minéralogie et Pétrographie* . . . . . — A. LACROIX, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
10. *Géologie.* . . . . . — M. BOULE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

11. *Océanographie physique.*		J. Richard, directeur du Musée Océanographique de Monaco.

C. **Sciences biologiques normatives :**

12. *Biologie*	A. *Biologie générale.*	M. Caullery, professeur de zoologie à la Sorbonne.
	B. *Océanographie biologique*	J. Richard, directeur du Musée Océanographique de Monaco.
13. *Physique biologique*		A. Imbert, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Montpellier.
14. *Chimie biologique*		G. Bertrand, professeur de chimie biologique à la Sorbonne.
15. *Physiologie et Pathologie végétales*		L. Mangin, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
16. *Physiologie*		J.-P. Langlois, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
17. *Psychologie*		E. Toulouse, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
18. *Sociologie*		G. Richard, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Bordeaux.

---

19. *Microbiologie et Parasitologie*		A. Calmette, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille.
20. *Pathologie.*	A. *Pathologie médicale*	M. Klippel, médecin des Hôpitaux de Paris.
	B. *Neurologie*	E. Toulouse, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
	C. *Path. chirurgicale*	L. Picqué, chirurgien des Hôpitaux de Paris.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

D. **Sciences biologiques descriptives :**

21. *Paléontologie*	M. Boule, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
22. *Botanique.* A. *Généralités. et phanérogames.*	H. Lecomte, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
22. *Botanique.* B. *Cryptogames*	L. Mangin, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
23. *Zoologie*	G. Loisel, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes.
24. *Anatomie et Embryologie.*	G. Loisel, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes.
25. *Anthropologie et Ethnographie*	G. Papillault, directeur-adjoint du Laboratoire d'Anthropologie de l'Ecole des Hautes-Etudes, professeur à l'Ecole d'Anthropologie.
26. *Economie politique.*	D. Bellet, secrétaire perpétuel de la Société d'Economie politique, professeur à l'Ecole des sciences politiques.

II. Sciences appliquées

A. **Sciences mathématiques :**

27. *Mathématiques appliquées.*	M. d'Ocagne, professeur à l'Ecole des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'Ecole polytechnique.
28. *Mécanique appliquée et génie.*	M. d'Ocagne, professeur à l'Ecole des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'Ecole polytechnique.

C. **Sciences inorganiques :**

29. *Industries physiques*	H. Chaumat, sous-directeur de l'Ecole supérieure d'Electricité de Paris.
30. *Photographie*	A. Seyewetz, sous-directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

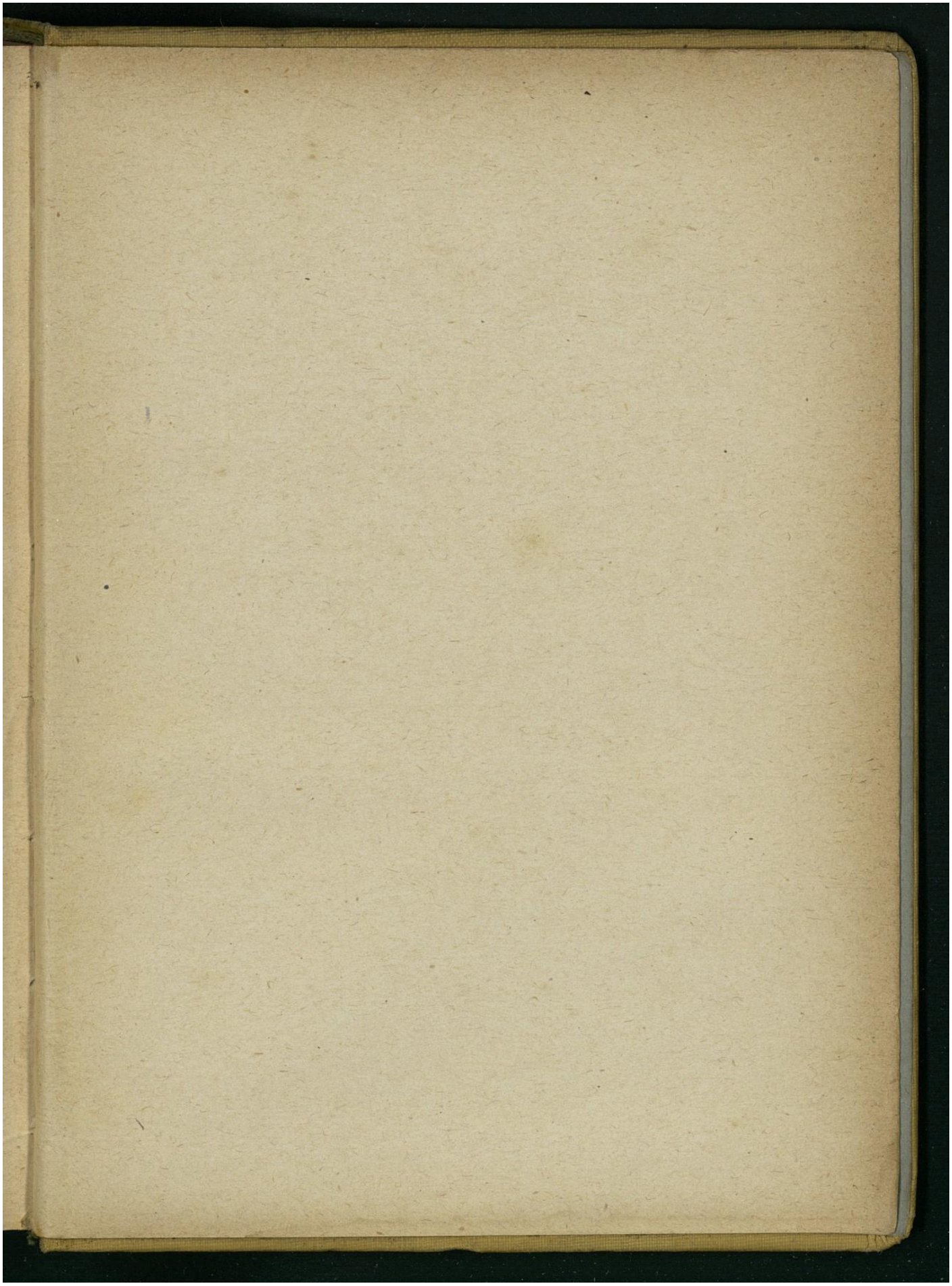
31. *Industries chimiques*	J. Derôme, agrégé des Sciences physiques, inspecteur des Etablissements classés.
32. *Géologie et minéralogie appliquées.*	L. Cayeux, professeur à l'Institut national agronomique, professeur de géologie à l'Ecole des Mines.
33. *Construction*	J. Pillet, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'Ecole des Beaux-Arts.
B. Sciences biologiques :	
34. *Industries biologiques* . .	G. Bertrand, professeur de chimie biologique à la Sorbonne.
35. *Botanique appliquée et agriculture*	H. Lecomte, professeur au Museum d'Histoire naturelle.
36. *Zoologie appliquée* . . .	J. Pellegrin, assistant au Museum d'Histoire naturelle.
37. *Thérapeutique générale et pharmacologie* . . .	G. Pouchet, membre de l'Académie de médecine, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Paris.
38. *Hygiène et médecine publiques*	A. Calmette, professeur à la Faculté de médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille.
39. *Psychologie appliquée.* .	E. Toulouse, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
40. *Sociologie appliquée* . .	Th. Ruyssen, professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Bordeaux.

M. Albert Maire, bibliothécaire à la Sorbonne, est chargé de l'*Index* de l'Encyclopédie scientifique.

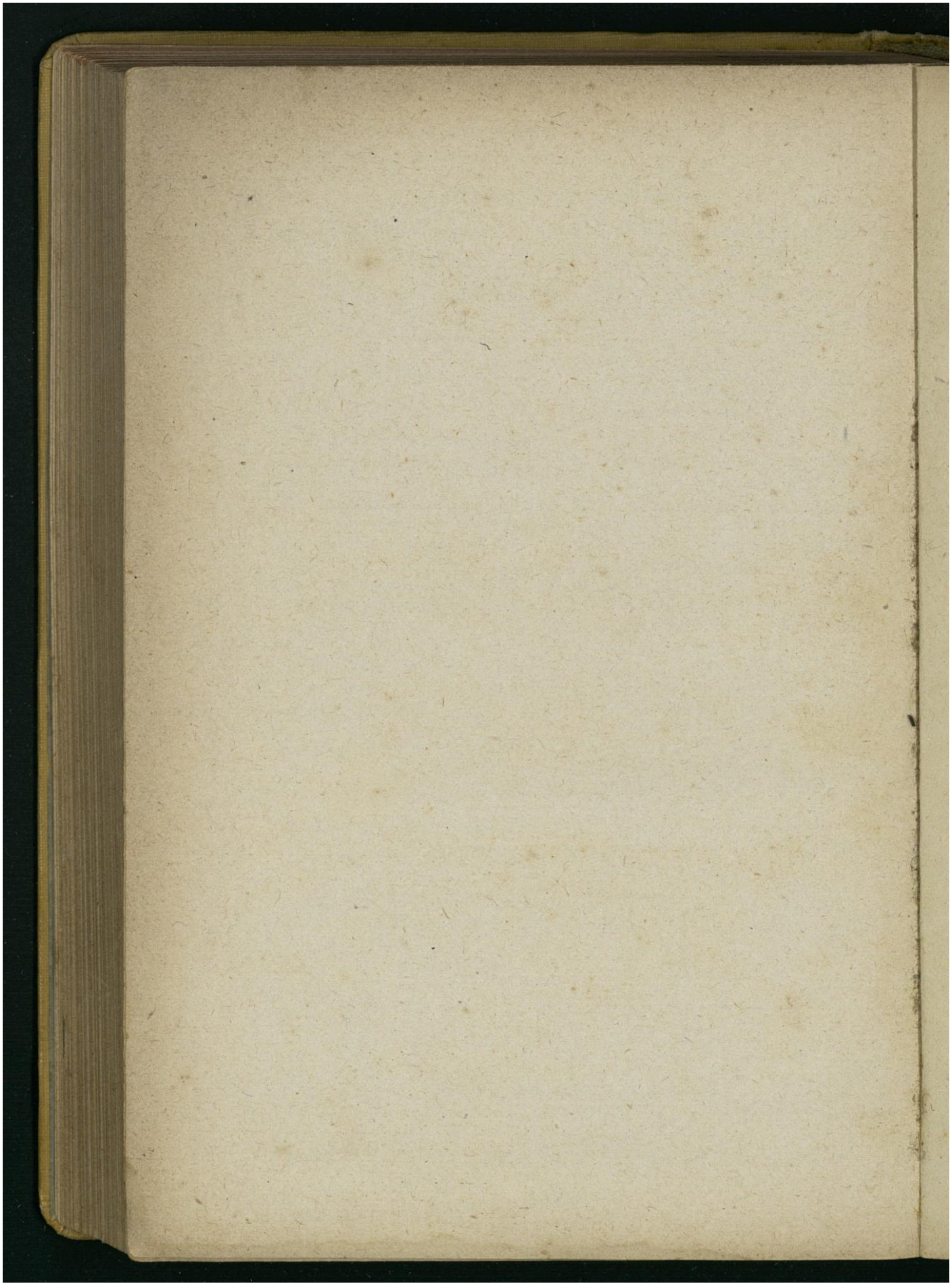
DIJON, IMPRIMERIE DARANTIERE

Bib. CNAM

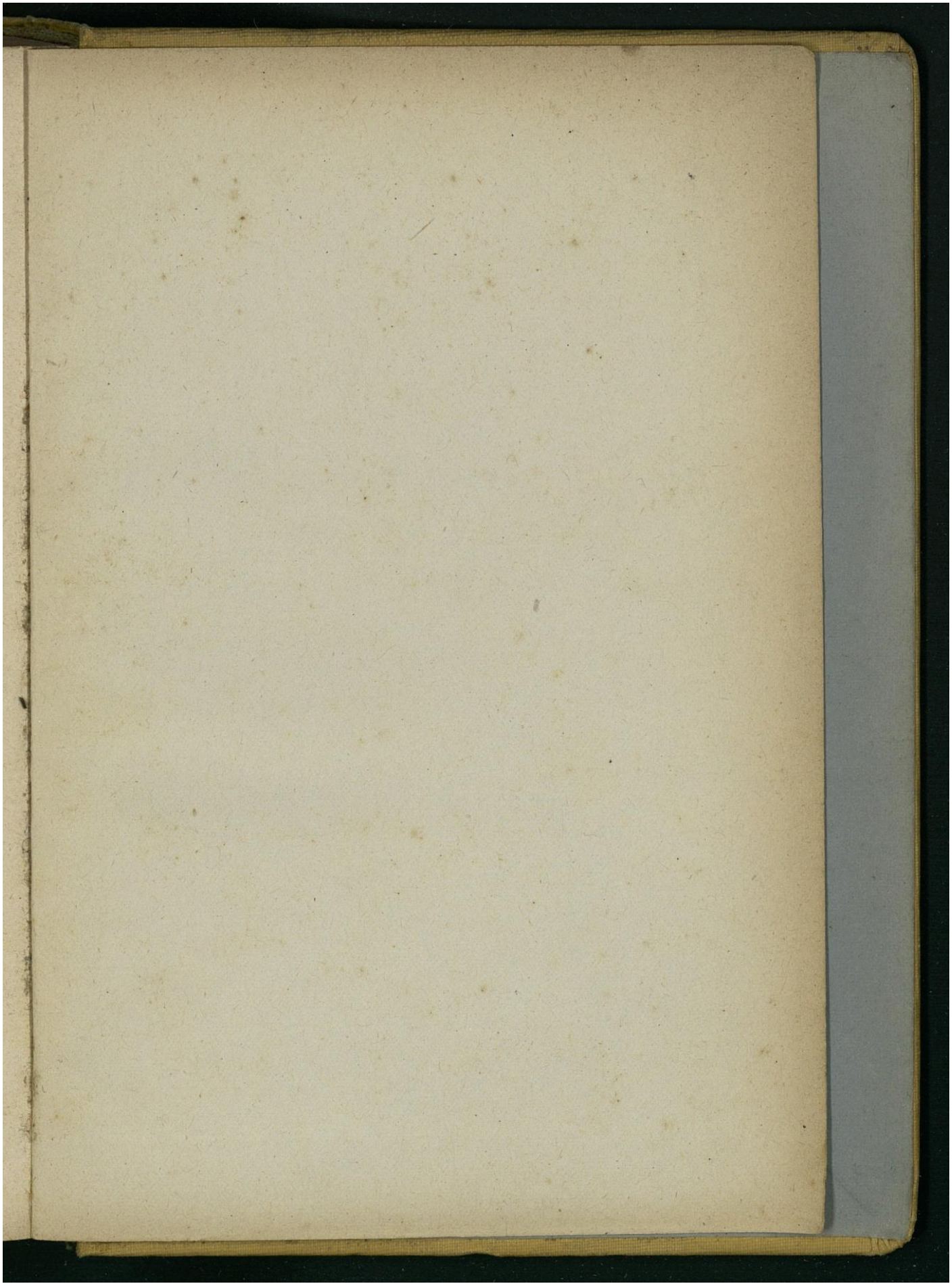
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



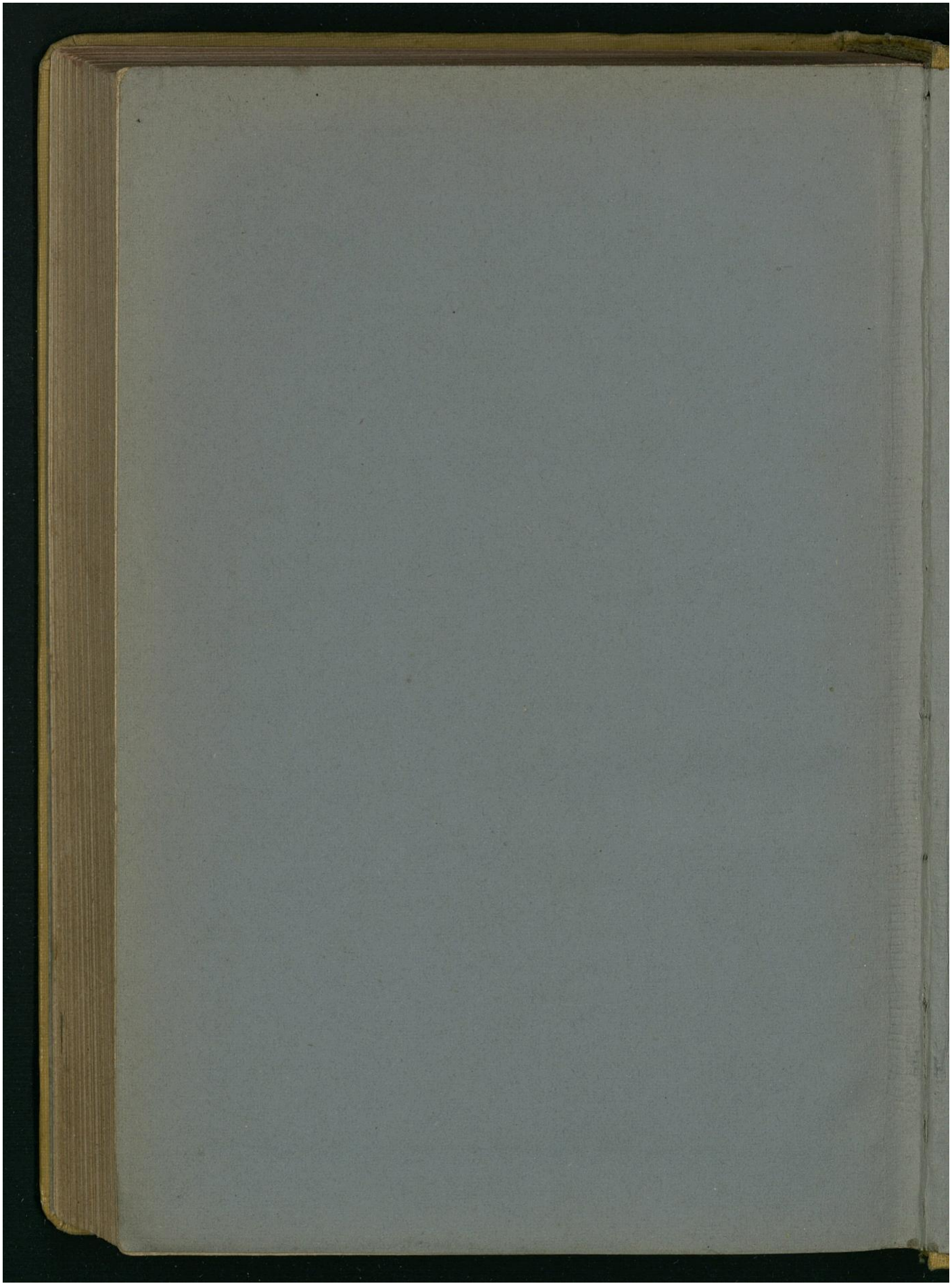
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



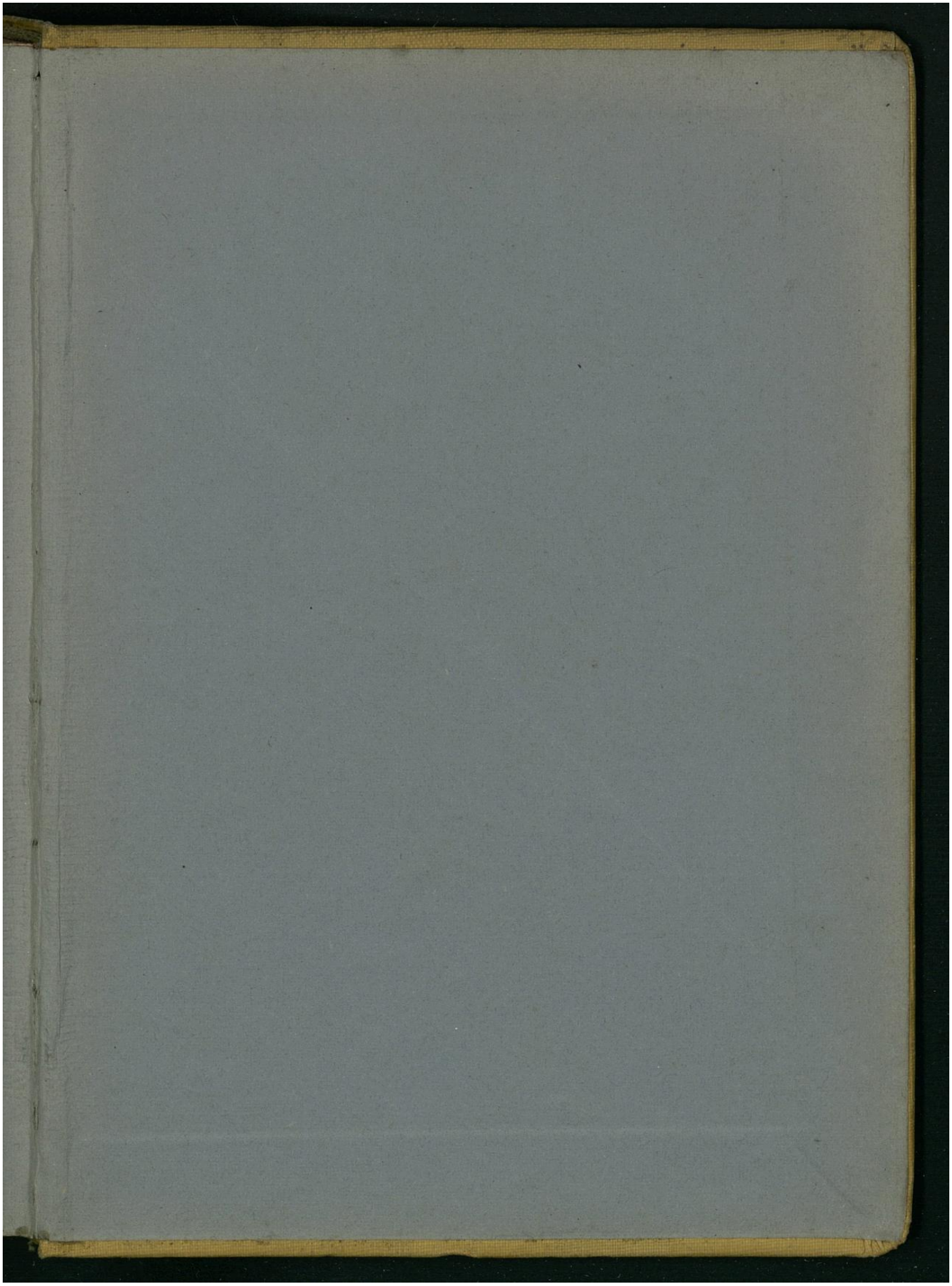
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires