

**CHIMIE**  
**DES MATIÈRES COLORANTES**  
**ARTIFICIELLES**

*A NOTRE CHER MAITRE*

**M. J. RAULIN**

**DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON**

*Hommage de respectueuse reconnaissance.*

**CHIMIE**  
DES  
**MATIÈRES COLORANTES**  
**ARTIFICIELLES**

PAR

**A. SEYEWETZ**

Chef des travaux  
à l'École de Chimie industrielle de Lyon  
(Section des matières colorantes)

**P. SISLEY**

Chimiste coloriste

---

**PARIS**

**G. MASSON, ÉDITEUR**

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

---

**1896**



# ABRÉVIATIONS

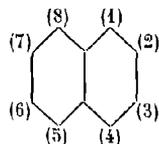
## 1° PUBLICATIONS DIVERSES ET BREVETS :

<b>Amer. Pat.</b>	signifie Brevet américain.
<b>Ann.</b>	» Liebig's Annalen der Chemie.
<b>Ann. Chim. Phys.</b>	» Annales de Chimie et de Physique.
<b>Ber.</b>	» Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
<b>Bull. de Mulhouse.</b>	» Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
<b>Bull. Soc. Chim. Paris.</b>	» Bulletin de la Société chimique de Paris.
<b>Chem. Ind.</b>	» Die Chemische Industrie (rédigé par le D <sup>r</sup> Emil Jacobsen.)
<b>Chem. News.</b>	» Chemical News (edited by Crookes, London).
<b>Chem. Ztg.</b>	» Chemiker Zeitung (Cœthen).
<b>Compt rend.</b>	» Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences.
<b>Dingl. pol. J.</b>	» Dingler's polytechnisches Journal.
<b>D. P. A.</b>	» Deutsche Patentanmeldung (Annonce de Brevet allemand).
<b>D. R. P.</b>	» Deutsches Reichspatent (Brevet Allemand).
<b>Zus. D. R. P.</b>	» Brevet d'addition allemand.
<b>Engl. Pat.</b>	» Brevet anglais.
<b>Brev. Franç.</b>	» Brevet français.
<b>Brev. d'add.</b>	» Brevet d'addition.
<b>Jahresber.</b>	» Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Gießen).
<b>Journ. f. pr. Ch.</b>	» Journal für practische Chemie (Leipzig).
<b>J. of Chem. ind.</b>	» The journal of the society of chemical industry (Manchester).
<b>Lehne's Farb.</b>	» Färberzeitung, édité par le D <sup>r</sup> Adolf Lehne (Berlin).
<b>Monatsh. f. Ch.</b>	» Monatshefte für Chemie (Wien).
<b>Mon. scient.</b>	» Le moniteur scientifique, par le D <sup>r</sup> Quesneville (Paris).
<b>Pogg. Ann.</b>	» Annalen der Physik und Chemie, publié par Gilbert, Poggendorff, Wiedemann.
<b>Verh. Heidl.</b>	» Verhandlungen des Naturhist.-Medecinischen Vereins (Heidelberg).
<b>Wagner's Jahresber.</b>	» Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie (Leipzig).
<b>Ztschr. f. Chem. N. F.</b>	» Zeitschrift für Chemie, Neue Folge.
<b>Ztschr. f. chem. Grofsg.</b>	» Zeitschrift für das chemisch Grofsgewerbe, publié par Jul. Post.

## 2° FABRIQUES DE MATIÈRES COLORANTES

<b>A. G. für Aniline.</b> <b>Badisch.</b>	signifie	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation à Berlin S.O
	»	Badische Anilin und Soda Fabrik à Ludwighshafen, sur Rhin.
<b>Ind. Chim. Bâle.</b>	»	Société pour l'industrie chimique de Bâle (autrefois Bindschedler et Busch), à Bâle.
<b>Leipz. Anil. Fabr.</b>	»	Leipziger Anilin Fabrik Beyer et Kegel, à Lindenau Leipzig.
<b>B. S. et Spiller.</b>	»	Brooke, Simpson et Spiller, Limited, Atlas Works, à Hackney Wick, Londres.
<b>F. F. Bayer.</b>	»	Farbenfabriken, autrefois Fr. Bayer et C <sup>e</sup> à Elberfeld.
<b>Cassella et C<sup>ie</sup>.</b>	»	Léopold Cassella et C <sup>e</sup> , à Francfort s/Main.
<b>Clayton Anilin.</b>	»	The Clayton Aniline Comp, Limited, à Clayton près de Manchester.
<b>Casthelaz et Bruère.</b>	»	Casthelaz et Bruère, à Rouen.
<b>F. F. Dahl et C<sup>ie</sup>.</b>	»	Farbenfabriken Dahl et C <sup>e</sup> , à Barmen.
<b>Durand et Huguenin.</b>	»	L. Durand et Huguenin et C <sup>ie</sup> , à Bâle, Saint-Fons et Hüningue.
<b>Ewer et Pick.</b>	»	Ewer et Pick, à Grünau, près Berlin (Fabrique n'existe plus).
<b>J. R. Geigy.</b>	»	J. R. Geigy, à Bâle.
<b>G. M. et B. et G. P. J.</b>	»	Guinon, Marnas et Bonnet, aujourd'hui Guinon, Picard et Jay, à Saint-Fons, près Lyon.
<b>R. Holliday et Sons.</b>	»	Read, Holliday et Sons, Limited, à Hieddersfield.
<b>H. R. et Vignon et M. L. color.</b>	»	Henriet, Roman et Vignon, à Lyon. Aujourd'hui Manufacture lyonnaise de matières colorantes.
<b>Kalle Mat. et C<sup>ie</sup>.</b>	»	Kalle et C <sup>ie</sup> , à Briebrich-sur-Rhin.
<b>Kern et Sandoz.</b>	»	Kern et Sandoz, à Bâle.
<b>Léonhardt et C<sup>ie</sup>.</b>	»	A. Léonhardt et C <sup>ie</sup> , à Muhleim (Hesse).
<b>Leverkus et Söhne.</b>	»	C. Leverkus et Söhne, à Leverkusen.
<b>F. Meister L. et Brüning.</b>	»	Fabwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Höchst-sur-Main.
<b>G. Monnet et C.</b>	»	Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon.
<b>Neuhaus.</b>	»	C. Neuhaus, à Elberfeld.
<b>K. Oehler.</b>	»	K. Oehler, à Offenbach-sur-Main.
<b>S. A. Mat. color. St-Denis.</b>	»	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis à Paris (A. Poirrier et Dalsace).
<b>The Schœllkopf.</b>	»	The Schœllkopf Aniline and chemical Company à Buffalo. U. S. A.
<b>Tillmanns.</b>	»	Tillmanns, E. Ter, Mer et C <sup>e</sup> , à Uerdingen.
<b>W. Nœtzel.</b>	»	Fabwerke Griesheim, W. Nœtzel, à Griesheim-sur-Main.

3° Dans les tableaux, les divers sulfoconjugués des naphthols et des naphtylamines, les dioxynaphthalines et leurs sulfoconjugués sont désignés comme suit, en supposant les sommets des hexagones numérotés comme dans le schéma ci-contre :



Acide $\alpha$ Naphtolmonosulfonique NW	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H) de Neville et Winther. (1) (4)
» $\alpha$ Naphtolmonosulfonique C	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H) de Clève et Laurents. (1) (5)
» $\beta$ Naphtol $\alpha$ monosulfonique	(Acide $\beta$ naphtolsulfonique B) est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H) breveté par Farbenfabriken (2) (8) Fr. Bayer et Co (D. R. P., 18027).
» $\beta$ Naphtol $\beta$ monosulfonique	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H) de Schœffer. (2) (6)
» $\alpha$ Naphtoldisulfonique Sch	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) de Schœllkopf, (1) (4) (8) découvert par Mensching (D. R. P., 40571).
» $\alpha$ Naphtol $\delta$ disulfonique	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) découvert par (1) (3) (8) Andresen (D. R. P., 45776).
» $\alpha$ Naphtoldisulfonique	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) obtenu à par- (1) (2) (4) tir de l' $\alpha$ naphtol.
» $\alpha$ Naphtoltrisulfonique	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) obtenu (1) (2) (4) (7) à partir de l' $\alpha$ naphtol.
» $\beta$ Naphtoldisulfonique G ( $\gamma$ )	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) obtenu en (2) (6) (8) même temps que son isomère l'acide R (D. R. P., 3229).
» $\beta$ Naphtoldisulfonique R	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) obtenu en (2) (3) (6) même temps que le précédent (D. R. P., 3229).
» $\beta$ Naphtol $\delta$ disulfonique	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, SO <sup>3</sup> H) obtenu par (2) (3) (7) sulfoconjugaison du $\beta$ naphtolmonosul- fonique F.
» $\beta$ Naphtoldisulfonique	est l'acide obtenu par fusion alcaline de la naphtaline trisulfonique. C'est un mélange de plusieurs isomères.
» $\gamma$ Amidonaphtolmonosulfonique	est l'acide (NH, SO <sup>3</sup> H, OH) obtenu par fu- (1) (6) (8) sion alcaline de l'acide $\beta$ naphtylamine- disulfonique G ( $\gamma$ ).
L' $\alpha$ Dioxynaphtaline	est la dioxynaphtaline (OH, OH), obtenue (2) (7) par fusion alcaline de l' $\alpha$ naphtaline disulfonique.
L'acide Dioxynaphtaline monosulfonique	est l'acide (OH, SO <sup>3</sup> H, OH), obtenu par fu- (1) (4) (8) sion alcaline de l' $\alpha$ naphtoldisulfonique Sch.

La Dioxynaphtaline monosulfonique B	est l'acide $(\text{OH} \cdot \text{SO}^3\text{H} - \text{OH})$ obtenu par sulfocojugaison de la Dioxynaphtaline. $(\text{OH} \cdot \text{OH})$ (1) (5)
Acide Naphtionique	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ de Piria. (1) (4)
» $\alpha$ Naphtylamine monosulfonique L	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ de Laurent. (1) (5)
» $\beta$ Naphtylamine $\alpha$ monosulfonique	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ breveté par la Badische Anilin et Soda Fabrik. ( <i>D. R. P.</i> , 20760).
» $\beta$ Naphtylamine $\beta$ monosulfonique	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ découvert par Prinz appelé acide de Brønner. (2) (6)
» $\beta$ Naphtylamine $\gamma$ monosulfonique	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ de Dahl ( <i>D. R. P.</i> , 29084, 32271 et 32.276).
» $\beta$ Naphtylamine $\delta$ monosulfonique	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ delta ou F obtenu par Bayer et Duisberg ( <i>D. R. P.</i> , 42272, 42273, 43740).
» $\alpha$ Naphtylamine disulfonique	est un mélange des deux acides $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H})$ et $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H})$ (1) (4) (7) (1) (4) (6) ( <i>D. R. P.</i> , 41957).
» $\beta$ Naphtylamine disulfonique G ( $\gamma$ )	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H})$ obtenu par chauffage du $\beta$ naphtholdisulfonique G avec l'ammoniaque. (2) (5) (8)
» $\beta$ Naphtylamine disulfonique R	est l'acide $(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H})$ obtenu par chauffage du $\beta$ naphtholdisulfonique R avec l'ammoniaque. (2) (3) (7)

## ABRÉVIATIONS

## EMPLOYÉES DANS LES TABLEAUX (Caractères analytiques)

---

Asp.	signifie Aspect de la substance.
H <sup>2</sup> O	» Action de l'eau.
HCl	» Action de l'acide chlorhydrique sur la solution aqueuse.
Alc. caust.	» Action des alcalis caustiques sur la solution aqueuse.
SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	» Action de l'acide sulfurique concentré sur la matière colorante.
Alc.	» Action de l'alcool sur la matière colorante.
Benz.	» Action de la benzine sur la matière colorante.

## AVANT-PROPOS

---

En parcourant la littérature française, on est étonné de n'y trouver qu'un petit nombre de livres d'enseignement traitant spécialement des matières colorantes organiques.

On peut être d'autant plus surpris de cette lacune qu'à l'étranger, notamment en Allemagne, les couleurs artificielles font l'objet de publications nombreuses et les remarquables traités de *Schultz* (1), *Friedländer* (2), *Nietzki* (3), *Nœlting* (4), les tables si originalement présentées par *Schultz et Julius* (5) ainsi que par *Lehne* (6), *Mœhlau* (7) demeureront de véritables types dans la littérature des dérivés du goudron de houille.

Ces publications s'imposent, du reste, comme une nécessité, étant donnés, d'une part l'énorme quantité de matériaux qui s'accumulent tous les ans dans cette littérature déjà si considérable de la chimie des couleurs, d'autre part, les importants changements qui surviennent constamment dans les classifications, par suite des connaissances de plus en plus précises que nous parvenons à acquérir sur la constitution des matières colorantes.

(1) G. SCHULTZ. — *Die Chemie der Steinkohlentheer*, Brunswick, Vieweg, éditeur, 1886 et 1890.

(2) FRIEDLÄNDER. — *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*, Berlin, 1877-1887, 1883, 1883, 1890, 1891.

(3) NIETZKI. — *Chemie der organischen Farbstoffe*, Julius Springer, édit., Berlin, 1894.

(4) NÖLTING. — *Les matières colorantes artificielles appliquées à l'industrie*. Six conférences à l'École de chimie industrielle, rédigées par F. Binder, *Monit. scient.*, 1886.

(5) G. SCHULTZ et P. JULIUS. — *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe*, Berlin, 1891.

(6) D' LEHNE. — *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck*, Julius Springer, édit., Berlin, 1893.

(7) R. MÖHLAU. — *Organische Farbstoffe*, Brunswick, Vieweg, éditeur, 1892.

Il est d'autant plus regrettable que cet état de choses ait subsisté si longtemps chez nous qu'il est assurément une des causes de notre infériorité vis-à-vis de l'industrie des couleurs organiques qui, née en France, est devenue aujourd'hui le monopole de l'Allemagne.

Nous manquerions pourtant d'impartialité, si nous ne rendions un hommage des plus mérités aux remarquables efforts qui ont été faits depuis plusieurs années dans un des plus importants et des plus originaux de nos périodiques scientifiques français, le *Moniteur du Dr Quesneville*, pour tenir ses lecteurs au courant de toutes les découvertes ayant trait à la chimie des couleurs, mais il est évident que les publications de ce genre ne conviennent qu'incomplètement à l'enseignement et ce n'est pas du reste leur but.

Nous citerons également les importantes publications de nos devanciers MM. Girard et Pabst (1), celles de MM. Depierre (2), Villon (3), dans lesquelles les couleurs ont été plus particulièrement étudiées au point de vue industriel que scientifique; enfin le *Répertoire des matières colorantes* de M. Cazeneuve (4).

Dans la présente publication nous nous sommes placés uniquement au point de vue de *l'enseignement théorique et pratique de la chimie des couleurs organiques*.

Dans ce but, nous nous sommes particulièrement attachés à condenser, sous un format des plus restreints, les principales conceptions admises de nos jours pour expliquer la constitution des matières colorantes.

Classant ces composés en groupes chimiques définis, justifiés par les plus récents travaux, nous avons décrit au début de chaque classe, dans un chapitre spécial, non seulement *le mode d'obtention et les propriétés*

(1) GIRARD ET PABST. — *Encyclopédie chimique, Matières colorantes*, Dunod, éditeur, Paris, 1892.

(2) DEPIERRE. — *Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles*, Baudry et C<sup>e</sup>, Paris, 1891.

(3) VILLON. — *Traité pratique des matières colorantes artificielles*. — Baudry et Cie, Paris, 1890.

(4) CAZENEUVE. — *Répertoire des matières colorantes artificielles*, Storck, éditeur, Lyon, 1893.

NOTA. — M. L. LEFÈVRE annonce en ce moment sous le titre : *Traité des matières colorantes organiques artificielles, de leur préparation industrielle et de leurs applications*, un ouvrage en deux volumes, édité chez G. Masson, Paris, mais ce livre ne nous est pas encore connu au moment où nous mettons sous presse.

Il convient également de citer dans la liste des publications de nos devanciers, les remarquables mais beaucoup plus anciens ouvrages de SCHUTZENBERGER, WURTZ et DECAUX-BOLLEY et KOPP, qui, publiés à la naissance même de l'industrie des matières colorantes artificielles, ne présentent plus aujourd'hui qu'un intérêt historique.

*caractéristiques des couleurs* qu'elle renferme, mais aussi *le rapport existant entre ces propriétés et la constitution* ainsi que les relations que présente celle-ci avec le pouvoir tinctorial. A la suite de ces généralités, nous avons indiqué *les principaux caractères analytiques de la classe*. Toute une série d'observations recueillies, soit dans l'industrie des matières colorantes elle-même, soit au cours de nos travaux personnels sont venues compléter les renseignements nombreux que nous avons puisés dans la littérature chimique moderne.

Nous avons fait suivre chaque étude générale des diverses classes de couleurs d'un *tableau descriptif des principales matières colorantes de la classe* donnant, outre leur *nom commercial et scientifique*, leur *formule de constitution* et *mode d'obtention* ainsi que les plus importantes indications de littérature relatives aux brevets, enfin les principaux *caractères analytiques* de chaque couleur, *les falsifications* auxquelles elle est sujette ainsi que son *emploi en teinture et les moyens de la caractériser sur les fibres teintes*. Après chaque tableau nous avons décrit, dans ses moindres détails, une *préparation type*, convenablement choisie dans chaque groupe pour qu'elle soit la représentation aussi exacte que possible des propriétés et modes d'obtention généraux qui y ont été décrits.

Afin que notre publication soit aussi complète que possible, nous l'avons divisée en cinq fascicules qui paraîtront dans le cours d'une année environ. Chacun d'eux portera, comme dans le traité de chimie organique de Beilstein, la date exacte de la mise en pages pour faciliter les recherches de littérature postérieures à notre publication.

*Lyon le 31 janvier 1896.*

A. SEYEWETZ

P. SISLEY



## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

---

**Sommaire :** Couleur propre d'un corps. — Relations entre la coloration d'un corps et sa constitution. — Chromophore et auxochrome : Théorie de Witt. — Conception de Hartley, Krüss et Schütze. — Corps colorés et matières colorantes. — Diverses théories relatives aux phénomènes de teintures : théorie mécanique, théorie chimique, etc. — Divers modes de teinture des fibres textiles. — Fixation des couleurs sur diverses substances. — Propriétés des chromophores : théorie de Nietzki. — Configuration du chromophore. — Chromophores acides et basiques, groupes salifiables et auxochromes. — Matières colorantes acides et basiques. — Fixation des couleurs par teinture directe. — Mordants. — Fixation des couleurs par impression. — Matières premières de l'industrie des couleurs. — Classification. — Historique.

**Couleur propre d'un corps.** — On appelle *couleur propre d'un corps*, la propriété qu'il possède d'absorber une partie des rayons colorés du spectre et de laisser traverser les autres, s'il est transparent, ou de les réfléchir, s'il est opaque.

**Relation entre la coloration d'un corps et sa constitution.** — Un certain nombre d'éléments, comme le cuivre, le nickel, par exemple, forment presque toujours des combinaisons colorées, tandis que d'autres éléments ne donnent des combinaisons analogues que dans des cas particuliers. Si la coloration n'est pas produite par un corps coloré entrant dans la combinaison, on peut affirmer alors qu'elle dépend du mode de groupement des éléments de la molécule, en d'autres termes qu'elle est en relation intime avec la constitution de la substance.

Les combinaisons colorées du carbone appartiennent à cette catégorie.

Les substances renfermant du carbone et l'un ou plusieurs des éléments : hydrogène, oxygène ou azote, peuvent, bien que présentant la

même composition centésimale élémentaire, être colorées ou incolores. On peut donc déduire de ce fait que *c'est le mode de groupement des atomes dans la molécule d'un corps qui détermine sa coloration.*

**Propriété colorante. Chromophore et auxochrome : Théorie de Witt. Hydrocarbures colorés.** — On ne connaît pas la cause de la coloration ou de la non-coloration d'un corps, mais on sait que des classes bien déterminées de combinaisons chimiques jouissent de propriétés colorantes. Il est donc indispensable pour classer les matières colorantes, de déterminer d'abord leur constitution chimique, puis d'établir les relations existant entre celle-ci et les propriétés colorantes.

En examinant de près les innombrables combinaisons organiques, on s'aperçoit que celles dans lesquelles le carbone n'est uni qu'à des éléments monoatomiques sont le plus généralement incolores.

D'après M. Witt (1), les hydrocarbures, incolores de leur nature, acquerraient des propriétés colorées par l'introduction dans la molécule de certains groupes d'atomes dits *chromophores*, et colorantes par l'introduction d'autres groupes dits *salifiables* ou *auxochromes*.

Il y a pourtant des exceptions à la règle énoncée par Witt. On connaît, en effet, quelques hydrocarbures colorés, tels que le *dibiphénylène* et l'*acénaphthène* qui sont rouges ; de même la *carotène*, un des principes colorants de la racine de carotte (Arnaud et Hesse), est également rouge.

En outre, les hydrocarbures riches en carbone donnent des spectres d'absorption avec bandes caractéristiques dans l'ultra-violet. Ces bandes se rapprochent d'autant plus de la région visible du spectre que le composé est plus riche en carbone.

Cette théorie, bien qu'insuffisante, est néanmoins jusqu'ici la plus générale.

**Conception de Hartley, Krüss et Schütze.** — Il résulte d'expériences dues à MM. Hartley, Krüss et Schütze qu'il est possible d'entrevoir une autre théorie des matières colorantes.

Ces auteurs ont montré que si l'on étudie comparativement les spectres d'absorption des diverses matières colorantes et ceux de ces mêmes substances modifiées par l'introduction de groupes déterminés, tels que  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^2\text{H}_5$ ,  $\text{O-CH}_3$ ,  $\text{SO}^3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , etc., on remarque qu'un même

1) O. N. Witt, *Ber.* IX, p. 522.

groupement a toujours pour effet de déplacer les bandes d'absorption d'un même côté du spectre. Les groupes ci-dessus, par exemple, repoussent les bandes d'absorption du côté du rouge, tandis que d'autres, tels que  $\text{NO}^2$ ,  $\text{NH}^2$ , agissent en sens inverse.

**Chaîne fermée. Liaison intime des éléments.** — Outre les conditions que nous avons énoncées, nécessaires pour qu'une substance jouisse de propriétés colorantes, il paraît indispensable que ses divers atomes de carbone forment une chaîne fermée. C'est pourquoi la presque totalité des couleurs organiques appartiennent à la série aromatique.

**Perte du pouvoir colorant.** — Les groupes qui confèrent aux substances organiques la propriété colorée, appartiennent à la classe des radicaux incomplets et sont susceptibles de fixer de l'hydrogène. Dès que la saturation se produit, la propriété colorée disparaît.

Les combinaisons colorées du carbone sont, en effet, toutes transformées avec une plus ou moins grande facilité en corps incolores par l'hydrogène naissant.

Les réactions qui se produisent ainsi peuvent être de nature très différente.

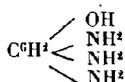
Ainsi, les groupes nitrés sont transformés en groupes amidés qui ne sont plus susceptibles de régénérer le groupe nitré par oxydation. Pour les groupes azoïques, la réaction est toute différente : ils se scindent en deux radicaux aminés.

Si la réduction n'est pas aussi complète, on obtient des produits intermédiaires — *les dérivés hydrazoïques* — qui peuvent être considérés comme les types des substances incolores appelées *leucobases*, susceptibles de régénérer la matière colorante par oxydation.

Un grand nombre de matières colorantes peuvent donner ces leucobases incolores par réduction. — Réciproquement, les produits de réduction incolores peuvent à leur tour être transformés par oxydation en corps colorés.

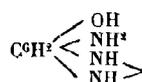
Exemples :

*Le Triamidophénol,*  
*corps incolore*



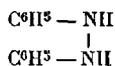
se transforme par oxydation en

*Imidoamidophénol,*  
*corps coloré*



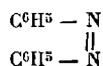
De même :

*L'Hydrazobenzène,*  
*corps incolore*



se transforme par oxydation en

*Azobenzène,*  
*corps coloré*



Les exemples précédents paraissent montrer que c'est la liaison plus intime des atomes d'azote qui a engendré la matière colorante.

Graebe et Liebermann firent déjà en 1867 des remarques analogues au sujet de la liaison des atomes d'oxygène, relativement à la couleur des corps organiques (1).

**Corps colorés et matières colorantes. — Chromogènes et auxochromes.** — Examinons maintenant ce qui différencie le corps simplement colorés de la matière colorante proprement dite. Comme nous l'avons vu, d'après Witt, un groupe spécial d'atomes désigné par lui sous le nom de *chromophore*, introduit dans un hydrocarbure, fait apparaître la coloration. Celle-ci n'est pas susceptible d'être transmise aux fibres textiles par voie de teinture : on n'a là, en effet, qu'une matière colorée. Elle ne devient colorante que par l'introduction dans la molécule du corps d'un ou de plusieurs radicaux acides ou basiques lui communiquant la propriété d'être salifiée. Les corps ne renfermant que le chromophore sont désignés par Witt sous le nom de *chromogènes* et il a donné le nom d'*auxochromes* aux groupements salifiables. Suivant Nietzki, l'intensité de la couleur croît dans une certaine mesure avec le poids moléculaire. Les substances jaunes sont celles dont le poids moléculaire est le moins élevé, puis celui-ci augmentant on obtient dans une même classe des matières colorantes rouges, violettes, bleues, vertes et enfin noires.

## THÉORIES DE LA TEINTURE

---

Plusieurs théories ont été émises pour expliquer les phénomènes de teinture.

Les uns considèrent la teinture comme un fait mécanique, les autres comme une réaction chimique, enfin d'autres assimilent la teinture à

(1) GRAEBE et LIEBERMANN. — *Ber.* 1, p. 106.

l'attraction des matières colorantes par les corps poreux, *le noir animal*, par exemple.

Le parallèle entre la fibre et le charbon animal nous paraît assez mal choisi, vu qu'un très grand nombre de matières colorantes jouissant d'un pouvoir tinctorial très prononcé pour les fibres ne sont que très peu attirées par le noir animal et qu'au contraire celles absorbées le plus facilement par ce dernier n'ont souvent que peu d'affinité pour les fibres. En outre cette assimilation n'explique rien, car sauf les cas où il agit comme oxydant (1), nous ignorons absolument la nature des phénomènes d'attraction qu'il exerce sur les matières colorantes et les lois qui les régissent.

**Théorie mécanique.** — Dans la théorie mécanique de la teinture, on admet que les molécules colorantes abandonnent peu à peu le bain de teinture pour se fixer entre les molécules des fibres sans qu'il y ait d'action chimique.

Avec cette théorie, il est difficile d'expliquer pourquoi toutes les matières colorantes ne teignent pas indistinctement toutes les fibres. Elle n'explique pas non plus pourquoi une même matière colorante donnera souvent des nuances assez différentes en teignant des fibres différentes ni pourquoi certains colorants relativement solides à la lumière lorsqu'ils sont fixés sur certaines fibres deviennent très fugaces fixés sur d'autres.

Les objections à faire à cette théorie ne manquent pas, aussi perd-elle peu à peu ses défenseurs.

**Théorie chimique.** — La théorie chimique suppose une combinaison entre la fibre et le colorant sous l'influence d'une force chimique.

Les partisans de la théorie mécanique objectent que la combinaison chimique entre la fibre et la matière colorante n'est pas obtenue au moyen de proportions définies des corps composants.

Cette objection n'offre pas une grande valeur, car il est certain que si la fibre contracte une combinaison avec le colorant, cette combinaison, qu'elle soit superficielle ou interne, n'est pas complète, sans quoi la fibre serait modifiée profondément dans ses propriétés, ce qui arrive, du reste, lorsqu'une fibre est trop chargée en couleur.

(1) CAZENEUVE. — *Bull. Soc. chim.*, 1889.

Rosenstiehl (1) donne un exemple frappant, celui d'une *pièce d'argent teinte en noir par sulfuration* dans laquelle le nouveau corps coloré ne forme qu'une fraction de la masse totale, quoiqu'il y ait combinaison en rapports atomiques entre le soufre et l'argent. Bien que cette expérience fournisse un argument important à la théorie chimique, l'adhérence qui existe entre la mince couche de sulfure et le métal qui lui sert de support, en fournit un aux partisans de la théorie mécanique. Cette *adhérence* donne même à la teinture une propriété principale : *sa résistance au frottement*. On peut très bien concevoir des teintures où l'action chimique est nulle, tout au moins douteuse. Ainsi la précipitation sur fibre d'oxyde de manganèse (*bistre de manganèse*) paraît être une teinture purement mécanique. En résumé, d'après Rosenstiehl, les forces qui concourent aux opérations de teinture sont de deux sortes : 1° *L'adhérence* qui est toujours en jeu ; c'est une manifestation de l'attraction de la matière pour la matière ; 2° les *forces chimiques* qui interviennent souvent mais qui ne sont pas indispensables.

Les partisans de la théorie chimique admettent que la teinture est due aux caractères à la fois basiques et acides que présentent les fibres animales et aux caractères alcooliques des fibres végétales. Plusieurs faits tendent à prouver ces hypothèses, et il est certain que dans un assez grand nombre de cas il y a réaction évidente entre la fibre et le colorant, c'est-à-dire combinaison chimique. En effet, la *rosaniline* est incolore et ses sels sont colorés ; pourtant, suivant Jacquemin, un écheveau de laine ou de soie plongé dans une solution bouillante de rosaniline se teint en rouge ; il n'est possible d'expliquer ce phénomène qu'en admettant que la fibre joue dans ce cas le rôle d'un acide faible et absorbe peu à peu la base colorante en formant une véritable combinaison saline.

*Hypothèse de Knecht.* — Dans le cas d'un sel d'une base colorante, celui-ci, d'après Knecht (2), serait dissocié par la fibre. En effet, il a montré qu'en teignant de la laine avec du chlorhydrate de rosaniline, il se formait aux dépens de la laine, du chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on retrouvait dans le bain de teinture épuisé, en quantité équivalente à la quantité de rosaniline fixée.

Cette hypothèse expliquerait pourquoi certaines matières colorantes fortement basiques ne teignent que difficilement la laine. On arrive cependant à les fixer en augmentant le caractère acide de la laine par le

(1) ROSENSTIEHL. — *Bull. de Mulhouse*, 1893. p. 413, 417.

(2) KNECHT — *Ber.* (1888), 1537 et 2863.

chlorage ou en teignant avec la base mise en liberté par un alcali, car les sels de ces couleurs sont stables et la laine, ne pouvant les dissocier, ne se teindrait pas.

La soie paraît posséder des propriétés acides plus prononcées que la laine, aussi se teint-elle bien avec les colorants basiques en liqueur neutre.

Des phénomènes analogues se produisent dans la teinture à l'aide des matières colorantes acides. Le plus souvent les fibres animales ne peuvent décomposer les sels des colorants acides et ces derniers doivent être préalablement mis en liberté par l'addition d'un acide fort. Pourtant cette explication n'est pas suffisante, car les sulfoconjugués des colorants du triphénylméthane, colorants acides par excellence, ne teignent guère plus la laine en bain neutre que leurs sels alcalins ; ils se fixent d'autant mieux que l'on ajoute davantage d'acides minéraux dans les bains de teinture.

*Rôle des acides dans la fixation des couleurs.* — Il est probable que ceux-ci facilitent également la teinture, en diminuant la solubilité du colorant ; on peut, du reste, les remplacer par des sels neutres, sulfate de soude, chlorure de sodium, etc., qui jouent le même rôle.

L'acide acétique, au contraire, dans un grand nombre de cas, augmentant la solubilité des acides colorants empêche complètement la couleur de se fixer lorsqu'on l'ajoute en certaine proportion.

On peut également supposer que l'eau, jouant tantôt le rôle d'acide, tantôt le rôle de base, forme avec les matières colorantes de véritables sels, d'où la couleur est libérée par l'addition d'un acide ou d'une base suivant le caractère acide ou basique de la matière colorante.

*Basicité de la fibre.* — Un certain nombre d'acides sulfo-conjugués des corps amido-azoïques présentent une coloration différente de celle de leurs sels alcalins. Dans ce cas, l'acide libre ne teint pas la fibre avec sa couleur propre, mais avec celle de son dérivé alcalin. La fibre joue alors le rôle d'une base.

*Fixation de la couleur à l'état de sel.* — Il est, par exemple, plus difficile d'expliquer par les considérations précédentes la curieuse propriété que possèdent un grand nombre de matières colorantes tétrazoïques et un certain nombre de matières végétales de se fixer directement sur le coton non mordancé à l'état de sels alcalins. Un

grand nombre de matières colorantes se fixent également sur laine et sur soie à l'état de sels alcalins : *azoïques*, *phtaléines* ; on retrouve l'alcali dans les cendres de la fibre.

Dans le cas où il y aurait combinaison, on ne pourrait admettre qu'une combinaison moléculaire d'addition, sans modification de la fibre ou du colorant.

*Modification de l'affinité des textiles pour les couleurs, sous l'action de divers agents.* — En dehors des procédés de mordantage proprement dits, qui consistent à fixer sur les fibres un composé chimique capable de fixer à son tour des matières colorantes pour lesquelles la fibre non mordancée n'avait pas d'affinité, on peut lui faire subir des modifications chimiques qui changent ses affinités pour les colorants.

C'est ainsi que nous avons vu qu'on augmentait l'affinité de la laine pour certaines matières colorantes par le *chlorage*.

La cellulose altérée par les agents oxydants : chlore, acide chromique, hypochlorites (*oxycellulose*) possède la propriété de fixer directement un grand nombre de matières colorantes basiques, tandis que son affinité pour les colorants tétrazoïques est de beaucoup affaiblie.

De même, la nitration de la cellulose lui confère une grande affinité pour les colorants basiques.

C'est ainsi que le *fulmicoton*, la *soie artificielle* de Chardonnet, fixent énergiquement le *bleu méthylène*, le *vert malachite*, la *fuchsine*, etc.

M. Léo Vignon (1) a montré qu'au contraire on donnait au coton une certaine affinité pour les colorants acides en le chauffant en tubes scellés avec de l'ammoniaque (*amidocellulose*). Suivant ce chimiste on remplacerait ainsi une partie des groupements alcooliques de la cellulose par des groupements amidés.

Quoi qu'il en soit, la cellulose a fixé de l'azote d'une manière stable et se teint alors avec les colorants acides.

**Théorie de la dissociation de Léo Vignon.** — Dans une théorie qu'il a émise récemment, Vignon (2) considère la plupart des phénomènes de teinture comme des phénomènes chimiques dans lesquels interviendrait la *dissociation*. D'après ses recherches, les phénomènes de teinture ne se manifestent que lorsque certaines fonctions chimiques existent dans les

(1) LÉO VIGNON. — *Comptes rendus*, mars 1891.

(2) Id. — *Bull. de Mulhouse*, 1893 p. 407.

corps absorbants et dans les matières colorantes. Il est, en outre, deux éléments dont on doit tenir compte, d'après lui, dans l'interprétation des résultats : c'est d'une part, le *poids moléculaire très élevé des textiles* par rapport à celui des matières colorantes, d'autre part *la dissociation*.

On conçoit que si une molécule pesant, par exemple, 4,000 unités. fixe 1, 2... n molécules d'un corps dont le poids moléculaire est relativement faible, il soit difficile de mettre en évidence la loi des proportions définies.

Cette constatation deviendra impossible à réaliser, si la dissociation intervient. Or, on sait que les phénomènes de dissociation sont produits fréquemment par l'action des dissolvants : *l'eau, l'alcool*, dissocient beaucoup de composés. On peut donc supposer que la décoloration par l'alcool d'une fibre teinte à *la fuchsine*, par exemple, est un phénomène de dissociation.

Vignon admet en résumé que, dans leur grande majorité, les phénomènes de teinture sont d'ordre chimique : les règles de l'action chimique suffisent, à condition de faire intervenir un facteur important, *la dissociation*.

Un textile teint par absorption directe est une combinaison chimique qui peut être de nature très variée ; elle peut appartenir à l'ordre des *combinaisons salines* ou des *combinaisons* dites *moléculaires*. Elle peut avoir été obtenue par voie de substitution ou de double décomposition.

Le caractère général des substances teintées réside, en résumé, dans la formation d'une combinaison chimique plus ou moins dissociée ou dissociable par les divers dissolvants.

**Théorie de la dissolution d'Otto Witt.** — M. Otto Witt (1) a émis dernièrement une hypothèse très intéressante sur la théorie de la teinture. Il assimile les phénomènes de teinture à ceux de la dissolution en admettant qu'un solide, *le colorant*, puisse être dissous par un autre solide, *la fibre*.

Les verres colorés par des oxydes métalliques sont des dissolutions solides quoiqu'elles aient été produites par fusion ignée.

Lorsqu'un colorant dissous dans un liquide est enlevé à celui-ci par la fibre, considérée alors comme un véritable dissolvant solide, c'est que

(1) OTTO WITT. — *Sur la théorie de la teinture*, *Monit. scient.*, 1891, p. 694.

dans ce cas, le colorant est plus soluble dans la substance de la fibre que dans le liquide où il était dissous, il y a alors teinture.

Vient-on à plonger la fibre teinte dans un liquide où le colorant est plus soluble qu'il ne l'est dans la fibre, il y a démontage et le colorant abandonne la fibre pour teindre le liquide.

C'est ainsi que la soie teinte en fuchsine, peut être passée dans une solution de savon assez concentrée sans qu'elle déteigne sensiblement, mais cette même soie abandonne tout son colorant lorsqu'on la plonge dans l'alcool absolu ; une simple addition d'eau à la solution alcoolique de fuchsine suffira pour que le colorant se fixe à nouveau sur la fibre. On est ainsi obligé de croire que ce n'est que la concentration de l'alcool qui décidera si la fuchsine restera dissoute ou si elle se fixera sur la fibre de soie.

Cette nouvelle manière d'envisager la teinture permet d'expliquer le fait que les fibres teintes prennent, en général, la nuance des solutions des colorants et non celle des corps solides. Par exemple les fibres teintes avec des couleurs fluorescentes possèdent le dichroïsme qui n'appartient qu'aux solutions de ces couleurs et non aux corps solides.

La théorie de Witt repose donc sur la différente solubilité des divers colorants, d'une part dans la substance de la fibre, d'autre part dans le bain de teinture.

Cela admis, les colorants substantifs pour une fibre seront ceux qui sont plus solubles dans la substance de la fibre que dans l'eau. On peut ainsi établir un parallèle entre la teinture et l'extraction des corps divers par un dissolvant non miscible à l'eau. *Exemple* : le chloroforme se teint en vert en enlevant le vert malachite à ses solutions aqueuses.

*Avantages de l'hypothèse de la dissolution.* — Cette théorie très ingénieuse n'est évidemment qu'une hypothèse, elle a cependant sur les autres théories l'avantage d'expliquer un très grand nombre de phénomènes de teinture comme, par exemple, le démontage d'une fibre par une autre au moyen d'un dissolvant approprié, sans pour cela tomber dans le domaine de la théorie purement mécanique de la teinture. En effet, tout ce que nous savons des dissolutions tend à les assimiler aux phénomènes chimiques. Une dissolution est une combinaison en proportion *indéfinie* par opposition aux combinaisons proprement dites qui sont réglées par la loi des proportions *définies*.

Elle ne porte, du reste, aucun ombrage aux faits connus que nous avons précédemment exposés sur la théorie chimique, rien ne s'opposant

à ce qu'il y ait dans certains cas réaction chimique entre la fibre dissolvant et le colorant corps dissous ; elle explique, en outre, les teintures substantives ne donnant lieu à aucune réaction entre la fibre et le colorant, teintures que l'on peut considérer comme des dissolutions sans dissociation.

**Teinture par imprégnation. — Fixation des oxydes métalliques.**

— Il nous reste à dire quelques mots des teintures *par imprégnation*. En effet, certaines teintures se font au moyen de corps insolubles en suspension dans l'eau, tel l'*azurage du linge* par l'*outrémer*. Dans ce cas, le colorant est évidemment absorbé mécaniquement par les pores des fibres comme le serait un précipité tenu par les pores d'un filtre. C'est l'*imprégnation mécanique*.

Si on plonge de la soie dans une solution d'un sel basique de peroxyde de fer, elle enlève au bain une certaine proportion de peroxyde de fer sous forme d'un sel plus basique ; la fibre s'est ainsi teinte en peroxyde de fer. C'est l'*imprégnation chimique*. La soie est capable de dissocier ainsi un assez grand nombre de sels métalliques.

Quelquefois, il n'y a aucune réaction sur le bain, mais le sel étant dissocié par l'eau lorsqu'on lave la soie, celle-ci reste teinte par l'oxyde métallique et abandonne à l'eau l'acide du sel. Cette fixation d'oxyde sur la fibre ne peut être simplement imputée à la porosité de la fibre et à l'insolubilité de l'oxyde car, en effet, l'oxyde ainsi fixé ne peut être souvent éliminé par des traitements acides lesquels dissoudraient instantanément l'oxyde à l'état de liberté.

*Perte de l'affinité colorante des oxydes par polymérisation.* —

D'autre part, M. Léo Vignon (1) a montré, et nos travaux personnels (2) confirment ce fait, que certains oxydes polymérisables tels que l'*alumine* et les *oxydes stanniques* perdent leur affinité pour la fibre à mesure de l'avancement de la polymérisation. C'est ainsi que certains sels basiques d'alumine polymérisés, non seulement se fixent d'une façon peu intime sur la fibre, mais perdent la propriété de se teindre par la cochenille qui donne un beau cramoisi avec les hydrates normaux.

**Formation de la couleur sur fibre.** — Un autre genre de teinture consiste à faire former directement certains colorants insolubles sur la

(1) Léo VIGNON. — *Comptes rendus*, mars 1891.

(2) SISLEY. — *Recherches inédites*.

fibres par voie chimique. *Exemple* : la fibre est imbibée du sel de soude d'un phénol, séchée, puis passée dans le sel diazoïque d'une amine, il se forme ainsi une matière colorante azoïque insoluble et la fibre se trouve teinte.

De prime abord, il semblerait qu'il n'y a aucune apparence de combinaison ou, pour mieux dire, d'affinité entre la fibre et le colorant ainsi formé et que l'on a affaire à une teinture purement mécanique : il n'en est cependant rien. En effet, non seulement la couleur ainsi obtenue a, suivant la fibre sur laquelle on l'a fait former, une solidité plus ou moins grande au frottement et aux divers agents, mais sa nuance varie légèrement avec les différentes fibres. Si, par exemple, on essaie de faire du *rouge de paranitraniline* sur un tissu d'amiante, on n'aura qu'un *rouge brique* dépourvu d'éclat et de solidité, tandis que le coton donnera un beau *rouge garance* très solide et la soie un *ponceau* très brillant.

De plus, si au lieu de plonger la fibre dans le naphтол d'abord, puis dans le diazoïque, on fait l'opération inverse, la matière colorante se forme mais adhère à peine à la fibre, ce qui indiquerait que le naphтол dont on imprègne en premier lieu la fibre, contracte avec celle-ci une véritable combinaison qui paraît analogue à celle que les fibres végétales forment avec le *tannin*. Cette substance sert, comme on le sait, à fixer sur le coton un grand nombre de matières colorantes qui ne sont pas retenues directement par cette fibre.

C'est cette force qui retient les colorants fixés avec plus ou moins d'énergie sur la fibre, que Rosensthiel appelle l'*adhérence*. C'est elle qui, comme nous l'avons vu plus haut, donne à la teinture la résistance au frottement. La nature chimique de la fibre joue évidemment un rôle dans ce phénomène.

*Fixation des couleurs sur diverses substances autres que les fibres textiles.* — Les fibres textiles ne possèdent pas seules la propriété de fixer les matières colorantes. Il y a un certain nombre de couleurs qui peuvent teindre diverses substances incrustantes comme celle qui recouvre, par exemple, la fibre végétale appelée *jute*.

Plusieurs matières colorantes sont retenues par des corps neutres tels que *le soufre, le noir animal, la gélatine, l'albumine, la caséine, la corne, les os, le cuir, l'ivoire, les plumes, les cheveux*, etc.

Il est très difficile, à priori, de considérer ces diverses propriétés des matières colorantes comme un phénomène unique. Par exemple, la teinture, d'une part, des corps neutres comme le soufre, le noir ani-

mal, etc., d'autre part, celle des substances nettement basiques ou acides. Dans ce dernier cas, il paraît y avoir en effet nettement salification, puisque ce sont justement les couleurs basiques qui se fixent sur les corps acides et les substances basiques qui retiennent les colorants acides.

**Propriétés des chromophores. — Théories de Nietzki.** — Il ne paraît pas exister de chromophores monoatomiques dont l'introduction dans la molécule d'un carbure suffise pour donner naissance à une couleur ; il faut, d'autre part, la présence d'un radical salifiable et il semble, en outre, nécessaire, que ce radical forme une chaîne fermée avec le chromophore pour que la substance soit douée de propriétés colorantes (voir Dérivés nitrés).

Il en est de même lorsqu'un chromophore polyatomique est introduit dans plusieurs radicaux hydrocarbonés à raison d'une atomicité pour chacun d'eux. Dans ce cas, si les radicaux ne sont pas reliés entre eux, la matière colorante ne préexiste pas.

Ainsi les cétones simples ne sont pas des substances colorantes, tandis que les cétones à chaîne fermée, comme la *diphénylènecétone* :

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CO}$$

le sont. Il en est de même des *quinones*. L'*Azobenzène* fait exception à cette règle.

Un des plus importants chromophores est assurément le groupement cétonique = C=O, surtout lorsqu'il est double comme dans les quinones.

Certains chromophores dérivent du groupement cétonique par remplacement de l'oxygène diatomique au moyen d'autres éléments, soit diatomiques ou même triatomiques :



Ils ont un pouvoir colorant plus grand que le groupement cétonique simple.

On peut dire qu'en général, les chromophores les plus simples donnent d'abord des matières colorantes *jaunes*, puis à mesure qu'ils deviennent de plus en plus compliqués, on obtient du *rouge*, puis du *bleu*.

Nietzki (1) a montré qu'on devait classer un grand nombre de couleurs dans les *dicétones* (ortho et paraquinones) en considérant comme formule

(1) NIETZKI, — *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 7 (Julius Springer, Berlin 1894).

initiale celle de la quinone la plus simple, dont on représente la constitution par le schéma n° 1, adopté d'une façon générale aujourd'hui à la place du schéma n° 2.

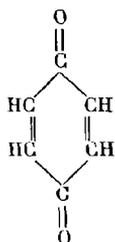


Schéma N° 1

Quinone

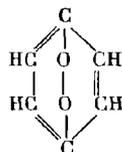
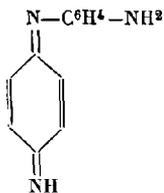


Schéma N° 2

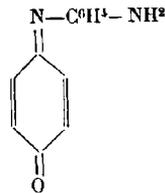
Nietzki rapporte donc toutes les formules des matières colorantes dérivées de la quinone imide, comme celles des *indamines* et des *indophénols*, au type n° 1, dans lequel on suppose que le carbone tertiaire du noyau benzénique est devenu secondaire.



Quinone diimide

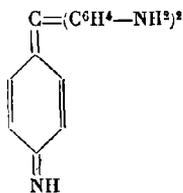


Indamine

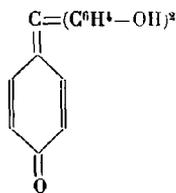


Indophénol

Il établit même un parallèle entre les *indamines* d'une part, et la *rosaniline* ainsi qu'entre les *indophénols*, d'autre part, et l'*acide rosolique* qu'il considère comme renfermant un groupement cétonique dans lequel l'oxygène serait remplacé par un résidu méthanique bivalent.



Rosaniline

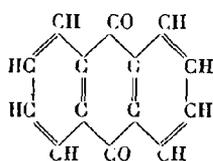


Acide rosolique

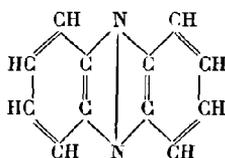
Mais, les récents travaux de M. Rosensthiel (1) ont montré l'inexactitude de cette très ingénieuse conception. (Voir Dérivés de la Rosaniline).

Les *orthoquinones* sont également le point de départ de matières colorantes. Les *Azines*, par exemple, qui en dérivent ont beaucoup d'analogie avec les dérivés des *paraquinones*. Quand on fait réagir une orthodiamine sur une orthoquinone, les atomes d'hydrogène des groupements amidogènes de l'orthodiamine s'en vont et il reste des azotes tertiaires. Il se forme un nouvel hexagone composé de quatre atomes de carbone et de deux atomes d'azote, qui peut être comparé au noyau paraquinonique.

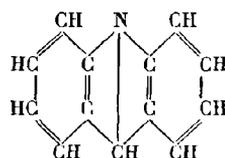
L'analogie est encore beaucoup plus grande si l'on compare l'*azine aromatique* la plus simple à l'*anthraquinone* ainsi qu'à l'*acridine*.



Anthraquinone

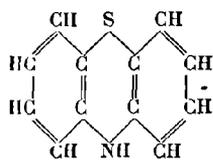


Phénazine

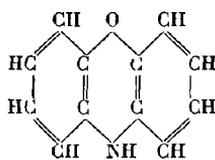


Acridine

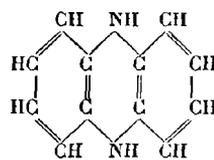
On obtient des noyaux analogues, lorsque des radicaux bivalents, comme l'oxygène, le soufre ou le groupe imidé viennent se substituer à l'hydrogène de la diphenylamine entre les deux noyaux benzéniques, en ortho par rapport à l'azote.



Thiodiphénylamine



Phénoxazine



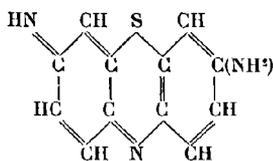
Imidodiphénylamine

Nietzki (2) fait un rapprochement entre les paraoxy et amidodérivés de ces corps qui sont les *leucobases* d'importantes matières colorantes (oxazones et thiazones) et les indamines et les indophénols. De même

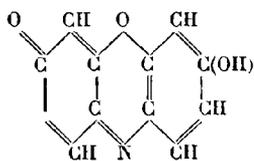
(1) ROSENSTHIEL. — *Bul. Soc. chim.*, 1894, 1895.

(2) NIETZKI. — *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 9.

qu'eux ils renferment un résidu paraquinonique, mais ils s'en différencient par la présence d'un radical diatomique en ortho par rapport à l'azote tertiaire.

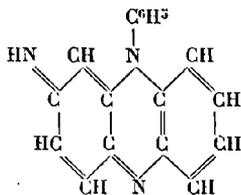


Thiazine  
(Thionine)

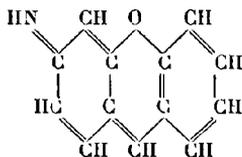


Oxazone  
(Resorufine)

Le radical diatomique peut être remplacé par le groupe imide simple ou substitué ; de même à la place de l'azote tertiaire on peut introduire un résidu méthanique triatomique ou un radical phénylméthanique :

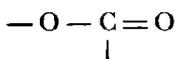


Induline



Pyronine

Il y a des matières colorantes où on admet la présence de la chaîne lactonique.



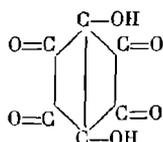
Dans d'autres, l'atome d'oxygène de cette chaîne peut être remplacé par un atome d'azote secondaire (couleurs dérivées de l'indigo).

**Configuration du chromophore.** — La constitution des chromogènes que nous avons cités jusqu'ici montre que le chromophore est le plus souvent contenu dans une chaîne fermée sous forme d'un groupement spécial qui se différencie des autres par des liaisons particulières.

Nietzki (1) donne des exemples caractéristiques pour confirmer cette remarque.

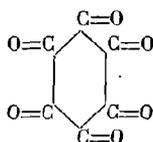
(1) NIETZKI. — *Chemie der organischen Farbstoffe*, 1894, p. 10.

Il fait observer que, dans les matières colorantes quinoniques, il y a deux atomes de carbone secondaires et quatre tertiaires. Si l'on prend un corps renfermant quatre atomes de carbone secondaires comme l'acide *rhodizonique* :



Acide rhodizonique

la propriété colorante subsiste encore, mais si l'on considère la *perquinone* ou *triquinoyle*,  $C^6O^6$ , ce composé est incolore, car ses six atomes de carbone sont secondaires :

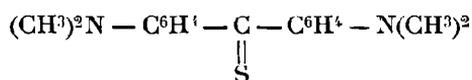


Perquinone

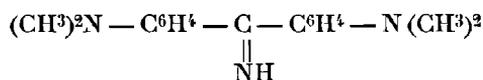
Du reste, un phénomène analogue se produit lorsque par réduction de la quinone on la transforme en hydroquinone, c'est-à-dire en un corps dont tous les atomes de carbone sont tertiaires.

Nietzki ne considère pas du tout comme absolue la présence d'une chaîne hétérogène dans la molécule d'une substance pour qu'elle soit douée de propriétés colorantes, et il cite deux composés :

*La Tétraméthylthiothiobenzophénone* :



*L'Auramine*



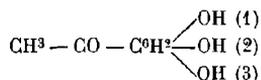
qui sont des matières colorantes, bien que renfermant les chromophores CS et CNII dans une chaîne ouverte.

La combinaison oxygénée correspondante :

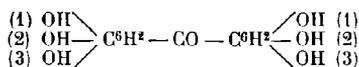
*La Tétraméthyldiamidobenzophénone*

est à peine colorée mais teint le coton tanné en jaune faible.

Quelques acétones, renfermant des groupes hydroxylés voisins, bien que faiblement colorées, comme la *gallacétophénone* :



ou même incolores, comme l'*hexaoxydiphénylcétone* :



sont de puissants colorants pour mordants.

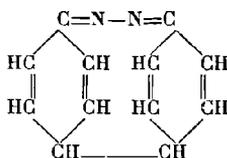
*Cas spécial des dérivés nitrés.* — Nietzki reconnaît l'insuffisance de cette règle pour ce qui concerne les dérivés nitrés, dans lesquels on voit exceptionnellement un groupe monoatomique se comporter comme chromophore. Peut-être existe-t-il certaines relations, dans les phénols ou les amines nitrées, entre les groupes  $\text{NO}^2$  et les oxhydriles ou les amidogènes.

Peut-être les nitrophénols possèdent-ils une constitution analogue à celle des *nitrosophénols* que l'on envisage aujourd'hui comme des *quinones oximes*.

*Anomalies relatives aux azoïques composés.* — On peut également douter de la constitution simple que l'on est généralement habitué à attribuer aux composés azoïques, notamment à l'*azobenzène*. En effet, on sait que la substitution d'un seul hydrogène dans un carbure benzénique ou de deux hydrogènes dans deux résidus de carbure aromatique par un radical diatomique, donnent des composés incolores ou peu colorés, pourtant l'azobenzène est une substance fortement colorée et un chromogène très actif. Il est douteux, d'après Nietzki (1) que la formule

(1) NIETZKI. — *Chemie der organischen Farbstoffe*, 1894, p. 12.

simple de l'*azobenzène* :  $C^6H^5 - N = N - C^6H^5$  soit la vraie, mais plus probable qu'on doive la représenter par le schéma suivant :



Azobenzène

qui a quelque analogie avec le schéma quinonique.

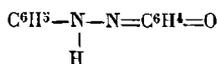
Armstrong (1) préconise une formule analogue à celle-ci, mais dans laquelle la liaison des deux noyaux a lieu en ortho et non en para, pourtant la transformation de l'*azobenzène* en *benzidine* milite en faveur de la première formule.

La grande facilité avec laquelle l'*azobenzène* se transforme en *hydrazobenzène* et ce dernier en *benzidine* semblent indiquer qu'il existe entre les deux noyaux aromatiques une liaison mobile analogue à celle des quinones.

Nietzki se basant sur le cas de tautomérie que présentent les composés azoïques substitués, avec les hydrazones, a montré qu'il serait possible de les classer dans les quinones :



Oxyazobenzène



Benzoquinonephénylhydrazone

**Chromophores acides et basiques.** — L'introduction d'un chromophore dans la molécule d'un corps lui communique des propriétés alcalines ou acides, mais jamais complètement neutres.

Ce caractère se trouve encore augmenté dans l'un ou l'autre sens par les groupements auxochromes ou salifiables. D'après cela, on peut donc diviser les chromophores en *acides et basiques*.

Le groupe *quinonique*, par exemple, est un chromophore fortement acide. Ainsi les hydrocarbures hydroxylés n'ont qu'un faible caractère *acide*, tandis que les oxyquinones ont des propriétés acides très marquées,

(1) ARMSTRONG. — *Proc. Chem. Soc.* 1892, 101.

Le groupe *nitré* se comporte également comme le précédent. Lorsque le chromophore azoté ne renferme pas d'oxygène, il communique aux corps des propriétés basiques.

**Groupes salifiables et auxochromes.** — Les groupements salifiables ne se comportent pas tous de la même façon, aussi les divise-t-on en deux classes :

1° *Ceux qui sont formés par des radicaux acides très marqués comme les groupements  $\text{SO}^3\text{H}$  et  $\text{COOH}$ .*

2° *Ceux formés par des radicaux ayant un caractère faiblement acide ou basique, comme les oxhydriles ou les amidogènes.*

Les premiers communiquent au chromogène des propriétés acides sans exercer d'influence sensible sur sa coloration. Ces groupes ont, au contraire, une tendance à diminuer l'intensité colorante et leur action se traduit par une augmentation notable de l'affinité de la couleur pour la fibre.

Exemple : L'*azobenzène*  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^6\text{H}^5$  n'a, en qualité de corps neutre, aucune affinité pour les fibres animales. Si on introduit dans ce corps les groupes  $\text{SO}^3\text{H}$  ou  $\text{COOH}$  il acquiert de faibles propriétés colorantes.

L'influence des groupements amidés et hydroxylés est toute différente. Non seulement ils communiquent au chromogène des propriétés basiques ou acides, mais ils augmentent son pouvoir colorant qu'ils modifient quelquefois complètement.

Witt désigne les radicaux de la première catégorie sous le nom de *groupes salifiables proprement dits* et d'*auxochromes*, ceux de la deuxième.

Il est possible qu'il existe des relations entre ces groupements et les chromophores. Jusqu'ici on ne peut rien affirmer, bien que l'on constate, par exemple, une augmentation considérable des propriétés acides des auxochromes hydroxylés dans les oxyquinones, les phtaléines et les couleurs dérivées de l'acide rosolique.

**Auxochromes amidés dans les chromophores basiques.** — Les groupes amidés auxochromes se comportent d'une toute autre façon dans les chromophores basiques.

Ainsi, d'après Nietzki (1) la *rosaniline* renfermerait le chromophore

(1) *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 14.

$=C=R=NH$  ainsi que deux groupes amidés auxochromes et la fixation de la première molécule d'acide (sel monoacide) se ferait dans le groupe imidé. C'est par l'intermédiaire de ce dernier que la matière colorante se fixerait sur les fibres textiles.

Ce fait est encore plus évident dans les *azines*. Cette classe de couleurs renferme le chromophore :



Les plus simples représentants de cette classe sont des bases faibles dont les sels ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide : leur couleur est rouge ou violette.

Les azines diamidées comme, par exemple, la *diamidodiazine* (*Rouge de toluylène*) sont des bases fortes qui forment des sels rouges monoacides, mais stables.

Le radical acide est aussi lié au groupe azinique et les groupes amidés ne se salifient qu'en présence d'un excès d'acide, en donnant des matières colorantes intenses bleues et vertes. Or, le *rouge de toluylène* colorant les fibres en rouge et non en bleu ou en vert, on en conclut que le groupe azinique seul provoque l'affinité du colorant pour la fibre.

On peut donc déduire des exemples précédents que les *groupes amidés auxochromes augmentent le caractère faiblement basique* du chromophore, mais ne se comportent pas, en réalité, comme des éléments salifiables. Néanmoins, l'intensité de la coloration est très sensiblement augmentée.

Si l'on atténue le caractère basique ou acide d'une matière colorante, par l'introduction dans la molécule de groupements venant neutraliser dans une certaine mesure les propriétés acides ou basiques des radicaux qui lui communiquent ce caractère, on diminue l'affinité de la couleur pour les fibres textiles, car ainsi que l'a énoncé Witt :

*Parmi deux matières colorantes analogues, la meilleure est celle qui possède les propriétés salifiables les plus marquées.*

**Matières colorantes acides et basiques.** — On peut donc, d'après ce que nous avons vu, distinguer deux grandes classes de colorants :

*Les matières colorantes acides et les matières colorantes basiques.* Les corps colorés neutres comme, par exemple, l'*indigo*, n'ont aucune affinité pour les fibres. On ne peut les utiliser en teinture qu'en les transformant en un composé intermédiaire soluble, salifiable, qui est susceptible d'être fixé par les fibres, puis en régénérant la matière colo-

rante sur la fibre elle-même, à partir de cette substance. On peut également rendre les couleurs salifiables par la *sulfoconjugaison* (Carmin d'indigo).

**Fixation des Couleurs par teinture directe.** — Les matières colorantes acides et basiques ne se fixent directement, en général, que sur les fibres d'origine animale. Les fibres végétales ne peuvent au contraire être teintées avec ces colorants qu'après avoir été préalablement mordancées.

Pour les matières colorantes basiques, on utilise dans ce but l'acide tannique qui donne avec ces couleurs des combinaisons sensiblement insolubles dans l'eau.

**Emploi des mordants.** — Si on plonge le coton dans une solution d'acide tannique, une partie de cette substance reste sur la fibre, même après lavage, et le coton peut ensuite fixer la plupart des couleurs basiques comme la laine ou la soie.

Pratiquement, on emploie pour le mordantage, outre le *tannin*, l'*émétique* ou d'autres préparations antimoniées ainsi que les *sels de zinc*, de *fer*, la *gélatine* : il se forme une combinaison insoluble d'acide tannique et d'oxyde d'antimoine, par exemple, qui fixe les matières colorantes basiques avec la plus grande facilité.

Les couleurs résistent ainsi mieux au savon et au lavage que celles obtenues avec le tannin seul.

Différentes matières colorantes acides possèdent la propriété de former des *laques* avec les oxydes métalliques. Ces laques ont une couleur très différente de celle de la matière colorante primitive et la teinte obtenue varie avec la nature du métal.

Cette propriété est très souvent utilisée en teinture pour fixer les matières colorantes sur les fibres textiles, particulièrement sur le coton. La teinture au moyen des couleurs dérivées de l'anthraquinone a lieu exclusivement par cette méthode, il en est de même pour la majorité des matières colorantes naturelles.

**Rapport entre la fixation des laques insolubles et la constitution des couleurs.** — Ce procédé de fixation des matières colorantes est très curieux et très difficile à expliquer. En effet, on pourrait croire, a priori, que toutes les matières colorantes qui forment des laques peu solubles avec les sels métalliques sont susceptibles d'être fixées sur les fibres au moyen des oxydes métalliques. Il n'en est rien cependant,

et il paraît, en outre, nécessaire pour que la matière colorante reste fixée qu'elle forme avec la fibre une sorte de combinaison, sans quoi elle se précipiterait à sa surface et serait ensuite éliminée mécaniquement par les lavages.

Ainsi, les couleurs dérivées de l'*éosine* fixées par l'intermédiaire des sels de plomb sont dans ce cas, tandis que celles du groupe de l'*alizerine* restent très bien fixées et forment une combinaison si intime avec le mordant et la fibre, qu'il n'est pas possible de déceler au microscope la présence des particules de matière colorante précipitée. Cette propriété paraît être en relation intime avec la constitution particulière de certains groupes dans la molécule (Voyez matières colorantes oxyquinoniques).

**Appréciation du pouvoir colorant.** — Pour apprécier la valeur technique d'un colorant, il n'y a qu'un procédé : *la teinture*. Toutes les autres méthodes de titrage proposées dans ce but sont plus ou moins erronées et influencées par les impuretés de la substance. C'est seulement dans le cas d'une matière colorante pure que l'essai de teinture peut être complété par des déterminations pondérales.

Ainsi, on détermine dans l'*alizerine* en pâte, après l'avoir soigneusement lavée, sa teneur en eau et en cendres.

L'essai de teinture n'est autre alors qu'une comparaison entre le pouvoir colorant de la substance et celui d'une matière colorante type dont on connaît la teneur en produit pur.

*But d'un essai par voie de teinture.* — Cet essai par voie de teinture peut avoir deux buts :

1° *Déterminer la richesse absolue de la matière colorante par rapport à un type connu.* Ce sont les essais que réalisent les fabricants de couleurs. Ils consistent à épuiser complètement les bains de teinture sans s'inquiéter si le procédé de teinture peut être applicable à tous les cas prévus par la pratique.

2° *Déterminer la valeur pratique de la matière colorante, également par rapport à un type connu,* mais en reproduisant en petit les conditions de la pratique tinctoriale, c'est-à-dire en faisant entrer tous les facteurs, de temps, de température et de concentration des bains qui seraient exigibles en grand. Il faudra évidemment ne pas s'inquiéter de la quantité de matière colorante qui pourra rester dans le bain, au bout du temps que l'on consacre généralement dans la pratique à

la teinture, en se conformant aux conditions d'application habituellement mises en œuvre.

Le chimiste coloriste doit pratiquer ces deux essais pour apprécier la valeur comparative de deux matières colorantes.

Si l'on fait deux essais de teinture dans les mêmes conditions sur deux écheveaux identiques de laine, soie ou coton, on peut avec de l'exercice arriver à apprécier entre les teneurs de deux matières colorantes, une différence de 2 à 3 % en substance pure.

Dans un deuxième essai, on peut amener les deux échantillons à avoir la même intensité colorante et par un calcul simple, il est facile de déterminer la quantité de matière colorante pure que renferme la substance à analyser.

**Fixation des couleurs par impression.** — Dans l'impression, les matières colorantes basiques ainsi que celles de caractère acide susceptibles de former des laques avec les oxydes métalliques peuvent être utilisées.

Pour employer les *matières colorantes basiques*, on utilise leur propriété de fournir des laques insolubles avec le tannin.

La plupart de ces combinaisons, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'acide acétique étendu. On imprime la matière colorante en même temps que le tannin et l'acide acétique. La laque tannique dissoute dans l'acide acétique pénètre la fibre, puis l'acide acétique étant chassé par le vaporisage, la matière se fixe à l'état de laque insoluble. En la passant ensuite dans un bain d'émétique, la couleur acquiert une plus grande solidité.

Les *matières colorantes acides*, comme l'*alizarine*, sont fixées d'une manière analogue. On imprime la couleur à l'état d'acide libre en même temps que le mordant métallique à l'état d'*acétate*, de *sulfite*, de *sulfo-cyanure* ou d'*hyposulfite*, de *fer*, *aluminium*, *chrome*, etc. Par le *vaporisage*, le sel métallique est dissocié, l'oxyde se combine à la fibre et à la matière colorante.

D'autres fois, on imprime seulement le mordant à l'état d'*acétate*; par le vaporisage l'oxyde reste fixé sur la fibre, et après un fixage convenable l'étoffe peut être teinte par les couleurs appropriées.

Enfin, un grand nombre de couleurs ne nécessitant pas de mordantage sont imprimées soit à l'état de base lorsqu'il s'agit de colorants basiques, soit additionnées d'un acide approprié lorsqu'on a affaire à des colorants acides.

**Matières premières. — Traitement du goudron de houille.** — Les matières premières qu'utilise l'industrie des couleurs sont toutes des produits extraits du *goudron de houille*, le *benzène et ses homologues*, *toluène*, *xylène*, le *naphthalène et l'anthracène*.

Le goudron de houille des usines à gaz est d'abord soumis à la distillation, et les produits de distillation : *huiles légères*, *huiles moyennes*, *huiles lourdes*, fournissent les matières premières des carbures que nous avons cités. Ceux-ci sont isolés à l'état de pureté soit dans les fabriques de matières colorantes elles-mêmes, soit dans des usines spéciales qui fabriquent en outre, à partir de la benzine et de ses homologues, l'*aniline*, les *toluidines*, les *xylidines*, le *phénol*, l'*acide salicylique*, la *benzaldéhyde*, etc., etc.

A partir de la naphthaline, les *naphtylamines*, les *naphtols*, l'*acide phtalique*, etc., etc.

Enfin l'*anthracène* donne l'*anthraquinone*, matière première de la fabrication de l'*alizarine*.

Nous ne nous étendrons, du reste, pas sur la fabrication des matières premières, que l'on peut trouver aisément dans les ouvrages scientifiques spéciaux et qui sortirait trop du cadre de notre publication.

## CLASSIFICATION

---

Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Celle qui paraît préférable à toutes consiste à les grouper d'après leur constitution chimique, en tenant compte particulièrement de la nature des chromophores. Cette classification présente néanmoins de nombreuses lacunes, étant donné le nombre encore assez considérable de matières colorantes dont on ne connaît pas la constitution.

Cette classification est loin d'être absolue. Elle subit constamment des modifications à mesure que la constitution des matières colorantes est établie d'une façon plus certaine. Un certain nombre de groupes de couleurs considérés autrefois comme différents sont réunis aujourd'hui dans la même classe. C'est ainsi qu'actuellement on place les *indulines*, à cause de leur ressemblance avec les *safranines*, dans la classe des *azines*. Leur analogie avec les *oxazines* et les *thiazines* (autrefois *oxy* et *thioindamines*) fait grouper tous ces corps dans une seule et même classe, celle des *quinones imides*, etc.

Voici la classification que nous adopterons au cours de cet ouvrage

## CLASSIFICATION

- 1<sup>re</sup> CLASSE. — Matières colorantes nitrées.
- 2<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes azoïques
- 3<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes azoliques
- |  |
|--|
| a. — dérivés amidoazoïques.  |
| b. — dérivés oxyazoïques.  |
| c. — dérivés amido et oxyazoïques teignant les mordants métalliques. |
| d. — polyazoïques dérivés des corps amidoazoïques.                   |
| e. — polyazoïques dérivés des diamines.                              |
- 4<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes hydrazoniques.
- 5<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes nitrosées ou quinones oximes.
- 6<sup>e</sup> CLASSE. — Oxyquinones (couleurs dérivées de l'anthracène).
- 7<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes dérivées du di et du triphénylméthane
- |                                    |
|------------------------------------|
| a. — dérivés du diphenylméthane.   |
| b. — dérivés de la rosaniline.     |
| c. — dérivés de l'acide rosolique. |
| d. — Phtaléines.                   |
- 8<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes dérivées de la quinone imide
- |                              |
|------------------------------|
| a. — Indamines.              |
| b. — Indophénols.            |
| c. — Thiazines et thiazones. |
| d. — Oxazines et oxazones.   |
| e. — Azines.                 |
| f. — Indulines.              |
| g. — Quinoxalines.           |
| h. — Fluorindines.           |
- 9<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes dérivées de l'indigotine.
- 10<sup>e</sup> CLASSE. — Oxykétones anthones.
- 11<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes dérivées de la quinoléine et de l'acridine.
- 12<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes thiobenzényliques ou thiazoliques.
- 13<sup>e</sup> CLASSE. — Matières colorantes non classées.

## HISTORIQUE

La découverte des matières colorantes artificielles est liée aux premières recherches scientifiques sur les produits de la distillation de la houille. Le développement de l'industrie du gaz d'éclairage est donc la cause première de la création des couleurs artificielles.

RUNGE, le premier, en 1834 (1), retira du goudron de houille une matière colorante, l'*acide rosolique*, dont il signala les propriétés tinctoriales. Ses expériences passèrent inaperçues et ne donnèrent lieu à aucune application pratique.

La découverte par GUINON de Lyon, en 1845, des propriétés tinctoriales de l'*acide picrique* dont LAURENT, en 1841 (2), venait de donner un procédé de préparation industriel au moyen du phénol retiré des huiles de houille; en outre, la découverte de la *Murexide* dont SCHLUMBERGER (1853) (3) donna un procédé de préparation et d'application, attirèrent l'attention des chimistes sur la possibilité de l'application à la teinture de matières colorantes préparées artificiellement.

C'est PERKIN, élève d'Hofmann, qui, en découvrant la *Mauvéine* par l'action des oxydants sur l'aniline (1856) (4), fonda l'industrie des matières colorantes artificielles. En effet, dès ce moment l'attention des chimistes était attirée sur l'aniline et ses dérivés. NATHANSON, la même année, signale la coloration rouge que prend l'aniline lorsqu'on la chauffe avec la liqueur des Hollandais (5), et deux ans plus tard HOFMANN (6) observait le même phénomène en employant le tétrachlorure de carbone.

C'est EMMANUEL VERGUIN, chimiste lyonnais, qui, étudiant à son tour l'aniline, découvrit que cette base, traitée par le perchlorure d'étain anhydre, donnait naissance à une magnifique matière colorante rouge. Doué d'un esprit pratique et placé dans un centre tinctorial de premier ordre, il sut comprendre l'importance industrielle de sa découverte. Il céda son procédé à MM. RENARD FRÈRES, de Lyon, qui prirent le

(1) *Ann.* (1834), t. XXXI, p. 65.

(2) *Ann. chim. phys.* (3), III, 195.

(3) *Bull. de Mulhouse*, t. XXIII, p. 242.

(4) *Pat. angl.*, n° 1984, 26 août 1856.

(5) *Ann.*, XLVII, p. 73.

(6) *Compt. rendus*, t. XLVII, p. 492, 20 septembre 1858, et *Proceedings of the Royal Society* vol. IX, p. 284.

8 avril 1859 le brevet pour la préparation et les applications de la *Fuchsine* (1).

Le succès de la nouvelle matière colorante fut immense et eut un grand retentissement; aussi, en l'espace d'un ou deux ans, on vit surgir une quantité considérable de brevets permettant de préparer la nouvelle couleur. Ce fut une véritable fièvre, tout fut breveté, jusqu'aux corps les plus rares de la chimie.

Parmi cette foule de brevets, quelques-uns marquèrent un véritable progrès sur le procédé original de Verguin.

Tels sont ceux de GERBER KELLER (2), procédé au nitrate mercurique; de MEDLOCK (3), NICHOLSON (4), GIRARD ET DE LAIRE (5) qui brevêtèrent l'acide arsénique comme agent générateur du rouge.

En 1861, LAURENT ET CASTHELAZ brevêtèrent le procédé à la nitrobenzine, au fer et à l'acide chlorhydrique qui fut repris et perfectionné par COUPIER (1866), et est encore suivi de nos jours.

Partant de la nouvelle couleur, on essaya d'en dériver d'autres : CH. LAUTH (6), essayant de fixer les radicaux des aldéhydes sur la rosaniline, découvrit un violet et un bleu fugaces. GIRARD ET DE LAIRE (7) (1861), en faisant réagir l'aniline sur la fuchsine, découvrent les *violettes* et les *bleus phénylés*, que NICHOLSON, l'année suivante, arrive à rendre solubles par la sulfonation (8).

On reprend, d'autre part, l'étude de l'acide rosolique pour lequel J. PERSOZ, KOLBE et SCHMITT (9) venaient de trouver des procédés pratiques de préparation à partir du phénol.

Les procédés de PERSOZ furent exploités par la maison GUINON, MARNAS ET BONNET, de Lyon, dès la fin de l'année 1859, c'est-à-dire avant la publication des travaux de Kolbe et Schmitt. Ces procédés furent tenus secrets jusqu'en 1862, où un brevet fut pris pour la préparation de la *Coralline* (10), sel alcalin de l'acide rosolique. Ce corps, chauffé avec l'ammoniaque, donna un bel écarlate, la *Péonine*, et avec l'aniline un bleu lumière très éclatant, l'*Azuline* (11).

(1) Brev. franç., n° 40635. *Pat. angl.*, 8 avril 1859.

(2) *Pat. angl.*, n° 2749, 3 décembre 1859.

(3) » » 126, 18 janvier 1860.

(4) » » 184, 25 janvier 1860.

(5) » » 1300, 26 mai 1860.

(6) Décembre 1859.

(7) *Pat. angl.*, n° 97, 12 janvier 1861.

(8) NICHOLSON : *Pat. angl.*, n° , 24 juillet 1862.

(9) *Ann.*, t. LXIX, p. 109.

(10) *Pat. angl.*, n° 2130, 28 juillet 1862.

(11) » n° 2132, 28 juillet 1862.

C'est à cette époque qu'HOFMANN fit ses mémorables travaux sur la composition de la rosaniline et démontra sa formation à partir d'un mélange d'aniline et de toluidine (1).

D'autres savants avaient déjà étudié cette question, parmi lesquels il faut citer GUIGNET (2), BÉCHAMP (3), WILLM (4), PERSOZ, DE LUYNES et SALVÉTAT (5), KOPP (6), BOLLEY (7).

HOFFMANN démontre que le bleu d'aniline de Girard et de Laire est de la *rosaniline triphénylée*. Cette découverte l'amène à étudier l'introduction des radicaux alcooliques gras dans la rosaniline ce qui le conduit à la découverte des violets à l'iode, *Violetts Hofmann* (8).

En essayant de rendre plus solide le bleu à l'aldéhyde de Lauth. CHERPIN, chimiste chez Usèbe, découvre le *Vert à l'aldéhyde* (9), colorant qui eut une vogue passagère et fut bientôt détrôné par le *vert à l'iode* découvert par KEISSER, de Lyon (10) dans les produits accessoires de la fabrication du violet. En 1863, LIGHTFOOT découvre le *noir d'aniline* par l'emploi du chlorate et des sels de cuivre (11) et CORDILLOT le procéda au prussiate (12).

C'est à GRIESS que revient l'honneur de la découverte de la classe des *corps azoïques*, il découvre et étudie, en collaboration avec CARO et MARTIUS, le *Brun de phénylène* et le *Jaune d'aniline*.

Le *Jaune naphтол* est découvert par MARTIUS (13) en 1864. En 1866, CARO et WANKLYN montrent les analogies de constitution entre l'acide rosolique et la fuchsine, GIRARD ET DE LAIRE préparent le *Bleu de diphénylamine* avec le sesquichlorure de carbone (14).

POIRIER et CHAPPAT (15) préparent le *Violet de méthyle* (violet de Paris) par oxydation de la diméthylaniline, réaction qui avait déjà été entrevue par LAUTH en 1861.

(1) HOFMANN. — *Rapport sur les produits chimiques industriels de l'exposition internationale de Londres, 1862*. — *Sur les couleurs mauve et magenta*, *Monit. scient.*, 1862, p. 577.

(2) GUIGNET. — *Bull. Soc. chim.* Paris 23 décembre 1859.

(3) BÉCHAMP. — *Ann. de chimie et de physique*, t. LIX, p. 396.

(4) WILLM. — *Bull. Soc. chim.*, Paris, 27 juillet 1861.

(5) *Comptes rendus*, t. LI, p. 538, 1087.

(6) *Ann.* t. LXI, p. 222.

(7) BOLLEY. — *Dingl., pol. J.*, t. CLX, p. 57.

(8) HOFMANN. — *Pat. angl.* n° 1291, 22 mai 1863.

(9) *Pat. angl.*, n° 97, 12 janvier 1863.

(10) *Brevet franç.* n° 70.876, 21 mars 1866.

(11) *Pat. angl.*, n° 151, 17 janvier 1863.

(12) *Pat. angl.* n° 3.075, 4 décembre 1863.

(13) MARTIUS et GRIESS. — *Ann.* 1866.

(14) *Pat. angl.* n° 3195, décembre 1866.

(15) *Pat. angl.* n° 897, 27 mars 1866.

C'est également cette année qu'apparaissent les procédés d'oxydation des noirs d'aniline par les chromates. HIGGINS (1), PARAF, PERSOZ (2).

En 1867, COUPIER, en étudiant le procédé de fabrication de la fuchsine à la nitrobenzine, au fer et à l'acide chlorhydrique, découvre une belle induline, le *Noir Coupier*.

La *Safranine* signalée la première fois par WILLM est introduite dans l'industrie par PERKIN en 1868. La nouvelle couleur vient prendre la place qu'occupait le *Carthame* dans la palette du teinturier et fait concurrence au *Rose de Magdala* découvert par SCHIENDL et CLAVEL de Bâle (3).

En 1869, HOFMANN ET GIRARD établirent la composition du *Vert à l'iode* (4) et ROSENSTIEHL prouva l'existence de plusieurs rosanilines isomères (5).

La même année GRAEBE ET LIEBERMANN réalisèrent la mémorable synthèse de l'*Alizarine* (6) que Roussin avait cru, à tort, préparer avec la *Naphtazarine* (7).

La fabrication industrielle est étudiée par GRAEBE, LIEBERMANN, CARO (8) et PERKIN (9) dont les brevets furent demandés à un jour d'intervalle.

La synthèse de l'alizarine est suivie de près par celle de l'*Indigotine* (10) réalisée par BAEYER, (1870).

L'année suivante paraît le travail du même savant sur les combinaisons des phénols avec l'acide phtalique (11) : la théorie et les études scientifiques ont remplacé l'empirisme des débuts.

Les travaux scientifiques s'accroissent. HOFMANN ET GEIGER (1872) (12), publient leurs études sur la *Safranine* et l'*Induline* et l'année suivante Hofmann donne la constitution du *Violet et du Vert méthyle* (13). En 1874, paraît l'*Eosine* de CARO, dont le procédé de fabrication était tenu

(1) *Pat. angl.* n° 1174, 26 avril 1866.

(2) *Pat. angl.* n° 2843, 9 octobre 1867.

(3) SCHIENDL ET CLAVEL, de Bâle. — *Monit. Scient.*, 1868, p. 323.

(4) *Sur la nature chimique du vert d'aniline*, *Mon. Scient.*, 1869, p. 880.

(5) *Compt. rendus*, 8 février, 1869.

(6) *Ber.* t. II, 14 p. 332, 11 janvier 1869.

(7) *Compt. rendus*, LII, p. 1033, 1177, 1861.

(8) GRAEBE, LIEBERMANN ET CARO. — *Pat. angl.*, 25 juin 1870.

(9) PERKIN. — *Pat. angl.* 26 juin 1870.

(10) BAEYER ET EMMERLING. — *Ber.*, 1870. t. III, p. 514.

(11) *Ber.*, t. IV, p. 457, 555, 658.

(12) *Mon. Scient.* 1873, p. 237.

(13) *Ber.*, 1873, p. 353, *Mon. scient.* 1873, p. 536.

secret ; l'année suivante, sous l'inspiration de Martius, HOFMANN en entreprend l'étude et dévoile le secret de sa fabrication (1) en montrant qu'elle est un dérivé bromé de la fluoescéine.

En 1876, E. ET O. FISCHER expliquent la formation et la structure moléculaire de la *Rosaniline* (2).

O. N. WITT découvre avec la *Chrysoïdine* (3) le procédé de préparation industriel des azoïques. En même temps, apparaissent les *Orangés de naphтол*, de ROUSSIN et POIRRIER dont Hofmann dévoile la constitution et les procédés de fabrication (4).

En 1877, PRUDHOMME découvre le *Bleu d'alizarine* dont BRUNCK crée la fabrication industrielle (5). L'industrie des couleurs azoïques se perfectionne et de nombreux représentants de cette nouvelle et importante classe de couleurs entrent dans la consommation. Les *Ponceaux de xylydine*, la *Roccelline*, les *Ecarlates de crocéine*, etc. Puis la classe des phtaléines se voit enrichir des dérivés *iodés de la fluoescéine* et de la *dichlorofluoescéine*, *Pyrosine* et *Rose Bengale* découverts en 1875, par NÆLTING, alors chimiste chez MM. Renard, Villet et Bunand, de Lyon.

La même année, CARO se basant sur les publications de Lauth, relatives à la préparation de son violet soufré, découvre le *Bleu méthylène* (6); E. ET O. FISCHER (7) et peu après DOEBNER découvrent le *Vert malachite* (8).

En 1881, paraissent les travaux de CH. BUCHKA sur la *Galléine* et la *Céruleine* (9).

En 1882, NIETZKI fait paraître un important travail sur les matières colorantes de la série de la *Safranine* (10). Sur ce sujet, BINDCHSEDLER (11), publie également d'importants travaux et O. WITT étudie le groupe de l'*Induline*. En 1883, BERNTHSEN fait paraître son travail sur la constitution du *Bleu méthylène* de Caro (12), OTTO WITT et HORACE KOECHLIN préparent les *Indophénols* et la *Gallocyanine* (13).

(1) Sur l'éosine, *Mon. scient.*, 1875, p. 291.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XV, p. 210, *Mon. scient.* 1876, p. 1147.

(3) *Mon. scient.*, 1877, p. 687.

(4) *Mon. scient.*, 1877, p. 1158.

(5) *Bull. Soc. chim.*, Paris, XXVIII, p. 62.

(6) 15 décembre 1877.

(7) *Ber.*, t. X, p. 952.

(8) *Ber.*, t. XI, p. 2095, 9 décembre, 1878.

(9) CH. BUCHKA. — *Ann.* 1<sup>o</sup> octobre 1881, p. 249.

(10) *Ber.*, t. XVI, p. 464, 1882.

(11) *Ber.*, t. XVI, p. 864, 1882.

(12) *Ber.*, t. XVI, p. 2896, 1883.

(13) D.R.P., n<sup>o</sup> 15915, 1881.

La même année CARO ET KERN font la synthèse des couleurs du *triphénylméthane* au moyen de l'oxychlorure de carbone et préparent successivement l'*Auramine* (1) et le *Bleu Victoria* (2).

En 1884, apparaît le *Rouge Congo* (3) de PAUL BÆTTIGER, premier type de la série si importante des *couleurs tétrazoïques* substantives pour coton.

Pendant ces dix dernières années, les différentes classes de matières colorantes se sont enrichies d'un nombre considérable de représentants. La gamme des couleurs tétrazoïques substantives s'est complétée par l'emploi des dérivés de la *benzidine*, de la *tolidine*. Ex. : *Benzopurpurine* (4), de la *dianisidine*. Ex. : *Benzoazurine* (5), du *diamidostilbène* (6). Ex. : *Jaune brillant*, etc., etc.

Les azoïques simples ont donné de nombreuses couleurs intéressant la teinture de la laine et de la soie : *Noir naphthol* de CASSELLA (7), *Chromotropes* de KOCH (8), *Azoïques pour mordants*, *Azoïques diazotables* sur fibres, etc., etc.

Les couleurs du *triphénylméthane* ont fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques de la part de E. NOELTING (9), ROSENSTIEHL (10), PRUDHOMME (11), etc. Les procédés de synthèse à la *formaldéhyde* sont entrés dans la pratique industrielle et ont donné naissance à de nombreux colorants. A signaler également les colorants du groupe méta-substitué, type *Bleu patenté* (12), *Cyanol*, etc., etc.

Les classes des *azines*, *safranines*, *oxazines* et *thiazines* ont été l'objet de nouvelles recherches et se sont vu enrichir de nombreux colorants. A citer, la découverte des *indulines* de la *naphthaline*, par FISCHER ET HEPP (13), la détermination de la constitution du *Rose de Magdala*, par NIETZKI (14) et de la *Mauvéine*, par O. FISCHER ET HEPP (15).

(1) B.B. n° 4778, 10 mars 1884.

(2) B.B. n° 4305, 13 septembre 1883.

(3) D.R.P., 28753, 27 février 1884.

(4) D.R.P., 35615, 17 mars 1885 (*Act. für anilin*).

(5) D.R.P., 38802, 19 novembre 1885 (*F. F. Bayer*).

(6) D.R.P., 38753, (1886), Léonhard et Cie.

(7) CASSELLA. — *Brev. franç. C. n° 1945, Brevet d'add.*, 39029, 13 juillet 1886.

(8) KOCH. — 19 juin 1890. Br. 56038.

(9) *Recherches sur les dérivés du triphénylméthane*, conférence Soc. chim. Paris, 1892.

(10) ROSENSTIEHL. — *Sur les sels de Rosaniline*. Bull. Soc. chim., Paris 1892, 1893, 1894 et 1895.

(11) PRUDHOMME. — *Bulletin Soc. chim. de Paris*, 1894-1895.

(12) *Brev. franç.* 3757, 17 août 1888, Meister Lucius.

(13) *Ann. t.* 256, p. 231.

(14) NIETZKI.

(15) FISCHER ET HEPP. — *Ber.*, XXVI, p. 1194.

Le groupe de l'*alizarine* a donné de nombreuses matières colorantes nouvelles, *Bordeaux d'alizarine*, *Alizarines cyanines*, *Vert d'alizarine*, etc., etc. Les recherches dans cette voie ont été facilitées par le travail de LIEBERMANN ET KOSTANECKI sur les rapports existants entre la constitution de ces couleurs et leur pouvoir tinctorial (1).

Le groupe de l'*indigo* a été également étudié et parmi les nouvelles méthodes de synthèse il faut signaler celle de HEUMANN (2), au phénylglycolle qui est peut-être appelée à être utilisée un jour dans l'industrie.

Le groupe des *phtaléines* a donné naissance à une matière colorante superbe, la *Rhodamine* (3) qui, dès son entrée sur le marché, a fait une concurrence avantageuse aux phtaléines de la résorcine.

Un certain nombre de groupes nouveaux ont été découverts :

Les couleurs *oxykétoniques* pour mordants. La *Primuline* d'ARTHUR GREEN (4), prototype des couleurs thiobenzéniliques.

Les dérivés de l'*acridine*, les *Pyronines*., etc., etc.

L'examen de cet aperçu sur l'histoire des matières colorantes artificielles, forcément incomplet, montre l'influence qu'a eue sur cette industrie la chimie pure et les études scientifiques et l'on peut dire qu'actuellement l'atelier de fabrication n'est plus qu'un vaste laboratoire où se répètent en grand les opérations du laboratoire de recherches.

(1) *Ber.*, XVIII, p. 2138.

(2) *Ber.*, 1890, t. XXIII, p. 3043.

(3) *Brev.* B n° 8124, 22 novembre 1887.

(4) Février 1887.

## I<sup>re</sup> Classe. — DÉRIVÉS NITRÉS

---

### *Groupe chromophore : NO<sup>2</sup>*

**Généralités.** — Tous les dérivés des amines aromatiques et des phénols présentent à un degré plus ou moins grand des propriétés colorantes.

Comme ces propriétés sont toujours d'autant plus marquées que la substance a un caractère plus nettement acide ou basique, il est évident que les *Nitrophénols* auront une affinité beaucoup plus grande pour les fibres textiles que les *amines nitrées*. Le groupement nitré étant, en effet, un chromophore acide, le caractère acide du chromogène sera augmenté par la présence des oxhydriles phénoliques, tandis qu'il sera diminué, au contraire, par celle des groupements amidés, ceux-ci ayant un caractère basique.

Par l'introduction de plusieurs groupes nitrés dans la molécule d'un corps possédant des propriétés basiques faibles, comme la *diphénylamine*, on peut lui communiquer un caractère très nettement acide.

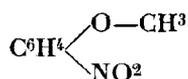
Exemple : *L'Aurantia* ou *Hexanitrodiphénylamine*.

Les colorants de ce groupe teignent les fibres animales en bain acide, la nuance obtenue varie du jaune verdâtre à l'orangé. Ils ne teignent pas le coton, à moins qu'ils ne renferment d'autres groupes chromophores conférant le pouvoir tinctorial pour le coton ; mais, même dans ce cas, l'introduction du groupe NO<sup>2</sup> dans un colorant pour coton diminue l'affinité du nouveau corps obtenu pour cette fibre.

D'une façon générale, pour une même amine ou un même phénol capables de donner plusieurs dérivés nitrés, le composé le plus nitré possède une affinité plus grande pour les fibres textiles que le dérivé mononitré. C'est ainsi que les *mononitrophénols* ne présentent aucun intérêt comme matières colorantes, tandis que *l'acide picrique*, un *trinitrophénol*, teint très bien les fibres animales. De plus, la couleur du dérivé le moins nitré est plus rouge que celle du composé le plus nitré.

Les dérivés nitrés acides sont surtout colorés à l'état de sels. Ainsi, le *paranitrophénol* est incolore, tandis que ses sels sont colorés en jaune.

Les nitrophénols perdent leur pouvoir colorant par l'introduction d'un résidu alkylé dans l'oxhydrile phénolique, ce dernier perdant ainsi son caractère acide. Exemple : *Le Nitranisol*



se comporte comme un carbure nitré.

La position qu'occupe le groupe  $\text{NO}^2$  dans la molécule exerce également une action sur le pouvoir tinctorial et la couleur.

Parmi les nitrophénols, les plus colorés sont ceux dans lesquels le groupement  $\text{NO}^2$  et l'oxhydrile sont en position ortho.

Nœlting a montré que les sels du *binitroorthocrésol* sont jaunes tandis que ceux de son isomère *para* sont rouge orangé.

Il est possible que les dérivés nitrés des phénols, qui ont des propriétés voisines des *nitrosophénols*, possèdent une constitution analogue à celle de ces derniers qui, on le sait, sont considérés aujourd'hui comme des *quinones oximes*. Cette hypothèse permettrait donc de concevoir une relation entre l'oxhydrile phénolique et le groupement nitré et de ne pas admettre la possibilité du chromophore monoatomique.

Les teintures obtenues avec les colorants nitrés sont assez solides à la lumière, mais très peu solides au lavage et aux alcalis; en outre, un grand nombre de colorants nitrés présentent l'inconvénient de se sublimer après teinture, soit spontanément, soit à l'apprêt ou au vaporisage, aussi évite-t-on l'emploi des jaunes nitrés dans l'impression.

Un certain nombre de colorants nitrés précipitent les matières colorantes basiques et, par suite, sont d'un emploi difficile en combinaison avec ces couleurs, les nuances obtenues étant souvent mal unies et dégorgeant au frottement. On remédie à cet inconvénient par la *sulfonation*.

**Propriétés explosives. — Toxicité.** — Les colorants nitrés sont des corps plus ou moins explosifs par le choc ou une brusque élévation de température, aussi a-t-on employé certains d'entre eux pour la fabrication des poudres (acide picrique, picrates).

Ils possèdent une saveur amère et sont en général, toxiques. La sulfonation paraît annihiler le pouvoir toxique (1). C'est ainsi que le *binitro-naphtol* est très toxique et le *binitro-naphtol sulfoné* presque inoffensif.

(1) CAZENEUVE et LÉPINE. — *Comptes rendus*, 1835.

**Modes de préparation généraux.** — On emploie trois procédés pour la préparation des dérivés nitrés :

1° *La nitration directe d'une amine ou d'un phénol* (exemple : préparation de l'aurantia et de l'acide picrique). Dans certains cas, il est nécessaire de protéger les groupes OH ou NH<sup>2</sup> contre l'action oxydante de l'acide nitrique. Dans ce cas, on éthérifie ces groupements (Dérivé acétylé), puis on nitre et on saponifie. (Ex : Préparation de l'*Ortho-nitraniline*).

2° *Formation d'un dérivé sulfoconjugué et substitution partielle ou totale, sous l'influence de l'acide nitrique, du groupe NO<sup>2</sup> aux groupes SO<sup>3</sup>H* (Exemple : préparation de l'acide picrique, procédé Schmitt ; du binitro-naphтол et du jaune naphтол S).

3° *Formation du dérivé diazoïque d'une amine et décomposition par l'acide nitrique bouillant du diazo* : il y a formation d'un phénol nitré (Exemple : préparation des binitrocrésols).

*Remarque sur la nitration des phénols et des amines.*

Il est à remarquer que dans la nitration directe d'un phénol, les groupes NO<sup>2</sup> se fixent en général, en *ortho* ou en *para* par rapport au groupement OH.

Au contraire, avec les amines, ces mêmes groupements se fixent généralement en *méta* par rapport à l'amidogène.

Lorsqu'on voudra préparer un *phénol méτανitré* il faudra nitre une amine, de façon à obtenir le dérivé méτανitré et transformer ensuite le groupe NH<sup>2</sup> en OH en décomposant par l'eau le dérivé diazoïque.

Au contraire, pour obtenir l'*amine ortho ou paranitrée*, il faudra partir du phénol ortho ou paranitré, et transformer le groupe OH en NH<sup>2</sup>, par chauffage avec de l'ammoniaque dans des conditions convenables.

Les amines dans lesquelles le groupe NH<sup>2</sup> est substitué par des résidus d'acides, comme l'acetanilide ou la benzanilide, soumises à la nitration directe donnent facilement et comme produits principaux *les dérivés ortho et paranitrés* : par saponification ultérieure, on obtient facilement l'amine ortho ou paranitrée.

**Caractères analytiques.** — On caractérise le groupement NO<sup>2</sup> dans un colorant au moyen des réactions suivantes :

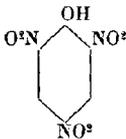
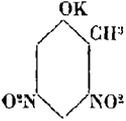
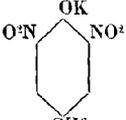
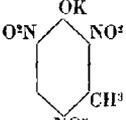
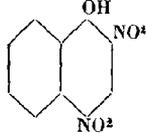
1° *Le corps chauffé sur une lame de platine, seul ou additionné de carbonate de soude, fuse ou déflagre.*

2° *Chauffé dans un tube à essai avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse, il se dégage des vapeurs nitreuses. On obtient le même résultat, en chauffant en présence de l'acide sulfurique et de la tournure de cuivre.*

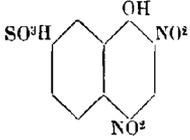
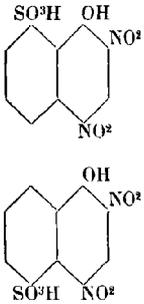
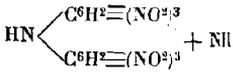
3° *Les réducteurs énergiques transforment le groupe  $\text{NO}^2$  des dérivés nitrés en groupe  $\text{NH}^2$ . On peut alors caractériser par ses propriétés la nouvelle amine ou l'amidophénol ainsi formé.*

*Pour le dosage de l'azote des composés nitrés aromatiques, on ne peut pas comme pour les fulmicotons et les dynamites, employer le procédé Schlösing, mais on doit brûler la matière avec l'oxyde de cuivre : c'est le seul procédé donnant des résultats exacts dans ce cas.*



NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
1	a <i>Trinitrophénol.</i> b <b>Acide picrique.</b> Jaune amer de Welter.	Action de l'acide nitrique sur le phénol ou sur son dérivé sulfoconjugué.	 $C^6H^3N^3O^7$
2	a <i>Dinitrocrésol.</i> b <b>Jaune Victoria.</b> Jaune anglais. Orangé Victoria. Safran substitut. Orangé d'aniline.  <i>Le produit commercial est un mélange de dinitro-ortho et paracrésol avec du trinitrométacrésol à l'état de sels alcalins.</i>	Action de l'acide nitrique sur les crésols du goudron de houille. Action de l'acide nitrique bouillant sur les diazotoluols.	   $C^7H^5N^2O^7K$
3	a <i>Dinitro α naphtol.</i> b <b>Jaune de Martius.</b> Jaune d'or. Jaune de naphthaline. Jaune de naphtol. Jaune de naphtylamine. Jaune de Manchester.	Action de l'acide nitrique sur la diazo α naphthaline. Action de l'acide nitrique sur l'α naphtol mono ou disulfoconjugué	 $C^{10}H^6N^2O^3$ $C^{10}H^5N^2O^3Na, H^2O$ $C^{20}H^{10}N^4O^{10}Ca, 6H^2O$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>LAURENT. A. n. (1843), 43, 208. R. SCHMITT ET GLUTZ. Ber. 1869, 2, 52.</p>	<p>Asp. : Cristaux prismatiques jaune clair. Saveur amère Pt. de F. 122°. H<sup>2</sup>O : Solution jaune. Alc. : Solution jaune. Benz. : Solution jaune. HCl : Rien. SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> : PP<sup>16</sup> l'acide picrique. Alc. caust. : Solution jaune orangé SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc. : Solution jaune pâle, pp<sup>16</sup> par l'eau. Fraudes : Mélangé au sulfate de soude et au sel marin. La benzine bouillante dissout tout l'acide picrique et laisse ces substances insolubles.</p>	<p>Employé pour la teinture de la laine et de la soie, pour nuancer cer- taines couleurs sur avivage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc. : Jaune sale. NaOH : Jaune brun, dégorge en jaune. Alc. bouil. : Dissout la couleur. La solution bouillie avec du cyanure de potassium donne une colora- tion rouge brun. Solidité : Fugace à la lumière. Dégorge au lavage et aux alcalis.</p>
<p>MITTENTZWEY. Warner's Jahresber (1869) 15 393. Ber. 1869, 2, 206, 581. Ber. 1873, 6, 974. Ber. (1874), 7, 176. Ber. 1875, 8, 685. Ber. 1881, 14, 567. Ber. 1882, 15, 1858. Ber. 1884, 17, 370, 608. Ber. 1885, 18, 252.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune rougeâtre. H<sup>2</sup>O : Solution jaune orangé HCl : Précipité blanc de binitro- crésol. Alc. caust. : Rien. SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc. : Solution jaune clair. PP<sup>16</sup> blanc par l'eau.</p>	<p>Est employé pour la teinture de la laine en bain acide. Donne des nuances jaunes orangé. A été employé pour colorer le beurre et les pâtes alimentaires. Toxique.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc. : Solution jaune, deve- nant jaune clair par l'eau. KCy : Décolore les tissus teints au binitrocrésol. Solidité : Se sublime facilement. Dégorge au lavage et aux alcalis.</p>
<p>MARTIUS. Zschist f. Chemie. N. F. 1868) 4, 80. BILLO. Dissertation (1870) p. 64. Ber. 1870 3, 288. DAMSTEDTER &amp; WICHELHAUS Ber. 1869 2, 113. Ber. 1869) 152, 293. F. BENDER. Ber. 1889 22, 296, Ann.</p>	<p>Asp. : Sel d'ammoniaque ou de soude, feuillets brillants jaune orangé. Sel de chaux, cristaux lamellaires jaune d'or. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : PP<sup>16</sup> jaune de binitro- fus. à 138. Soluble dans l'éther. Le sel de sodium détonne quand on le chauffe brusquement. Le sel d'ammoniaque brûle len- tement.</p>	<p>Employé pour la teinture de la laine et de la soie en bain acide, nuance jaune d'or.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc. : Jaune sale, par l'eau décoloration. H<sup>2</sup>O : bouillante, démonte la fibre. Les acides décolorent la solution en précipitant tout le binitro. Soluble dans l'éther. Solidité : Se sublime facilement, peu solide au lavage.</p>

NUMÉROS	<i>a</i> NOM SCIENTIFIQUE <i>b</i> NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
4	<i>a</i> <i>Dinitro α naphтол α monosulfonique.</i> <i>b</i> <b>Jaune naphтол.</b> Jaune naphтол S. Jaune NS. Citronine A. (Sel de soude ou de potasse).	Action de l'acide nitrique sur l'α naphтол trisulfoné.	 $C^{10}H^4N^2O^8SNa$
5	<i>a</i> <i>Dinitro α naphтол β monosulfonique.</i> <i>b</i> <b>Jaune brillant</b> Jaune naphтол RS.	Action de l'acide nitrique sur l'α naphтол disulfoconjugué Schf. ou bien sur le nitroso α naphтол disulfoconjugué qui fournit un isomère.	 $C^{10}H^4N^2O^8SNa$
6	<i>a</i> <i>Hexanitrodiphénylamine.</i> (Sel ammoniacal). <i>b</i> <b>Aurantia.</b> Orangé d'aniline. Jaune empereur.	Action de l'acide nitrique fumant sur la diphenylamine seule ou additionnées d'acide sulfurique.	 $C^{12}H^5N^3O^4 + NH^3$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>BADISCHE A. ET S. F. <i>J. R. P.</i> 10783, du 28 décembre 1879.</p> <p>LAUTERBACH. <i>Ver.</i> 1331) 13, 2028.</p> <p>C. GREBE. <i>Ver.</i> (1835), 18, 1126.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune clair. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune. <b>HCl</b> : Rien. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>Chaleur</b> : Brûle en projetant des étincelles. <b>Fraudes</b> : Mélangé au sulfate de soude.</p>	<p>Est employé pour la teinture de la laine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc.</b> : Jaune brun. par l'eau jaune sale. <b>Solidité</b> : Les teintures sur laine sont assez solides à la lumière et au lavage.</p>
<p>THE SCHOELLKOPF. <i>D. R. P.</i> 40571, du 23 décembre 1885.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune clair. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune brun. <b>HCl</b> : Solution jaune clair. <b>Alc. caust.</b> : PP<sup>16</sup> jaune orangé. Soluble à chaud. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc.</b> : Solution jaune clair. <b>Chaleur</b> : Fuse. <b>Fraudes</b> : Mélangé au sulfate de soude.</p>	<p>Est employé en bain acide pour la teinture de la laine et de la soie.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> conc.</b> : Solution jaune verdâtre, par l'eau décoloration.</p>
<p>KOPP, GNEHM. <i>Ber.</i> (1874) 7, 1399. <i>Ber.</i> (1876) 9, 1215.</p> <p>MERTENS. <i>Ber.</i> 11, 345.</p>	<p><b>Asp.</b> : Cristaux bruns ou poudre rouge brun <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé. <b>HCl</b> : PP<sup>16</sup> jaune citron d'hexa-nitro, fusible à 238°. Soluble dans l'éther. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>Chaleur</b> : Fait explosion.</p>	<p>A été employé pour la teinture de la soie, est abandonné, car il produit sur les mains des ouvriers des plaies eczémateuses. Fournit un bel orangé.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>Acides étendus</b> : Décolorent les fibres teintées. La solution se colore en jaune orangé par la soude. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière.</p>

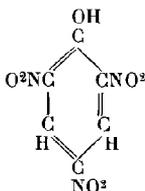
Nous citerons au nombre des colorants nitrés n'ayant qu'un intérêt scientifique ou historique les composés suivants :

NUMÉROS		
7	<i>Le dinitrophénol parasulfonique (Flavaurine).</i>	$C^6H^2 \begin{cases} \diagup O(NH^4) & (1) \\ \diagdown NO^2 & (2) \\ \diagdown NO^2 & (6) \\ \diagdown SO^2(NH^4) & (4) \end{cases}$
8	<i>L'acide brômonitrosalicylique (Jaune de salicyle A)</i>	$C^6H^2 \begin{cases} \diagup COONa & (1) \\ \diagdown OH & (2) \\ \diagdown Br & \\ \diagdown (NO^2) & \end{cases}$
9	<i>et son sel de sodium (Jaune de salicyle B)</i>	
10	<i>L'acide monobrômodinitrosalicylique (Orangé de salicyle)</i>	$C^6H \begin{cases} \diagup COONa & (1) \\ \diagdown OH & (2) \\ \diagdown Br & \\ \diagdown (NO^2)^2 & \end{cases}$
11	<i>L'acide rosolique nitré (?) (Zinaline)</i>	$C^{10}H^{19}N^2O^6 (?)$
12	<i>Le tétranitro <math>\gamma</math> diphéhol (Orangé palatin)</i>	$\begin{matrix} C^6H^2 \begin{cases} \diagup ONH^4 & (4) \\ \diagdown (NO^2)^2 & \end{cases} \\   \\ C^6H^2 \begin{cases} \diagup (NO^2)^2 & \\ \diagdown ONH^4 & (4) \end{cases} \end{matrix}$
13	<i>Le tétranitro <math>\alpha</math> naphthol (Jaune soleil)</i>	$C^{10}H^3 \begin{cases} \equiv (NH^2)^4 & (4) \\ \equiv ONa & (\alpha) \end{cases}$
14	<i>La tétranitrodiphénylamine (Citronine) mélangée de dinitro</i>	$C^{12}H^3 \begin{cases} \diagup C(OH) = C(NO^2) \\ \diagdown C(NO^2) = CH \\ \diagdown SO^2H & (\alpha) \end{cases}$
15	<i>Le jaune de Crocéine</i>	Action de l'acide nitrique sur le $\beta$ naphthol mono sulfonique 2.8 de Bayer.
16	<i>La Trinitrodiphénylamine sulfonique (Brun de Pikryle)</i>	

(NOTA). — Les dérivés nitrés renfermant d'autres chromophores que le chromophore  $NO^2$  seront décrits dans la classe d'où ils dérivent le plus directement. Exemple : Jaune indien (Voir azoïques).

## 1° PHÉNOLS NITRÉS

TYPE DE PRÉPARATION :

**Trinitrophénol symétrique***Acide Picrique.*

Littérature : Voir Tableaux : N° 1.

**Préparation.** — L'acide picrique peut être préparé par *l'action directe du phénol sur l'acide nitrique*, mais les rendements sont meilleurs en sulfoconjuguant préalablement le phénol.

On emploie les réactifs suivants :

25 gr. *phénol* ;

14° *acide sulfurique* à 66° ;

100° *acide nitrique* à 36° B. (acide nitrique ordinaire).

Avant de nitrer le phénol, on le transformera en un dérivé sulfoconjugué. Cette opération sera réalisée en mélangeant *le phénol* et *l'acide sulfurique* dans un ballon de 150° environ que l'on placera ensuite au bain de sable et que l'on réunira à un cohobateur. Le mélange sera chauffé au bain de sable à une température voisine de son point d'ébullition que l'on maintiendra pendant cinq minutes environ. On obtiendra ainsi un liquide homogène brun qui deviendra visqueux par refroidissement : *c'est l'acide parasulfophénique*.

Pour transformer ce composé en acide picrique, on introduira *l'acide nitrique* dans une capsule de porcelaine de 250° placée sous une hotte, puis on y fera tomber lentement, à l'aide du ballon, l'acide sulfophénique dont la température devra être d'environ 30° pour qu'il soit suffisamment fluide. La vitesse d'écoulement sera réglée de façon à éviter toute réaction tumultueuse : l'addition totale dure environ une demi-heure.

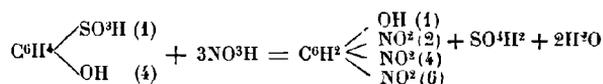
Dès qu'elle sera terminée et que toute réaction vive aura cessé, on maintiendra la capsule dans un bain-marie bouillant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On abandonnera alors le mélange au refroidissement : l'acide picrique cristallisera sous forme d'aiguilles jaunes. En même temps que l'acide picrique, il se dépose un magma cristallin jaune rougeâtre fondant au-dessous de 100°. *C'est un dérivé de nitration inférieur du phénol* qu'on transforme facilement en acide picrique, en le traitant, après l'avoir isolé et séché, par

*30° d'acide nitrique fumant.*

Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs nitreuses puis on l'abandonne au refroidissement : l'acide picrique cristallise.

**Purification.** — Pour purifier l'acide picrique on le fait recristalliser dans un mélange bouillant de 200 volumes d'eau et 1 volume d'acide sulfurique. Par refroidissement, il se dépose sous forme de beaux prismes jaunes.

*Equation de la réaction :*



**Propriétés.** — Lamelles rectangulaires jaunes ou prismes orthorhombiques, saveur amère. Fond à 122°5. Peu soluble dans l'eau froide : 1 % à la température ordinaire, 3 % à l'ébullition. *Soluble dans l'alcool éthylique ; l'alcool amylique et la benzine* l'enlèvent à ses solutions aqueuses concentrées. *L'acide sulfurique concentré* le dissout à chaud et le laisse cristalliser par refroidissement sans altération, l'acide sulfurique étendu précipite l'acide picrique de ses solutions concentrées et décolore partiellement les solutions étendues.

*Le chlorure de sodium* ne précipite pas l'acide picrique de ses solutions.

*Les alcalis caustiques et l'ammoniaque* colorent ses solutions en jaune d'or.

*Le cyanure de potassium* donne à chaud une coloration rouge pourpre, il se forme de *l'isopurpurate de potassium*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^5\text{O}^5\text{K}$ , corps que l'on a employé quelque temps en teinture sous le nom de *grenat*

*soluble* ou *carminaphte*. Cette substance se fixe avec si peu de solidité sur les fibres textiles qu'on a mis à profit cette fugacité pour distinguer pendant le tissage, les différentes fibres les unes des autres, la coloration disparaît aux opérations subséquentes de la teinture.

Chauffé avec du *bioxyde de manganèse* et de l'acide *sulfurique*, l'acide picrique dégage des vapeurs nitreuses. Avec le *sulfate de cuivre ammoniacal* il donne un précipité cristallin verdâtre, caractéristique.

Chauffé, l'acide picrique fond sans déflagration. Celle-ci se produit avec détonation si l'on porte brusquement l'acide picrique à une très haute température. Diverses substances, telles que le fulminate de mercure, peuvent dans des conditions particulières faire détoner l'acide picrique. Les picrates détonent par le choc avec une grande facilité.

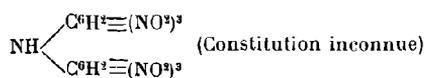
CARACTÈRES TINCTORIAUX. — (Voir tableau des matières colorantes nitrées).

## 2° AMINES NITRÉES

### TYPE DE PRÉPARATION :

#### Hexanitrodiphénylamine

*Aurantia.*



Littérature : Voir Tableaux : N° 6

**Préparation.** = L'*Aurantia* s'obtient par l'action de l'*acide nitrique fumant* sur la *diphénylamine*.

On emploiera les réactifs suivants :

10 gr. *Diphénylamine*.

35 gr. *acide nitrique fumant*.

On introduira l'acide nitrique dans un ballon de 500<sup>cc</sup> que l'on refroidira extérieurement avec de la glace, de façon que la température de l'acide s'abaisse jusque vers 4 ou 5°.

Dans l'acide nitrique refroidi, on ajoutera par petites portions la *diphénylamine*, en renouvelant au fur et à mesure la glace autour du ballon pour que la température intérieure ne s'élève pas au-dessus de 7 à 8°.

Lorsque toute la diphénylamine aura été ajoutée et que l'attaque sera terminée, on précipitera le liquide par un excès d'eau. *L'Hexanitrodiphénylamine* se séparera sous forme d'une poudre amorphe jaune qu'on essorera à la trompe et séchera sur une brique en plâtre, puis à l'étuve vers 40 à 50°.

NOTA. — *Lorsque la température s'est trop élevée pendant la réaction, l'eau précipite en même temps que l'aurantia des produits goudronneux noirs provenant sans doute d'une oxydation ultérieure de la diphénylamine. Ces goudrons peuvent être séparés facilement en agitant le liquide : ils se rassemblent alors sous forme d'un magma noir qu'on enlève.*

**Purification.** — Pour purifier l'hexanitrodiphénylamine, on la dissoudra dans *l'acide acétique cristallisable* bouillant, et on abandonnera la solution au refroidissement : elle se déposera en petits prismes jaune clair.

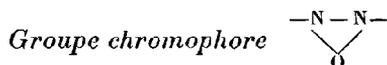
**Propriétés.** — Poudre jaune amorphe (précipitée par l'eau), ou en cristaux prismatiques jaunes (cristallisée dans l'acide acétique cristallisable.) Fond en se décomposant vers 238°. Presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Propriétés acides très marquées : se dissout dans les lessives alcalines en donnant des solutions brun rouge.

Chauffé sur une lame de platine, l'aurantia fuse d'abord, puis détone. Il teint la laine et la soie en orangé dans un bain acide, mais il est peu employé aujourd'hui à cause des accidents (eczémas), qu'il provoque chez les ouvriers qui le manipulent.

**CARACTÈRES TINCTORIAUX.** — (Voir tableaux des matières colorantes nitrées).

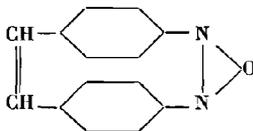
---

## II<sup>e</sup> Classe. — DÉRIVÉS AZOXYQUES

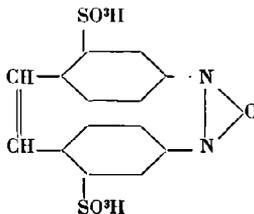


**Généralités** — Ces couleurs n'ont qu'un petit nombre de représentants.

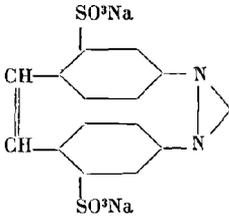
*Mode d'obtention.* — On les obtient par réduction ménagée de certains dérivés nitrés. C'est ainsi que le *paranitrotoluène* chauffé avec de la *soude caustique*, donne à côté du *parazotoluène* un produit rouge brun insoluble qui est un dérivé du stilbène. C'est l'*azoxystilbène* (1.)



Cette condensation s'effectue bien plus facilement lorsqu'on s'adresse au *paranitrotoluène sulfoné*, le produit principal de la réaction est alors l'*azoxystilbène disulfonique*



(1) KLINGER. — *Ber.*, XVI, 943.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
17	a <i>Azoxystilbène disulfonate de sodium.</i> b <b>Jaune Soleil.</b> Curcumine S. Jaune d'or. Maïs.	Cuisson de l'acide paranitrotoluène sulfonique avec une lessive de soude.	 $C^{14} H^8 N^2 S^2 O^7 Na$
18	b <b>Orangé Mikado.</b> Jaune CR. Jaune mikado.	Cuisson du paranitrotoluène sulfonate de sodium avec une lessive de soude et du tannin ou de l'acide gallique, de la résorcine, etc.	Constitution inconnue.
19	b <b>Brun Mikado R.</b>	Cuisson du paranitrotoluène sulfonate de sodium avec une lessive de soude et du $\beta$ naphтол.	Constitution inconnue.
20	b <b>Brun Mikado M.</b>	Cuisson du paranitrotoluène sulfonate de sodium avec une lessive de soude et de l'oxydiphénylamine.	Constitution inconnue.

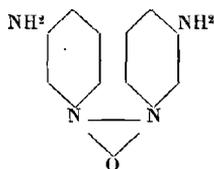
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>WALTER. J. R. GEIGY ET C<sup>ie</sup>. <i>Bull. Mulhouse</i> (1887), 99, pli cacheté, 27 octobre 1883, n° 382. <i>Monit. Scient.</i> (1887), p. 438. G. SCHULTZ F. BENDER, <i>Ber.</i> (1886), 19, 3234.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune brun. H<sup>2</sup>O : Soluble en jaune brun. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette ; par di- lution jaune. Alc. caust. : Solution rouge brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en jaune ; le coton sur bain de sel marin. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, les nuances résistent aux acides et au chlorage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Teintures sur soie démontées par le carbonate de soude (Voir car- actères des solutions aqueuses). Le coton résiste au chlorure de chaux à 1° Baumé.</p>
<p>LÉONHARDT ET C<sup>ie</sup>. <i>Brev. L.</i>, n° 4640, 12 jan- vier 1888. <i>Monit. Scient.</i> (1888). 1358.</p>	<p>Asp. : Poudre orangée. H<sup>2</sup>O : Solution orangé sale. HCl : Brun olive. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu violacé ; par dilution brun sale. Alc. caust. : Solution brune puis précipité rouge brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton non mordancé sur bain alcalin ou sur sel marin ; la soie sur bain légèrement acide : teint mal la laine. <b>Solidité</b> : Les teintures sur coton résistent bien au chlore.</p>
<p>LÉONHARDT ET C<sup>ie</sup>. <i>Brev. L.</i>, n° 5166, 19 dé- cembre 1888. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 707.</p>	<p>Asp. : Poudre orangée. H<sup>2</sup>O : Solution jaune brun. Alcool : peu soluble. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue ; par di- lution précipité brun. Alc. caust. : Solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton non mordancé sur bain alcalin ou sur bain de sel marin en brun rouge. <b>Solidité</b> : Ne résiste pas au chlore. Résiste assez bien à la lumière.</p>
<p>LÉONHARDT ET C<sup>ie</sup>. <i>Brev. L.</i>, n° 5166, add<sup>e</sup> au <i>Brev. 46252</i>, 19 décem- bre 1888. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 707.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution brun rouge. HCl : Précipité brun sale. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu sale ; par dilution précipité brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain de sel marin en brun.</p>

dont le sel de soude constitue une matière colorante intéressante, le *Jaune soleil*.

Dans cette transformation, le groupe  $\text{NO}^2$  agit comme oxydant sur le groupe  $\text{CH}^3$ ; en outre, une molécule d'oxygène devient libre et détruit une partie du produit, aussi a-t-on trouvé que l'on obtenait de meilleurs rendements en faisant la cuisson du paranitrotoluolsulfonate avec la soude en présence de corps réducteurs. On a préconisé *l'acide arsénieux, le tannin, l'acide gallique, la résorcine, les naphthols, l'acide lévulique* etc., etc. Par l'emploi de ces corps, on obtient des colorants analogues au jaune soleil mais de teintes différentes : *Bruns et orangés de Mikado, Jaune C R*, etc. (1).

Comme on le voit, tous ces colorants sont des dérivés du *stilbène*.

Une série de matières colorantes azoxyques a été préparée par réduction des monamines *para* ou *méta* nitrées : on obtient ainsi, avec la *métanitraneline*, par exemple, en opérant en solution alcaline, avec la poudre de zinc, de la *métaazoxyaniline*.



Cette base n'a qu'un pouvoir tinctorial insignifiant analogue à celui des nitranilines, mais son dérivé bis-azoïque engendre avec les phénols et les amines des matières colorantes intéressantes qui seront étudiées à l'article *colorants polyazoïques dérivés des diamines*.

Les dérivés de *l'azoxystilbène* soumis à la réduction engendrent des dérivés diamidés qui ont été utilisés pour préparer des colorants substantifs intéressants (2).

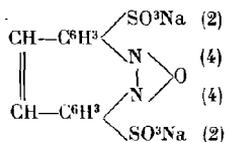
*Propriétés tinctoriales.* — Le *Jaune soleil* et les couleurs dites *Mikado*, dont la constitution n'a pas été établie d'une façon certaine, possèdent la propriété de teindre le coton sans mordantage préalable sur bain neutre ou légèrement alcalin : les nuances varient du jaune à l'orangé et au brun, et sont remarquablement solides au lavage et à la lumière. Certaines d'entre elles résistent bien au chlore, elles teignent la soie en bain acide, mais possèdent peu d'affinité pour la laine.

(1) Br A. 5168, 10 décembre 1888, Léonhardt et C<sup>e</sup>, *Mon. Scient.* (1889), 707, 921.

(2) D R P, 38.735, 29 janvier 1886, Léonhardt et C<sup>e</sup>, *Friedländer*, 510.

## DÉRIVÉS AZOXYQUES

TYPE DE PRÉPARATION :

**Azoxystilbènesulfonate de sodium***Jaune soleil.*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 17

S'obtient en réduisant partiellement le paranitrotoluène orthosulfoconjugué par la soude à l'ébullition.

Il faut donc préparer d'abord le *paranitrotoluène orthosulfoconjugué*. On emploie à cet effet les réactifs suivants :

<i>Paranitrotoluène</i> . . . . .	30 gr.
<i>Acide sulfurique de Nordhausen</i> . . . . .	120 gr.
(15 o/o d'anhydride)	

Ces réactifs sont mélangés dans un ballon de 200<sup>cc</sup> et maintenus au bain d'huile vers 105°-110°, jusqu'à ce qu'un échantillon de la masse soit entièrement soluble dans l'eau (environ 4 heures).

On versera lentement le mélange froid dans 5 à 6 fois son poids d'eau, puis on saturera la liqueur par le carbonate de baryte qui précipitera l'acide sulfurique. On filtrera pour séparer le sulfate de baryte, puis on décomposera le sel de baryum par le carbonate de sodium ajouté sans excès en suivant la méthode habituelle. Le sel de sodium en solution, ainsi obtenu, sera évaporé d'abord à feu nu, puis lorsque sa solution commencera à cristalliser à chaud, au bain-marie, jusqu'à complète dessiccation.

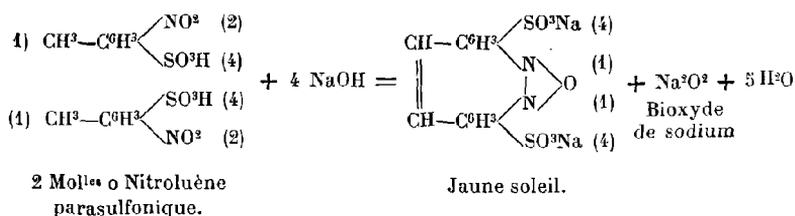
Pour transformer le dérivé disulfoconjugué en *Jaune soleil*, on emploie les réactifs suivants :

<i>Paranitrotoluène orthosulfonique</i> . . . . .	25 gr.
<i>Lessive de soude à 33 o/o</i> . . . . .	50 <sup>cc</sup>

Le paranitrotoluène sulfonique, placé dans une capsule de 500<sup>cc</sup>, sera dissous dans deux fois et demie son poids d'eau bouillante, puis on lui ajoutera, peu à peu, vers l'ébullition la lessive de soude.

La liqueur se colorera d'abord en rouge intense, puis en brun et une légère élévation de température se produira. Lorsqu'on aura ajouté toute la soude, on portera le mélange à l'ébullition : sa couleur se foncera de plus en plus. Dès qu'elle ne changera plus, la réaction sera terminée (10 minutes environ). On laissera refroidir le mélange, puis on ajoutera de l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité. On aura ainsi une quantité notable de chlorure de sodium qui précipitera la matière colorante. Si le sel formé n'est pas en quantité suffisante pour précipiter toute la couleur, on rajoutera une nouvelle portion de ce corps, de façon à avoir une précipitation complète. La matière colorante sera recueillie sur un filtre en calicot, lavée à l'eau saturée de sel, essorée, puis séchée sur brique et finalement à l'étuve vers 50°—60°.

Les réactions précédentes peuvent être exprimées par les équations suivantes :



*Caractères.* — Voyez Tableaux : N<sup>o</sup> 17.

### III<sup>e</sup> Classe. — DÉRIVÉS AZOÏQUES

---

*Groupe chromophore* : — N = N —

Avant d'entreprendre l'étude de l'importante classe des dérivés azoïques, nous rappellerons brièvement les modes d'obtention et les principales propriétés des corps qui servent à les préparer : les *composés diazoïques*

#### COMPOSÉS DIAZOÏQUES

---

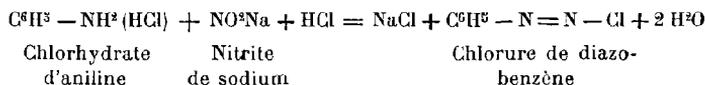
**Définition et nomenclature.** — *Les composés diazoïques* sont des corps caractérisés par la présence du groupe bivalent —N=N—, pouvant être considérés comme des dérivés de substitution de l'*Imidogène* NH=NH. Ce groupement non saturé ne peut pas exister à l'état libre, aussi est-il toujours combiné à des radicaux monovalents tels que OH, Cl, Br, NO<sup>3</sup>, SO<sup>3</sup>H, CH<sup>3</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, C<sup>10</sup>H<sup>7</sup>, etc., etc.

Lorsque les deux atomes d'azote sont reliés à un résidu d'hydrocarbure, c'est-à-dire à un noyau aromatique, dans la série aromatique, le corps qui en résulte est dit *azoïque*. On réserve le nom de *diazoïques* aux composés dans lesquels un seul atome d'azote est relié à un résidu de carbure et l'autre à un radical quelconque monovalent tel que Cl, Br, SO<sup>3</sup>H, OH, NH<sup>2</sup>, NH (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>), etc.

C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — N = N — C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>	Composé azoïque : <i>Azobenzène.</i>
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — N = N — Cl	Composé diazoïque : <i>Chlorure de Diazobenzène.</i>
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — N = N — C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> (NH <sup>2</sup> )	Composé azoïque : <i>Amidoazobenzène.</i>
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — N = N — NH (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> )	Composé diazoïque : <i>Diazoamidobenzène.</i>

**Modes de formation.** — Le mode de formation le plus général des corps diazoïques est l'action de l'*acide nitreux* sur les *amines*.

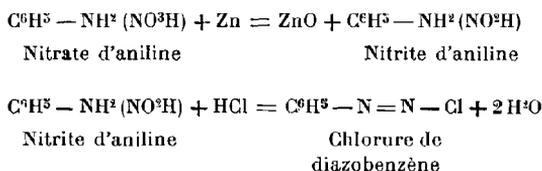
1° La source d'acide nitreux peut être le nitrite de sodium additionné d'un acide minéral.



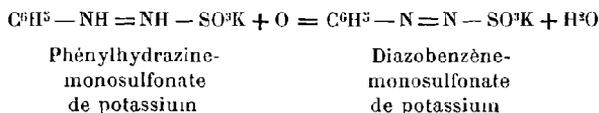
2° On peut encore faire réagir les *vapeurs nitreuses* sur les amines dissoutes dans la benzine et même substituer à celles-ci le *bioxyde d'azote* (1).

3° Il est également possible de substituer les *éthers nitreux* à l'acide nitreux lui-même (2). C'est ainsi que le *nitrite d'amyle* réagissant sur la *toluidine* en solution étherée, donne naissance au *diazoamidotoluène*.

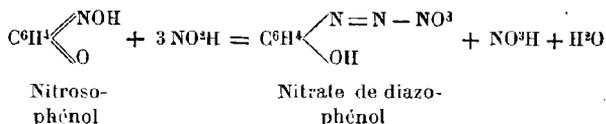
4° Les composés diazoïques peuvent encore être préparés par *réduction des nitrates d'amines* par le *zinc*. Il se forme d'abord un *azotite* d'amine qui sous l'influence des acides engendre le sel diazoïque (3).



5° *L'oxydation des hydrazines* donne également naissance aux dérivés diazoïques (4) :



6° Les *nitrosophénols* traités par l'acide nitreux donnent des *diazophénols* (5).



(1) LADENBOURG. — *Ber.* XII p. 1212.

(2) V. MEYER et AMBUHL. — *Ber.* (1875), p. 1074.

(3) MOHLAU D. R. P. n° 25.148. Wurtz, 2<sup>e</sup> supplément. p. 153.

(4) E. FISCHER. — *Ber.* (1877), p. 1336

(5) HEPP. — *Ber.* (1877), p. 1654.

**Diazotation.** — La diazotation, c'est-à-dire la transformation du groupe amidogène  $\text{NH}_2$  en  $-\text{N}=\text{N}-$  s'effectue le plus souvent au moyen du nitrite de sodium et d'un acide minéral.

Lorsqu'on veut obtenir le sel diazoïque en solution, ce qui est le cas le plus fréquent, on dissout l'amine à diazoter dans la quantité d'acide étendu nécessaire, d'une part pour saturer les groupes amidogènes, d'autre part pour décomposer le nitrite de sodium (1). Cette solution étant refroidie vers  $0^\circ$ , on y fait peu à peu couler, en agitant constamment, le nitrite dissous dans une petite quantité d'eau et refroidi également vers  $0^\circ$  (2). Il faut avoir soin de maintenir le mélange suffisamment froid, pendant la diazotation, pour que sa température ne dépasse pas  $5^\circ$ .

En général, la formation du corps diazoïque n'est pas immédiate. C'est pourquoi, dans la préparation de ces composés, il faut toujours laisser quelque temps en contact l'acide nitreux avec l'amine avant d'utiliser le produit dans des réactions ultérieures (en général 10 minutes).

Dans certains cas même, la *diazotation dure plusieurs heures*. On peut suivre la marche de la réaction, en ajoutant lentement la solution de nitrite de sodium, et en s'assurant que l'acide nitreux est bien absorbé au fur et à mesure, par l'absence de coloration bleue, en faisant des touches sur un papier imprégné d'iodure de potassium et d'amidon.

Si l'amine renferme des substitutions halogénées ou hydroxylées, dans le noyau aromatique, ou mieux des radicaux *carboxylés* ou *sulfonés*, la diazotation peut être effectuée sans inconvénient à une température relativement élevée, car ces divers groupements substitués augmentent notablement la stabilité du dérivé diazoïque. Il devient même possible dans ces cas d'isoler les bases diazoïques libres à l'état cristallisé, ce qui ne peut avoir lieu dans le cas d'une base diazoïque simple ne renfermant aucun groupement substitué.

La diazotation peut être également effectuée sur des sels d'amines non dissous, en suspension dans des acides.

Ainsi l' *$\alpha$  naphtylamine* finement pilée et délayée avec un peu d'eau, de façon à former une pâte épaisse, puis intimement broyée avec la quantité correspondante d'acide sulfurique concentré et refroidi vers  $0^\circ$ , peut

(1) Il est préférable d'employer un petit excès d'acide chlorhydrique pour obtenir de bons résultats dans la diazotation. (Par exemple : 2 mol.  $1/2$  au lieu de 2 mol. pour 1 mol. de monamine). Dans cette précaution on risque quelquefois de former un composé *diazoamidé*.

(2) Le nitrite de soude commercial est en général à 98 0/0 de nitrite pur; c'est pourquoi il faut toujours employer un excès de ce corps sur la quantité calculée, pour être sûr de diazoter la totalité de l'amine : LUNGE — *Angewandte-Chemie* 1891, 629.

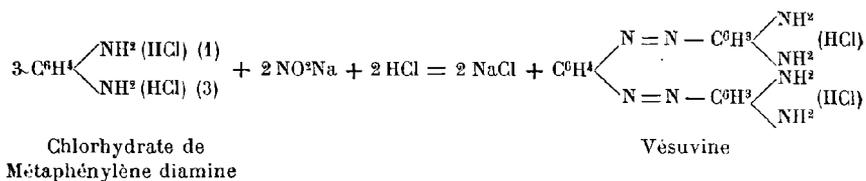
être diazotée et fournir 79 o/o du rendement théorique en sulfate diazoïque cristallisé. De même, la  $\beta$  *naphtylamine* peut être diazotée dans des conditions presque analogues (1).

Les sels diazoïques ne renfermant aucun groupement substitué dans le noyau aromatique ne peuvent, à cause de leur instabilité, être isolés le plus souvent à l'état cristallisé en opérant en solution aqueuse.

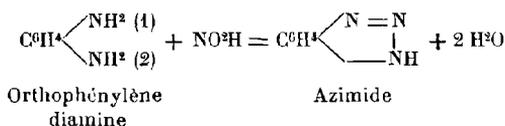
Par contre, on arrive parfaitement à les obtenir cristallisés, en les formant au sein de l'alcool absolu au moyen du nitrite d'amyle (2). Ainsi, en dissolvant, par exemple, 3 gr. d'aniline dans 40<sup>cc</sup> d'alcool absolu, puis en ajoutant avec précaution 4 gr. d'acide sulfurique concentré et dans le mélange refroidi, vers 5° environ, 4 gr. de nitrite d'amyle, on obtiendra au bout de quelques minutes de belles aiguilles de sulfate de diazobenzène.

*Diazotation des diamines.* — La présence de deux groupes amidés rend quelquefois la diazotation irrégulière et les deux amidogènes ne se comportent pas toujours de la même façon.

Ainsi, parmi les 3 *phénylènes diamines isomères*, la *paraphénylène diamine* seule se diazote régulièrement. Dans le dérivé *méta*, la diazotation n'est que partielle, car le diazoïque formé réagit aussitôt sur une partie de la diamine pour donner un dérivé azoïque stable :



L'*Orthophénylène diamine* donne un composé spécial appelé *azimide* qui est stable.

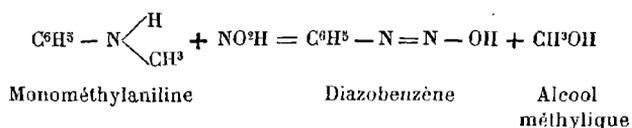


Lorsque les deux amidogènes sont fixés dans deux noyaux aromatiques, comme dans la *benzidine*, la diazotation a lieu d'une façon normale.

(1) ORNDORFF et KORTRIGHT. — *Amer. Chem. Journ.* XIII, 153. *Ber.* 1891 Ref. 357.

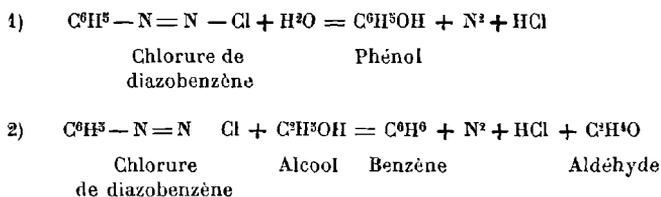
(2) KNEVENAGEL. — *Ber.*, 1890. 2995.

*Diazotation des amines secondaires.* — Les amines secondaires et tertiaires soumises à l'action de l'acide nitreux ne se diazotent pas, mais donnent un dérivé nitrosé. Dans certains cas, on obtient la diazotation avec élimination du radical substitué à l'état d'alcool :



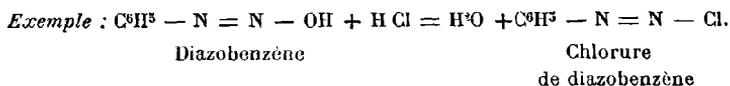
**Propriétés.** — Les corps diazoïques sont, en général, jaunes ou jaune rougeâtre, cristallisables, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Nous avons vu que beaucoup d'entre eux ne peuvent être isolés qu'à l'état de sels.

*Action de la chaleur.* — Ils sont très instables et contrastent beaucoup avec les composés azoïques qui, nous le verrons plus loin, sont très stables, résistent aux températures élevées et dans différents cas peuvent être distillés. Chauffés à l'état sec, les composés diazoïques détonnent. Lorsqu'on fait bouillir leur solution aqueuse ils donnent naissance au phénol correspondant, tandis qu'on obtient le carbure, si on opère cette décomposition en présence de l'alcool :



Dans certains cas, on peut obtenir, dans cette dernière réaction, l'éther alcoolique du phénol correspondant (1).

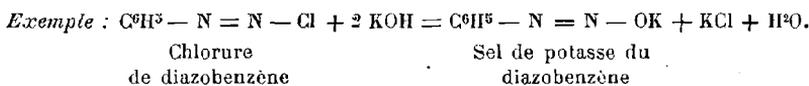
*Action des acides.* — Les composés diazoïques sont capables de fournir de véritables sels avec les acides forts : il s'élimine H<sup>2</sup>O. Ces sels ont un caractère basique très accentué.



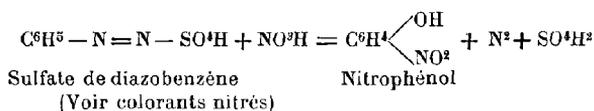
(1) A.W. HOFFMANN. — *Ber.*, XVII, 1905.

Ils sont décomposables par un grand nombre de réactifs, presque toujours avec dégagement de l'azote du groupe  $-\text{N}=\text{N}-$ , qui peut être remplacé par les radicaux : H, OH, Cl, Br, I, Fl, CN, CNS, SH,  $\text{NO}^2$ , etc.

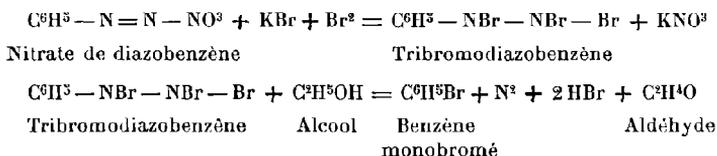
*Action des bases.* — Les composés diazoïques possèdent également des propriétés acides et se combinent avec les bases. Ces combinaisons peuvent servir à isoler les azoïques à l'état libre. On les forme en ajoutant un excès de solution alcaline caustique très concentrée à un sel diazoïque refroidi et en solution également très concentrée (1).



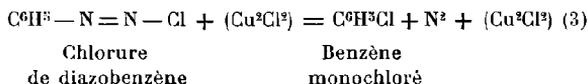
*Action de l'acide nitrique.* — Bouillis avec l'acide nitrique, les dérivés diazoïques fournissent les dérivés nitrés des phénols correspondants (2) :



*Action du brome.* — Si l'on additionne une solution aqueuse de sel diazoïque, d'un excès de solution de brome dans l'acide bromhydrique ou le bromure de potassium, en refroidissant le mélange, il se forme un produit d'addition bromé du dérivé diazoïque qui est très instable. Bouilli avec l'alcool, il donne un dérivé de substitution bromé du carbure initial :



*Action des sels cuivreux.* — *Réaction de Sandmeyer.* — Le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, réagit à l'ébullition sur les chlorures diazoïques et donne naissance au produit de substitution chloré du carbure primitif ;

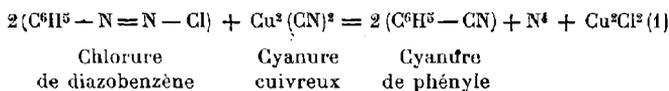


(1) GRIESS. — *Ann.*, 137. 39.

(2) NGLTING et WILD. — *Ber.*, XVIII. 1338.

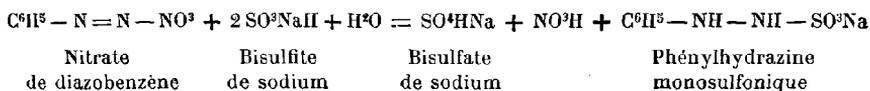
(3) SANDMEYER. — *Ber.* (1884), p. 1633 et 2651. — *Bull. soc. chim.*, III. V. p. 39.

Par une réaction analogue, le *bromure*, l'*iodure*, le *cyanure* ou le *sulfocyanure cuivreux* permettent également de fixer du *brome*, de l'*iode*, du *cyanogène* ou le groupement *sulfocyané* dans le noyau aromatique :

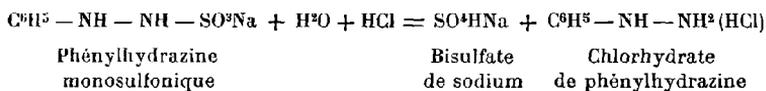


*Action du cuivre précipité. — Réaction de Gattermann.* — Le cuivre précipité (2) produit sur les sels diazoïques des réactions analogues aux sels cuivreux, mais elles présentent sur ces dernières l'avantage de pouvoir être produites à 0°, ce qui *augmente* très notablement *les rendements* en dérivé substitué, chloré, bromé, iodé ou cyané. En outre, le cuivre précipité réagit, *à froid*, sur les sulfates et nitrates diazoïques pour donner le phénol correspondant ou le carbure primitif suivant qu'on opère en présence de l'eau ou de l'alcool (3).

*Action du bisulfite de soude.* — Le bisulfite de sodium transforme les dérivés diazoïques en *hydrazines* :



Ce composé, bouilli avec l'acide chlorhydrique étendu, donne le *chlorhydrate de phénylhydrazine*.



(1) SANDMEYER. — *Ber.*, XVII, p. 2650. — *Bull. soc. chim.*, 2. 45, p. 476.

(2) Le cuivre précipité s'obtient en faisant bouillir une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec la poudre de zinc sans excès, la liqueur restant légèrement bleue, puis lavant le précipité à l'eau pour enlever complètement le sulfate de zinc.

(3) L. GATTERMANN. — *Ber.*, XXIII, p. 1218.

## A) — COMPOSÉS AZOÏQUES NON COLORANTS

(Ne renfermant ni auxochrome ni groupement salifiable proprement dit.)

**Généralités.** — Nous distinguerons les *dérivés azoïques* ne renfermant aucune espèce de groupements salifiables, qui sont des corps colorés mais non colorants, des composés azoïques renfermant des groupements salifiables ou auxochromes qui sont des matières colorantes. Les premiers peuvent servir de liaison entre les dérivés diazoïques et les matières colorantes azoïques. On les obtient par une méthode spéciale, qui consiste à réduire avec ménagement les composés nitrés.

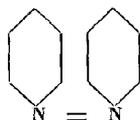
Le type de ces composés est l'*azobenzène*.

## DÉRIVÉS AZOÏQUES

## NE RENFERMANT PAS DE GROUPEMENT SALIFIABLE

## TYPE DE PRÉPARATION :

## Azobenzène



Littérature. — ALEXEJEW : *Zeitschr. f. Chem.* (1868). 497.

**Préparation.** — On obtient ce corps en faisant agir les *réducteurs faibles* sur le *nitrobenzène*. Le réducteur employé est la *soude* en solution alcoolique avec la *poudre de zinc*. Au début de la réaction, il se forme d'abord de l'*azoxybenzène*, puis ce composé est transformé par le zinc en *azobenzène*.

On emploie les réactifs suivants :

50 gr. *nitrobenzène*

250 gr. *alcool à 93°*

50 gr. *soude caustique*

40 gr. *poudre de zinc* (poudre de zinc technique à 70 %).

On dissout la soude dans l'alcool, puis on l'introduit avec le nitrobenzène dans un ballon de 1 litre environ, placé au bain-marie et communiquant avec un réfrigérant ascendant.

La poudre de zinc est ajoutée dans le mélange par portions de 10 gr. environ. Après chaque addition, on relie le réfrigérant au ballon et on chauffe le bain-marie. Si l'alcool bout trop fort, on règle la température en ajoutant de l'eau froide dans le bain-marie.

*La réaction sera terminée*, d'une part, lorsque toute odeur de nitrobenzène aura disparu et qu'en outre un échantillon du liquide traité par l'acide chlorhydrique ne donnera plus de gouttes huileuses insolubles ; d'autre part, lorsqu'un échantillon de la solution alcoolique précipité par l'eau, et le précipité lavé et séché, donnera un corps fondant à la température de fusion de l'azobenzène, soit 68°.

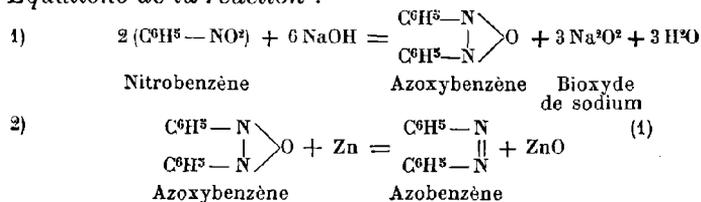
La réduction terminée, on filtre le liquide chaud pour séparer l'oxyde de zinc. On lave celui-ci avec un peu d'alcool bouillant, puis on abandonne la solution alcoolique au refroidissement. Une grande partie de l'azobenzène se sépare alors en cristaux rougeâtres. On les recueille sur filtre, les lave à l'eau chlorhydrique pour éliminer la soude, puis on les essore sur une brique en plâtre et finalement on les sèche à l'étuve vers 60°.

Les eaux-mères sont additionnées d'un excès d'eau qui précipite l'azobenzène sous forme d'une poudre cristalline brune qui est recueillie sur filtre, lavée à l'eau chlorhydrique pour éliminer la soude, puis séchée comme précédemment.

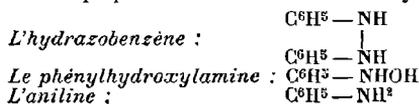
*La purification* de l'azobenzène a lieu en le dissolvant dans la plus petite quantité possible de ligroïne bouillante, puis en l'abandonnant au refroidissement.

L'azobenzène se sépare alors sous forme de feuilletts rouge-rubis.

*Equations de la réaction :*

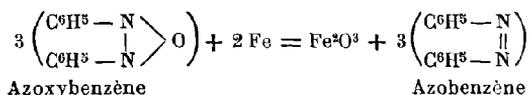


(1) Les produits secondaires qui prennent naissance outre l'azoxybenzène sont :



NOTA. — Comme les équations l'indiquent, la formation de l'*azo-benzène* est précédée de celle de l'*azoxybenzène*, et si la réaction n'est pas poussée suffisamment loin, on peut avoir une notable quantité de ce dernier corps mélangé au premier, mais la séparation des deux composés s'effectue très bien par la *ligroïne bouillante* qui ne dissout pas sensiblement l'azoxybenzène. Pour transformer ultérieurement ce corps en azobenzène, le procédé donnant les meilleurs résultats consiste à le distiller avec la moitié de son poids de limaille de fer. On peut obtenir ainsi 75 gr. d'azobenzène pour 100 gr. de dérivé azoxyque.

Equation :

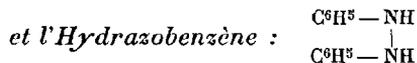
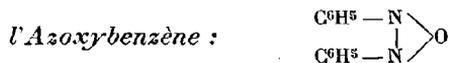


**Propriétés.** — Cristaux rouges fondant à 68°, bouillant à 293°, solubles dans l'alcool : 100 parties d'alcool dissolvent, à 20°, 5 gr. d'azobenzène. Trois fois plus soluble dans la ligroïne que dans l'alcool.

Décomposable au rouge en *acide cyanhydrique*, *ammoniaque*, *diphényle*, *anthracène*, *chrysène*. L'azobenzène donne de nombreux dérivés de substitution dont un grand nombre préparés par voie indirecte sont des matières colorantes.

### Produits d'addition de l'azobenzène

Au nombre des produits d'addition de l'azobenzène dont les plus importants sont :

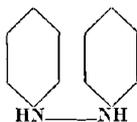


nous étudierons la préparation de l'*hydrazobenzène* qui est un produit important à cause de sa facile transformation en *benzidine*, la base de la

préparation des couleurs polyazoïques dérivées des diamines, que nous étudierons plus loin :

## TYPE DE PRÉPARATION :

## Hydrazobenzène



Littérature. — HOFMANN : *Journ. f. pr. Ch.* (1863), 424.  
ALEXEJEW : *Zeitschr. f. Chem.* (1868), 497.

**Préparation.** — On prépare ce corps en réduisant l'azobenzène, soit au moyen de la *poudre de zinc*, ou bien avec le *sulphydrate d'ammoniaque en solution alcoolique*.

On emploie les réactifs suivants :

<i>Azobenzène</i> . . . . .	4 gr.
<i>Alcool à 93°</i> . . . . .	100 <sup>cc</sup> .
<i>Ammoniaque commerciale</i> .	10 <sup>cc</sup> .

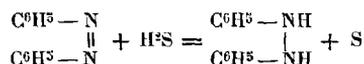
L'azobenzène finement pilé sera placé dans un poudrier de 250<sup>cc</sup>, on lui ajoutera l'alcool puis l'ammoniaque. On obtiendra ainsi une solution rouge dans laquelle sera en suspension l'azobenzène non dissous. On y fera passer un courant de *gaz sulfhydrique*, jusqu'à refus. On absorbera l'excès d'hydrogène sulfuré par une solution de potasse. Peu à peu la solution rouge deviendra jaune et finira par se décolorer presque complètement : le liquide conserve néanmoins une légère teinte jaune clair, à cause du soufre dissous dans le sulfure alcalin.

Lorsque la coloration de la liqueur ne diminue plus, la réaction est terminée. L'azobenzène non dissous se réduit néanmoins au fur et à mesure, et l'hydrazobenzène moins soluble que lui dans l'alcool se dépose en grande partie à mesure que la réduction s'avance.

La transformation terminée, le liquide sera additionné du double de son volume d'eau qui précipitera l'*hydrazobenzène* mélangé de soufre, sous forme d'une poudre amorphe blanc jaunâtre, qu'on recueillera sur filtre et séchera à l'étuve vers 100°.

L'hydrazobenzène brut sera *purifié* par cristallisation dans l'alcool bouillant.

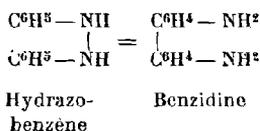
*Equation de la réaction :*



¶ **Propriétés.** — Tables incolores. Fond à 131°. Odeur camphrée. Insoluble dans l'eau. Peu soluble dans l'alcool froid : 100 parties d'alcool ordinaire dissolvent, à 16°, 4 parties d'hydrazobenzène ; plus soluble à chaud. En solution alcoolique, il se transforme peu à peu à l'air en *azobenzène*. Il se décompose par la chaleur en *azobenzène* et *aniline*.

**Transformation en benzidine.** — On prendra 1 gramme d'hydrazobenzène, on l'additionnera de 2<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique, de 20<sup>cc</sup> d'eau puis d'un morceau de glace et de 1 gr. de nitrite de soude dissous dans 5<sup>cc</sup> d'eau. En ajoutant au mélange un peu d'une solution de *sulfó-β naphtolate de sodium*, on obtiendra une belle coloration rouge tandis que l'hydrazobenzène ne donnera aucune coloration avec ce réactif.

Sous l'action de l'acide à l'ébullition l'hydrazobenzène aura subi une transposition moléculaire et se sera transformé en benzidine :



## [B]. — MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES

**Généralités.** — L'action des *sels diazoïques* sur les *amines* et sur les *phénols* est la base de la préparation des *couleurs azoïques*. Comme nous l'avons vu, les *azoïques* ne renfermant *ni auxochrome, ni groupement salifiable proprement dit*, comme l'*azobenzène*, ne jouissent pas de propriétés tinctoriales. Celles-ci n'apparaissent donc que par l'introduction dans la molécule azoïque de *groupements lui communiquant*

*un caractère acide ou basique.* Les groupements auxochromes ou les groupes salifiables proprement dits, introduits isolément n'engendrent qu'une matière colorante ayant peu d'affinité pour les fibres textiles, mais cette affinité est considérablement augmentée par l'introduction d'un groupement auxochrome dans un dérivé azoïque renfermant déjà un groupe salifiable proprement dit :

*Exemples :*

L'Azobenzène  
sulfoconjugué  $C^6H^5-N=N-C^6H^4(SO^3H)$  *est une matière colorante faible.*

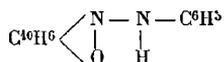
L'Amidoazobenzène  $C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH^2$  *est une matière colorante faible.*

L'Amidoazobenzène  
sulfoconjugué  $C^6H^5-N=N-C^6H^3 \begin{cases} NH^2 \\ SO^3H \end{cases}$  *est une matière colorante énergique.*

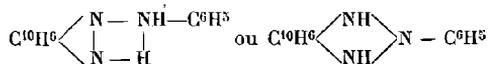
**Relation entre les groupements azoïques et les auxochromes. —**

L'influence considérable qu'exerce dans les dérivés azoïques les groupes auxochromes sur la couleur du composé, permet de supposer qu'il existe une relation étroite entre ces groupements et le chromophore.

En outre, dans un certain nombre de matières colorantes azoïques, l'auxochrome paraît avoir été détruit. Par exemple, le corps résultant de l'action du  $\beta$  naphthol sur le diazobenzène ne possède plus le caractère phénolique. Ces considérations firent préconiser par Liebermann (1) la formule suivante pour ce corps :



Par analogie, Zinke (2) admet pour le corps prenant naissance par l'action de la  $\beta$  naphtylamine sur le diazobenzène la formule suivante :



(1) Ber., XVI, p. 2858.

(2) Ber., XVIII, p. 2132.

Les réactions des composés *oxyazoïques* et de plusieurs dérivés *amidoazoïques* sont plus faciles à expliquer en adoptant ces dernières formules, mais la majeure partie des dérivés amidoazoïques se comportent comme de véritables amines.

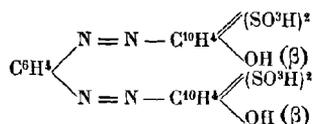
Nous verrons plus loin, à propos de l'étude particulière des composés amidoazoïques d'une part, et oxyazoïques d'autre part, les diverses réactions qui militent en faveur de l'un ou de l'autre des modes de représentation de ces composés, et auquel il convient de donner la préférence.

**Couleurs des azoïques.** — Les azoïques ne renfermant pas d'autres groupements aromatiques que des noyaux benzéniques sont des matières colorantes *jaunes*, *jaune orangé* et quelquefois *brunes*.

L'introduction du *noyau naphthalique* fournit du *rouge*. Enfin, lorsque la molécule renferme plusieurs de ces noyaux, on obtient du *violet*, puis du *bleu*. Les couleurs bleues n'ont pu être obtenues jusqu'ici que par la présence de plusieurs groupements azoïques dans la molécule du colorant.

La position relative des groupes chromophores joue également un rôle important dans la coloration du composé.

Ainsi le diazoïque suivant :



est coloré en *bleu* lorsque les groupes azoïques sont situés en *para* relativement au noyau benzénique, et en *rouge* lorsqu'ils occupent la position *méta*.

L'introduction de groupes indifférents comme le méthoxyle ou l'éthoxyle ( $-\text{O}-\text{CH}^3$ ,  $\text{O}-\text{C}^2\text{H}^5$ ), détermine aussi des modifications importantes dans la coloration des azoïques. Il y a des exceptions à la règle qui établit une relation entre la grandeur du poids moléculaire et la coloration. Ainsi la matière colorante tétraazoïque ci-dessus, devient beaucoup plus rouge, si on remplace le noyau benzénique par un résidu plus condensé.

**Basicité du chromophore.** — La basicité du chromophore  $-\text{N}=\text{N}-$  ne se manifeste pas en présence des acides étendus, mais elle paraît évidente avec les acides concentrés, particulièrement avec l'*acide sulfu-*

*rique*. Tous les colorants azoïques se dissolvent, en effet, dans l'acide sulfurique concentré en donnant des colorations caractéristiques. Ces colorations sont toujours identiques pour un même dérivé azoïque, quelle que soit la nature des groupements qui y aient été substitués.

Exemples : L'*azobenzène*, l'*oxy* et l'*amidoazobenzène*

se dissolvent en *brun jaune* dans l'*acide sulfurique concentré*, bien que les deux derniers se colorent en *rouge* par les *acides étendus*.

L'*azonaphtalène* et ses dérivés *oxydrilés* et *amidés*

se dissolvent en *bleu* dans l'*acide sulfurique concentré*.

**Influence du groupe sulfonique.** — Une action des plus remarquables est celle que produit l'introduction du groupe sulfonique dans la molécule des azoïques renfermant des noyaux aromatiques différents.

Ainsi, le  $\beta$  *naphtholazobenzène* :  $C^6H^5 - N = N - C^{10}H^6OH$  ( $\beta$ )

se dissout en *rouge violet* dans l'*acide sulfurique concentré* comme le ferait l'azoïque  $C^6H^5 - N = N - C^{10}H^7$ . Cette couleur n'est pas modifiée si on introduit un groupement sulfonique dans le noyau benzénique. Par contre, si le groupe sulfonique est substitué dans le résidu naphthalique, le composé se dissoudra dans l'acide sulfurique avec une couleur *jaune*, comme l'azobenzène lui-même.

Ce phénomène peut être facilement expliqué si l'on considère que l'acide sulfurique exerce son action salifiable sur un des atomes d'azote du groupement  $-N=N-$  et que dans un cas c'est l'azote lié au noyau benzénique qui est salifié, dans l'autre cas, c'est celui qui est lié au noyau naphthalique. La présence de plusieurs groupes azoïques dans la molécule, donne lieu à des changements de coloration beaucoup plus variés suivant la position des groupements sulfoniques.

**Action des réducteurs.** — *Les réducteurs faibles* peuvent transformer un certain nombre d'*azoïques* en dérivés *hydrazoïques* facilement

(1) NIETZKI. — *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 32.

oxydables. *Les réducteurs énergiques* dédoublent tous les dérivés azoïques : la double liaison qui réunit les deux atomes d'azote disparaît et de l'hydrogène vient se fixer sur cet azote qui se trouve ainsi transformé en *groupe amidé*. Cette réaction permet de déterminer dans beaucoup de cas la position des groupes substitués dans la molécule des corps azoïques.

**Préparation des colorants azoïques.** — La préparation des colorants azoïques est, en général, très simple. Lorsqu'il s'agit de combiner des *dérivés diazoïques* avec des *phénols*, on prépare d'abord les premiers en ajoutant la quantité théorique d'acide chlorhydrique aux amines ou à leurs sulfoconjugués dissous ou en suspension dans l'eau, puis en y faisant réagir, à froid, la quantité théorique de nitrite de sodium. On s'assure de l'excès de ce réactif au moyen du *papier amidoioduré*.

Après diazotation complète, on ajoute, dans le cas d'un dérivé oxyazoïque, la solution refroidie du diazoïque dans le phénol ou son dérivé sulfoconjugué en solution alcaline. Après quelque temps, la solution est additionnée de sel qui précipite la matière colorante : celle-ci est recueillie sur filtre.

L'action des *amines* sur les *diazoïques* est un peu plus compliquée. Quelques-unes d'entre elles, comme la *métaphénylène diamine*, s'y combinent directement en solution aqueuse neutre. D'autres, comme la *diphénylamine*, doivent être dissoutes dans l'alcool et ajoutées à la solution la plus concentrée possible du dérivé diazoïque. Pour la préparation des dérivés *amidoazoïques* dont la formation est précédée de celle d'un dérivé *diazoamidé*, il faut employer un grand excès d'amine (Voyez dérivés amidoazoïques).

**Sulfonation des azoïques.** — Les couleurs azoïques techniques sont pour la plupart *sulfoconjuguées*, il n'en existe qu'un petit nombre douées de propriétés basiques.

*Les dérivés sulfoniques* sont obtenus dans la plupart des cas par copulation d'un dérivé *diazoïque sulfoconjugué* avec un *phénol* ou une *amine*, ou bien par l'action d'un *phénol* ou d'une *amine sulfoconjugués* sur le *diazoïque*, enfin plus rarement par *sulfonation* du *corps azoïque* tout formé.

**Action physiologique des colorants azoïques.** — Au point de vue physiologique, les colorants azoïques ont été jusqu'ici étudiés plus complètement que les autres couleurs.

Nous n'avons néanmoins, au sujet de la toxicité de ces matières colorantes, qu'un nombre restreint d'expériences.

MM. *Cazeneuve et Lépine* (1) ont les premiers étudié, d'une façon sérieuse, l'action des colorants artificiels sur l'organisme ; à citer aussi l'intéressant travail du *D<sup>r</sup> Weyl* (2).

Il résulte des recherches de ces savants que l'opinion antérieurement admise, sans preuves à l'appui, que les matières colorantes artificielles étaient toutes toxiques est erronée. Un bon nombre de matières colorantes à l'état de pureté sont d'une innocuité presque complète, et n'ont été considérées comme toxiques qu'à raison des impuretés qu'elles contenaient : *sels de cuivre*, de *mercure*, *arsenic*, etc., etc.

Malheureusement, le petit nombre de matières colorantes soumises à un examen physiologique sérieux ne permet pas de conclure à des rapports constants entre la constitution chimique et l'action physiologique.

Parmi les azoïques, un grand nombre sont inoffensifs ; d'autres, au contraire, sont toxiques.

C'est ainsi que le *Soudan I*, le *Bordeaux B*, le *Ponceau de xylydine*, l'*Orangé I*, l'*Orangé IV*, l'*Azarine* sont inoffensifs.

Le *Brun Bismarck*, le *Brun solide*, la *Chrysamine* seraient faiblement toxiques.

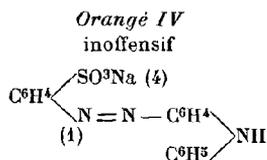
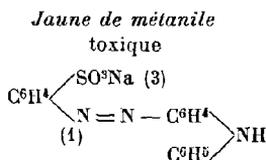
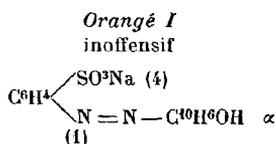
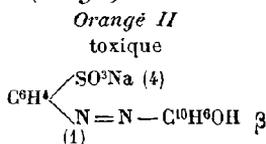
Au contraire, l'*Orangé II*, le *Jaune de métanile*, le *Noir naphтол* seraient des toxiques assez énergiques.

Des expériences effectuées avec les azoïques de la méta et de la paranitraniline, ont montré que l'introduction d'un groupe *nitro* ne rend pas forcément l'azoïque toxique comme les expériences sur les colorants nitrés auraient pu le faire supposer. Dans ce cas, l'innocuité n'est pas non plus donnée par le groupe sulfo, car l'azoïque résultant de l'action de la métanitraniline diazotée sur le  $\beta$  naphтол est inoffensif. Le fait que l'*Orangé II* et le *Jaune de métanile* sont toxiques, montre qu'il peut exister des azoïques sulfonés toxiques. On ne peut non plus rapporter

(1) P. CAZENEUVE. — *Coloration des vins par les couleurs de la houille*. Paris, Baillière (1886).

(2) TH. WEYL. — *Die Theerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Getzgebung hygienisch und forensisch*. Chemisch untersucht. (Berlin 1889), *Mon. scient.* (1890), 1172.

ce pouvoir toxique à la constitution du chromophore azoïque, puisque les couleurs isomères ci-dessous sont les unes toxiques, les autres inoffensives (*Weyl*).



**Caractères analytiques.** — Les matières colorantes azoïques peuvent être décelées au moyen des caractères suivants :

1° *L'azote* y est caractérisable par tous les procédés qualitatifs habituels (*formation d'ammoniaque avec la chaux sodée ou de cyanure avec un métal alcalin*).

2° *Ils sont décolorés par les réducteurs.* Les réducteurs énergiques, comme l'étain et l'acide chlorhydrique, les scindent en *deux molécules d'amines*, ou bien en *une molécule d'amine et d'amidophénol*, suivant que l'on a des corps amido ou oxyazoïques provenant d'amines ou de phénols à fonction simple ou mixte.

*Les amines formées*, peuvent être isolées en alcalinisant la liqueur, puis extrayant à l'éther, évaporant ce réactif et caractérisant le résidu par ses propriétés spéciales.

*Les phénols* sont isolés de la même façon mais dans la liqueur acide.

3° Après réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique, les corps azoïques soumis à la *diazotation* donnent immédiatement naissance à des matières colorantes, car le diazoïque formé avec l'un des corps amidés réagit de suite sur une partie de l'amine ou du phénol non diazoté et régénère une *matière colorante azoïque*.

4° *Les azoïques* sont tous solubles avec des colorations caractéristiques dans l'*acide sulfurique concentré*. L'azoïque, qu'il soit substitué ou non, se dissout toujours dans ce réactif avec la même couleur.

*L'azote* est dosé dans les dérivés azoïques à l'état de gaz, par l'oxyde de cuivre.

**Nomenclature.** — Il est très difficile d'établir une nomenclature unique pour les combinaisons azoïques, car si l'on désigne ces corps par leur constitution chimique, on arrive souvent à des noms très longs qui exigent, en outre, pour ne pas prêter à confusion, l'énoncé des positions isomériques. Pour ce motif, on les désigne généralement par leur nom commercial, ou dans le cas des colorants peu connus, en donnant le nom de l'amine diazotée et celui du phénol ou de l'amine copulée.

Exemple : l'*Orangé 2* qui serait le sel de soude du *parasulfobenzène azo β naphтол*, se désignera plus simplement par : *diazosulfanilique sur β naphтол*.

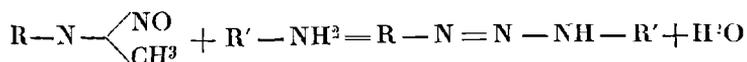
Nous étudierons séparément l'action des diazoïques sur les amines et sur les phénols, aux articles *colorants amidoazoïques* et *colorants oxyazoïques*. Dans des chapitres spéciaux, nous décrirons les *dérivés oxy* et *amidoazoïques* possédant la propriété de teindre les mordants métalliques — *azoïques pour mordants*, — puis les composés *polyazoïques dérivés des corps amidoazoïques*, et enfin les *dérivés polyazoïques des diamines*.

#### a). — MATIÈRES COLORANTES AMIDOAZOÏQUES

**Composés diazoamidés.** — En réagissant sur les amines primaires ou secondaires, les composés diazoïques n'engendrent pas immédiatement les dérivés amidoazoïques, mais des composés *diazoamidés* intermédiaires prennent d'abord naissance. Les amines tertiaires ne peuvent pas fournir de composés diazoamidés, puisque cette réaction résulte du remplacement d'un atome d'hydrogène fixé à l'azote, par un reste de la molécule diazoïque.

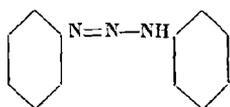
Certaines amines renfermant des groupements électro-négatifs, leur communiquant des propriétés acides ne peuvent donner de dérivés diazoamidés. C'est ainsi que le *chlorure de diazobenzène* ne réagit pas sur la *métanitraniline*.

**Mode d'obtention.** — Pour les obtenir, il faut que l'amine réagissant sur le sel diazoïque soit en excès, sans quoi le diazoïque se transforme en dérivé *amidoazoïque*. On peut encore les préparer en faisant réagir les *amines nitrosées* sur les *amines primaires*.

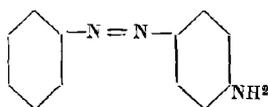


*Propriétés.* — Les corps diazoamidés, dont le type le plus simple est le *diazoamidobenzène*  $C^6H^5 - N = N - NH - C^6H^5$ , sont des combinaisons cristallisables colorées en jaune, très peu stables et ne possédant pas la propriété tinctoriale.

La propriété la plus remarquable de cette classe de composés est leur facile transformation isomérique en *corps amidoazoïques*, soit spontanément, soit le plus souvent en présence d'un excès d'amine ou même d'un chlorhydrate d'une base primaire.



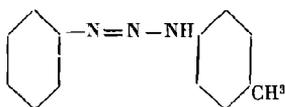
Diazoamidobenzène



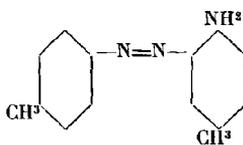
Amidoazobenzène

*Position des groupements après transposition.* — On a cru pendant longtemps que cette transposition moléculaire des *diazoamidés* en *amidoazos* se faisait toujours en position *para* par rapport au groupement amidogène, mais Nœlting et Witt (1) ont montré que l'on pouvait obtenir avec les *monamines parasubstituées* des composés *orthoamidoazoïques*.

C'est ainsi que le *diazoamidotoluène*, dérivé de la paratoluidine, se transforme facilement en présence d'un excès de paratoluidine en *amidoazoparatoluène*.



Diazoparaamidotoluène



Amidoazoparatoluène

Avec l'*aniline*, cette transposition moléculaire est des plus nettes et l'on peut facilement saisir les deux phases de la réaction, mais avec d'autres amines, on ne peut quelquefois isoler que le terme final, c'est-à-dire le dérivé amidoazoïque stable.

C'est souvent le cas des amines secondaires et des diamines primaires.

(1) NŒLTING et WITT. — *Ber.* XVII, 77.

*Amine réagissant sur un dérivé diazoamidé quelconque.* — Lorsqu'on fait réagir le chlorhydrate d'une amine sur un composé diazoamidé n'appartenant pas à la même série qu'elle, il ne se forme pas de composé amidoazoïque isomère comme précédemment.

Exemple : le chlorhydrate de paratoluidine réagissant sur le diazoamidobenzène en solution dans la paratoluidine donne de l'orthoamidoazotoluène ; le chlorhydrate d'aniline sur le paradiazoamidotoluène (1) en solution dans l'aniline, du paratoluène amidobenzène.

*Théorie de la transformation moléculaire des dérivés diazoamidés.* — Il est probable que ces transpositions n'ont pas lieu en une seule phase, mais qu'il se forme des produits intermédiaires. Goldschmidt et Bardach (2) qui ont étudié ce phénomène, sont arrivés à démontrer que l'opinion généralement admise pour la transformation des composés diazoamidés en dérivés amidoazoïques, au moyen des chlorhydrates, est erronée. Elle consiste à supposer que les combinaisons diazoamidées sont d'abord scindées en chlorure diazoïques et amines, qui se condensent ensemble avec élimination d'HCl, pour former le dérivé amidoazoïque.

En effet, lorsque les chlorures diazoïques réagissent sur les amines dans les conditions voulues pour la transposition, il ne se forme pas immédiatement un composé amidoazoïque, mais bien une combinaison diazoïque amidée qui se transforme par l'action prolongée du chlorhydrate formé en même temps.

Suivant ces auteurs, l'acide chlorhydrique serait l'agent principal de la transposition : en se soudant à la double liaison azotée, il engendre des composés intermédiaires instables qui font double décomposition avec les amines en présence.

**Propriétés et préparation des dérivés amidoazoïques.** — Les combinaisons amidoazoïques sont des matières colorantes dont le prototype est l'amidoazobenzène ou *Jaune d'aniline*, composé renfermant un auxochrome mais pas de groupement salifiable proprement dit, que l'on prépare en passant par le dérivé diazoamidé et utilisant la transposition moléculaire que nous venons d'étudier.

La préparation des colorants renfermant un groupement auxochrome et un groupe salifiable proprement dit ne nécessite pas le plus souvent

(1) LINCKE et JÄNKE. — *Bull. soc. chim.* 3<sup>e</sup> série, I, 980.

DACH. — *Ber.* XXV, 1347, *Bull. Soc. chim.*, VII, 790.

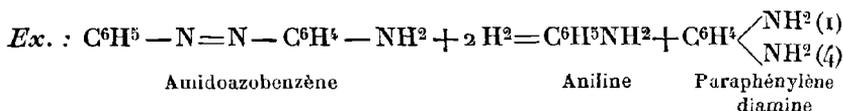
le passage par le dérivé diazoamidé. En effet, en faisant réagir les *sels diazoïques* sur les *amines* à l'état de sel en solution aqueuse ou alcoolique, on obtient directement l'amidoazo cherché. (Voir plus loin les types de préparation).

**Sulfonation des dérivés amidoazoïques.** — L'*amidoazobenzène* est une couleur peu intéressante à cause de son faible pouvoir tinctorial et de son peu de solubilité. Par sulfonation, il donne une matière colorante intéressante, le *Jaune acide*. C'est ainsi que la plupart des matières colorantes azoïques que nous étudierons renferment presque toutes le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$ .

Au lieu de sulfoner la matière colorante déjà formée, ce qui est le cas de l'amidoazobenzène, on peut, et c'est ce qui a lieu le plus souvent, diazoter une amine sulfoconjuguée pour la faire réagir sur une autre amine : c'est ainsi qu'on prépare l'*Orangé IV*, en faisant réagir le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique sur la diphenylamine dissoute dans l'alcool.

**Nuance des couleurs amidoazoïques.** — La nuance des couleurs amidoazoïques dépend de la nature du sel diazoïque employé et de l'amine copulée ; elle est aussi influencée par les positions respectives des groupes  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}^1$ ,  $\text{SO}^3\text{H}$ ,  $\text{CO}^2\text{H}$  dans la molécule.

**Action des réducteurs.** — Traités par les réducteurs énergiques : solution chlorhydrique de protochlorure d'étain ou bien le zinc et l'acide sulfurique, les colorants amidoazoïques sont scindés et régénèrent l'*amine primitive* en même temps qu'il se forme une *diamine*.



**Action des oxydants.** — L'oxydation des composés azoïques n'a pas été très étudiée, néanmoins Lauth (1) a montré que par l'oxydation au

(1) LAUTH. — *Bull. Soc. chim.* (1890), 82.

bioxyde de plomb on obtenait d'une part des *diazoïques* et de l'autre des *quinones*. Cette réaction paraîtrait générale et présenterait suivant l'auteur un bon moyen de préparation des quinones à l'état de pureté.

**Diazotation des dérivés amidoazoïques.** — Une propriété des plus intéressantes des couleurs amidoazoïques est celle que possèdent un grand nombre d'entre elles de pouvoir se diazoter, et le diazo formé d'être susceptible de se copuler à des amines et phénols en engendrant de nouvelles matières colorantes.

Cette propriété est utilisée pour la préparation de nombreuses matières colorantes. Les couleurs ainsi préparées prennent le nom de *bisazoïques* et seront étudiées à l'article : *couleurs polyazoïques dérivées des corps amidoazoïques*.

*Limites de la diazotation et de la copulation.* — Théoriquement on pourrait diazoter une matière colorante amidoazoïque, la copuler à une nouvelle amine, diazoter à nouveau l'*amido bisazoïque* produit, le copuler à une autre amine et répéter indéfiniment cette série d'opérations de façon à obtenir une série de matières colorantes *bis, ter, quater*, etc., *azoïques* de plus en plus compliquées. Dans la pratique, la limite est très vite atteinte et lorsque l'amidopolyazoïque possède un poids moléculaire un peu élevé, il ne se laisse que très mal diazoter; en outre, les diazos formés ne réagissent plus sur les phénols ou les amines qu'avec une extrême lenteur : les réactions obtenues ne sont pas nettes.

*Cas des dérivés orthoamidoazoïques.* — Il faut noter que les amidoazoïques dans lesquels le groupe amidogène est en *ortho* par rapport à la chaîne azoïque, ne se laissent pas diazoter. C'est ainsi que l'*acide naphthionique* copulé avec un dérivé azoïque engendre un colorant non diazotable, de même la  $\beta$  *naphtylamine*.

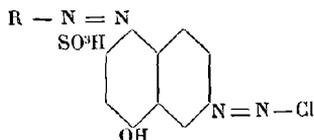
Nous verrons à propos des colorants oxyazoïques que les *orthoxyazoïques* diffèrent également à plus d'un point de vue de leurs isomères *para*.

*Diazotation sur fibre.* — Cette propriété des amidoazoïques de pouvoir être transformés, par la diazotation et la copulation avec des amines ou des phénols, en colorants nouveaux, a été utilisée pour obtenir *sur fibre des teintures spéciales*. C'est ainsi que des fibres teintes avec

des couleurs amidoazoïques diazotables, peuvent subir la diazotation par passage en bain de nitrite acidulé, puis engendrer sur la fibre même, après passage en bain de phénols ou d'amines, des nuances diverses souvent plus solides que la couleur amidoazoïque primitive. Toutefois nous ferons remarquer que toutes les couleurs amidoazoïques diazotables, ne sont pas capables de se diazoter convenablement sur fibre. En effet, pour que cette opération puisse être pratiquée avec succès, il faut que le diazoïque formé aux dépens de la couleur amidoazoïque fixée sur la fibre, possède lui-même une certaine affinité pour cette fibre, sans quoi la diazotation ne fait que démonter la nuance.

Pour que cette condition soit remplie, il faut, en général, que l'*amidoazoïque* renferme, outre le groupement  $\text{NH}_2$ , d'autres groupes auxochromes tels que OH par exemple.

C'est ainsi que le dérivé diazoïque du colorant obtenu en copulant le *7 amidonaphthol sulfoné* avec un *dérivé diazoïque* :



est une matière colorante, tandis que le dérivé diazoïque du colorant obtenu en copulant l'*α naphtylamine* avec une *amine diazotée* n'est pas une matière colorante, parce que le colorant amidoazoïque dont il dérive ne renfermait pas d'autres groupes auxochromes que  $\text{NH}_2$ .

**Propriétés tinctoriales des amidoazoïques.** — Les matières colorantes *amidoazoïques*, à caractère franchement *basique*, sont peu nombreuses (*Amidoazobenzène*, *Chrysoïdine*, *Brun Bismarck*). En effet, la plupart des couleurs amidoazoïques renferment le groupe  $\text{SO}_3\text{H}$  qui leur communique des propriétés *acides*.

Les couleurs franchement *basiques* teignent la *laine* et la *soie* en bain faiblement acide, mais, sont surtout intéressantes pour la teinture du *coton* qui doit être mordancé préalablement au *tannin* et à l'*émétique*. Les couleurs *sulfonées* conviennent bien à la teinture de la *laine* et de la *soie* en bain acide, elles sont, en général, plus solides à la lumière que

les couleurs correspondantes non sulfonées. C'est, du reste, une remarque que nous aurons l'occasion de faire plusieurs fois au cours de cette étude.

Les couleurs amidoazoïques *sulfonées* ne conviennent pas à la teinture du *coton*.

*Influence du carboxyle.* — L'introduction du groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  dans certaines couleurs amidoazoïques leur confère la propriété de teindre les fibres mordancées aux oxydes métalliques : *fer, alumine, chrome*.

C'est ainsi que l'acide *métamidobenzoïque* diazoté, et copulé à la *diphénylamine*, donne un colorant *jaune* utilisé dans l'impression, à cause de sa solidité aux alcalis lorsqu'il a été fixé aux sels de chrome.

*Solidité à la lumière.* — La solidité à la lumière des matières colorantes amidoazoïques, est en général, moindre que celle des colorants oxyazoïques correspondants, quoique l'on trouve dans ce groupe des couleurs d'une bonne solidité.

La position des groupes substituants dans la molécule joue souvent un grand rôle pour la solidité de la couleur et sa nuance.

C'est ainsi que le *Jaune de métanile* dérivé de l'acide *métamidophénylsulfonique*, isomère de l'*Orangé IV* dérivé de l'acide *sulfanilique*, est beaucoup plus solide à la lumière que ce dernier.

Les dérivés de l' $\alpha$  *naphthylamine* sont plus bleutés et à nuances plus rabattues que ceux de la  $\beta$  *naphthylamine*.

*Introduction d'un deuxième groupe amidé* — Les corps amidoazoïques faiblement basiques ont peu d'affinité pour les fibres textiles. Leurs propriétés tinctoriales augmentent considérablement par l'introduction d'un deuxième groupe amidé, surtout lorsque cette substitution a lieu dans le même noyau et en *ortho* par rapport au groupement azoïque. Probablement ce groupe ne fonctionne pas comme auxochrome. Il est en relation avec le groupement azoïque et détermine l'affinité pour la fibre. Par contre, si les deux groupes amidés sont répartis dans les deux noyaux, le corps n'a plus que les propriétés d'un simple dérivé amidoazoïque.

Exemple : La *Chrysoïdine*  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^6\text{H}^3 (\text{NH}^2)^2$

qui remplit les conditions citées plus haut est une matière colorante fortement basique, tandis que son isomère

la *paraazoaniline*  $\text{NH}^2 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{NH}^2$

ne possède pas cette propriété.

Probablement que dans la Chrysoïdine, les deux groupements amidés sont en relation avec le groupement azoïque, tandis qu'un seul de ces groupements se trouve dans ce cas, dans son isomère.

**Groupes amidés auxochromes et basiques. Salification.** — Les groupes amidés qui jouent le rôle d'auxochromes se trouvent probablement en relation avec le groupement azoïque et donnent des changements de couleur lorsqu'on les salifie par les acides, tandis que cette action ne se produit pas pour les groupes amidés simplement basiques.

*La Chrysoïdine* forme, par exemple, avec une molécule d'acide, des sels stables dont la coloration diffère bien peu de celle des bases.

Par l'action d'un excès d'acide, un *sel diacide*, coloré en rouge, prend naissance ; il perd sa 2<sup>me</sup> molécule d'acide par l'action d'un excès d'eau.

*L'amidoazobenzène*, par contre, forme directement des sels rouges facilement dissociés par l'eau.

*La  $\gamma$  azoaniline*, qui selon toutes probabilités renferme deux groupements amidés auxochromes, présente deux colorations différentes suivant que l'un des groupements ou tous les deux sont saturés. Par les *acides*, elle devient, en effet, d'abord *verte*, puis *rouge* en ajoutant un excès d'acide.

**Liaisons des groupes amidés avec le chromophore.** — Certains faits permettent de supposer que les groupes amidés auxochromes ne sont peut-être pas liés aux résidus acides dans la formation des sels. Il est possible que la salification ait lieu au moyen des atomes d'azote du groupement azoïque.

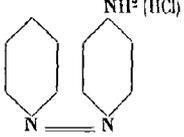
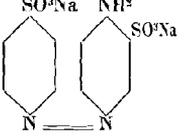
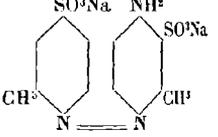
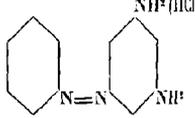
*L'amidoazobenzène*, qui est une base faible, conserve ses propriétés basiques quand il est *acétylé* et forme, comme nous l'avons vu, des sels colorés en rouge, tandis que les amines simples qui ont des propriétés basiques beaucoup plus énergiques, comme l'aniline, donnent des combinaisons acétylées beaucoup plus fortes. Evidemment, ces faits montrent qu'il existe un rapport étroit entre les groupes amidés et azoïques.

Les dérivés sulfoconjugués des composés amidoazoïques possèdent une propriété intéressante : ils paraissent ne pas exister à l'état libre, du moins

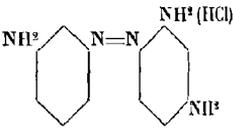
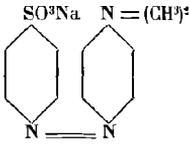
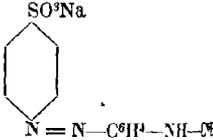
leur coloration paraît prouver qu'il y a toujours salification entre les groupements sulfonés et les groupements basiques.

Tandis que l'*amidoazobenzène libre* est jaune, ses *sulfoconjugués* présentent la coloration *rouge* des sels d'amidoazobenzène. Par contre, si on sature le groupe sulfoconjugué par un alcali, on obtient alors la couleur de l'*amidoazobenzène libre*.

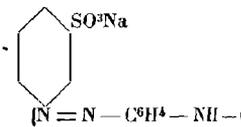
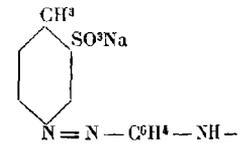
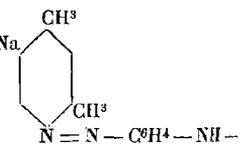
---

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
21	a Chlorhydrate d'amidoazobenzène. b <b>Jaune d'aniline.</b> Jaune à l'alcool.	Action de l'acide azoteux sur le chlorhydrate d'aniline dissous dans un excès d'aniline.  <i>Le diazoamidobenzène formé en premier lieu, subit une transposition moléculaire et donne l'amidoazobenzène.</i>	 $C^{12} H^{11} N^2 HCl$
22	a Amidoazobenzène disulfonate de sodium. b <b>Jaune acide G.</b> Jaune solide G. Jaune extra. Jaune nouveau L.	Action de l'acide sulfurique fumant à 60° — 70° sur le sulfate d'amidoazobenzène.	 $C^{12} H^9 N^2 S^2 O^6 Na^2$
23	a Amidoazotoluène disulfonate de sodium. b <b>Jaune acide R.</b> Jaune solide R. Jaune W.	Action de l'acide sulfurique fumant sur le sulfate d'amidoazotoluène.	 $C^{14} H^{13} N^2 S^2 O^6 Na^2$
24	a Chlorhydrate de diamidoazobenzène. b <b>Chrysoïdine.</b>	Action du chlorure de diazobenzène sur la métaphénylène diamine.  <i>En remplaçant le diazobenzène par le diazotoluène et la métaphénylène diamine par la métatoluylène diamine, on obtient des marques plus rouges, peu employées.</i>  Chauffée avec le chlorure de benzyle = <i>Dibenzylchrysoïdine</i> qui teint la soie en orange. Par sulfonation on a la <i>Chrysoïdine S.</i>	 $C^{12} H^{12} N^4, HCl$

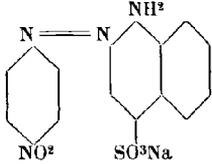
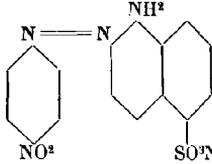
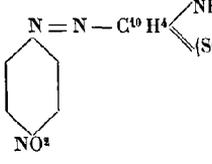
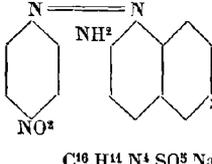
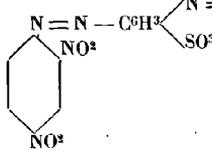
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE.
<p>MÈNE. <i>Comptes rendus</i>, <b>52</b>, 311.</p> <p>MARTIUS ET GRIESS. <i>Ber.</i> (1865), 633.</p> <p><i>Bull. Paris</i> (1866), <b>6</b>, 138.</p> <p>SIMPSON MAULE et NICHOLSON. <i>Zeitsch. f. Chem. N. F.</i> (1866), <b>2</b>, 132.</p> <p>KÉKULÉ. <i>Chemie der Benzolderivate</i>, 204.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brune ou cristaux gris d'acier.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Très peu soluble en jaune.</p> <p><b>Alc.</b> : Solution jaune.</p> <p><b>Benz.</b> : Solution jaune.</p> <p><b>HCl</b> : Solution cerise.</p> <p><b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution brun jaunâtre, par dilution cerise.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine et la soie en jaune. Employé pour la fabrication des vernis à l'alcool.</p> <p><b>Solidité</b> : Les teintures sont très fugaces, le colorant se sublime facilement de la fibre. Sert de matière première à la fabrication du jaune acide, des écarlates de crocène et des indulines.</p>
<p>GRÖSSLER. <i>DRP</i>, 4186, 12 mai 1878, <i>Chem. ind.</i> (1879), 48 et 346.</p> <p>GRIESS. <i>Ber.</i> (1882), <b>15</b>, 2185.</p> <p>EGER. <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 847. <i>Dict. Wurtz</i>, 2<sup>e</sup> sup. 1292.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune clair.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune.</p> <p><b>HCl</b> : Rien.</p> <p><b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution jaune sale, jaune par dilution.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Rien.</p> <p>La solution du jaune renfermant du monosulfo se trouble par les acides.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Teint la laine et la soie en bain acide.</p> <p><b>Solidité</b> : Les nuances jaunes ainsi obtenues dégorge au lavage et aux alcalis, mais sont stables à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Les fibres sont démontées par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions.) Employé pour colorer les liqueurs.</p>
<p>GRÖSSLER. <i>DRP</i>, 4186, 12 mai 1878, <i>Chem. ind.</i> (1879), 48.</p> <p>GRIESS. <i>Ber.</i> (1882), <b>15</b>, 2187.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brun.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune.</p> <p><b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution jaune sale, par dilution rouge fuchsine.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Peu employé à cause de sa trop grande sensibilité aux acides.</p> <p>Le papier à l'amidoazotoluol est employé comme papier sensible aux acides, il vire au rouge brun.</p>
<p>WITT et CARO (1876) A. W. HOFMANN. <i>Ber.</i> (1877), <b>10</b>, 213.</p> <p>O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1877), <b>10</b>, 350, 654.</p> <p>P. GRIESS. <i>Ber.</i> (1877), <b>10</b>, 388.</p>	<p><b>Asp.</b> : Cristaux octaédriques allongés, rouge brun à éclat métallique.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune brun: la base est mise en liberté par ébullition prolongée de sa solution aqueuse non acidulée.</p> <p><b>HCl</b> : Précipité brun.</p> <p><b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution brune, par dilution rouge fuchsine.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge brun soluble en jaune intense dans l'éther.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>S'emploie sur coton mordancé au tannin et à l'émétique, donne des nuances jaune orangé très nourries.</p> <p><b>Solidité</b> : Couleur peu solide au lavage et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Les fibres traitées par HCl conc. deviennent rouge cerise, elles sont démontées par l'acide acétique bouillant, l'éther enlève la couleur à la solution ammoniacale.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
25	a <i>Chlorhydrate de triamidoazobenzène.</i> b <b>Brun Bismark.</b> Brun de phénylène. Vésuvine. Brun de Manchester. » d'aniline. » cannelle. » pour cuir. » d'or. » anglais.	Action d'une molécule d'acide azoteux sur deux molécules de métaphénylène diamine. <i>Comme pour la chrysoïdine, on obtient des marques plus rouges avec la métatoluylène diamine.</i>	 $C^{12}H^{14}N^3HCl$ <p>Les marques dites <i>Vésuvine</i> renferment une petite quantité d'un bisazoïque formé en même temps que le brun.</p>
26	a <i>Sel ammoniacal ou sodique du diméthylamidoazobenzène parasulfonique.</i> b <b>Orangé 3</b> (Poirrier). Hélianthine. Tropéoline. Méthylorange.	Action du diazo de l'acide sulfanilique sur la diméthylaniline en solution alcoolique. Sel ammoniacal ou sodique.	 $C^{14}H^{14}N^2SO^3Na$
27	a <i>Phénylamidoazobenzène parasulfonate de sodium.</i> b <b>Orangé IV.</b> Tropéoline 00. Jaune de diphenylamine. « d'aniline. « I. « solide. « acide D. Orangé GS. Orangé N. Hélioaxanthine.	Action du diazo de l'acide parasulfanilique sur la diphenylamine en solution alcoolique. Transformation en sel de soude.	 $C^{18}H^{14}N^2SO^3Na$
28	a <i>Phénylamidoazobenzène parasulfonate de sodium nitré.</i> b <b>Jaune indien.</b> Citronine. Azoflavine. Hélyosine. Jaune azo. Curcumine. Jaune solide. Hélianthine. Jasmin. Jaune acide. Jaune nouveau.	Action de l'acide nitrique sur l'orangé IV. Action du nitrate de soude et de l'acide sulfurique sur l'orangé IV. Mélange de plusieurs dérivés nitrés avec de la diphenylamine tétranitrée insoluble et souvent de la méthanitriline, provenant de la décomposition de l'azoïque.	Constitution inconnue

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE.
<p>MARTIUS (1864). CARO ET GRIESS. <i>Zeitsch. f. Chem. N. F.</i> (1867) 3, 287.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun noir. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution brune. <b>Alc.</b> : Solution brune. <b>HCl</b> : Rien. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution brune, par dilution rouge cerise. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun. Soluble partiellement dans l'éther.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant très employé pour la teinture du coton mordancé au tannin, la teinture des velours coton et le remontage des couleurs substantives. <b>Solidité</b> : Plus solide que la chrysoïdine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibres démontées par l'acide acétique bouillant. (Voir caractère des solutions.)</p>
<p>Z. ROUSSIN (1877). O. N. WITT. P. GRIESS. <i>Ber.</i> (1877), 10, 328.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre ou lamelles jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé. <b>HCl</b> : Coloration carmin; en solution concentrée mise en liberté de l'acide libre en cristaux rouge violacé dichroïques. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution jaune, par dilution carmin. <b>Alc. caust.</b> : En solution concentrée, précipité jaune.</p>	<p>N'est pas employé en teinture. Est utilisé comme indicateur pour les titrages alcalimétriques, principalement des borates alcalins. Il est insensible à l'acide carbonique.</p>
<p>Z. ROUSSIN. P. GRIESS. O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1879), 12, 262. <i>Mon. scient.</i> (1879), 199.</p>	<p><b>Asp.</b> : Paillettes cristallines jaune d'or. Odeur de diphenylamine. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé cristallise facilement par refroidissement. <b>HCl</b> : Solution rouge lilas, en solution concentrée, précipité gris d'acier. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution violette, par dilution précipité gris d'acier. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> S'emploie peu sur soie à cause de sa sensibilité aux acides, s'emploie pour l'impression et la teinture de la laine. <b>Solidité</b> : Les nuances ne sont pas solides au lavage et aux acides, plus solides aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Lâche jaune orangé à l'eau bouillante. La fibre, traitée par HCl à 1/2, se colore en rouge brun.</p>
<p>CHARVOLIN (1879). <i>Mon. scient.</i> (1884), 635.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brun ou jaune clair. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune brun, souvent trouble. <b>HCl</b> : Coloration rouge violacé. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution violette ou cerise, suivant le degré de nitration, par dilution, coloration brun violacé puis précipité jaune brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution brune. Dans solution alcoolique coloration violette. <b>Chaleur</b> : Se boursoufle et fuse.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Un des jaunes les plus employés pour la teinture de la soie en bain acide, teint également la laine en jaune d'or. <b>Solidité</b> : Les teintures sont assez solides à la lumière, peu aux alcalis, résistent assez bien aux acides étendus. Résiste mal au vaporisage, le colorant se sublime il doit être proscrit de l'impression.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE. b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
29	<p>a <i>Phénylamidoazobenzène métasulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Jaune de métanile.</b> Jaune MT. Orangé MN. Tropéoline G.</p>	<p>Action du diazo de l'acide métasulfanique (obtenu en réduisant le métanitrobenzène sulfoné) sur la diphenylamine.</p> <p>Isomère de l'orangé IV.</p> <p><i>Traité par le bromate de sodium et l'acide sulfurique, il donne le jaune bromé, colorant très pur mais cher.</i></p>	 <p><math>C^{18} H^{14} N^3 SO^3 Na</math></p>
30	<p>a <i>Phénylamidoazobenzène sulfonate de sodium sulfoné.</i></p> <p>b <b>Jaune brillant S.</b> <b>Jaune de métanile S.</b></p>	<p>Sulfoconjugué de l'orangé IV ou du jaune de métanile.</p>	<p><math>C^{18} H^{13} N^2 S^2 O^6 Na^2</math></p>
31	<p>a <i>Phénylamidobenzèneazotoluène sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Jaune N (Poirrier).</b> Orangé N. Curcuméine.</p>	<p>Action du diazo de la paratoluidine orthosulfonée sur la diphenylamine dissoute dans l'alcool.</p>	 <p><math>C^{19} H^{16} N^3 SO^3 Na</math></p>
32	<p>a <i>Phénylamidobenzène azoxytoluène sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Lutéoline.</b></p>	<p>Action du diazo de la métaxylidine sulfonée sur la diphenylamine en solution alcoolique.</p>	 <p><math>C^{20} H^{16} N^3 SO^3 Na</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE
<p>E. HEPP, K. OEHLEK. <i>Brev. autrich.</i> 4 janvier 1882. <i>Chem. ind.</i> (1882), 5, 235.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangée, cristallise par refroidissement, plus soluble que l'orangé IV. <b>HCl</b> : Solution rouge, puis précipi- té gris cristallin. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution violet pâle, par dilution rouge fuchsine. <b>Alc. caust.</b> : Précipité cristallin jaune brillant.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en jaune plus pur que l'orangé IV. Employé pour la teinture de la pâte à pa- pier. <b>Solidité</b> : Moins sensible aux acides que l'orangé IV, très solide à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> Lâche au carbonate de soude tiède jaune orangé. Par HCl (1/2) lâche rouge fuchsine.</p>
<p><i>Schütz et Julius</i>, n° 76. <i>Lehne</i>, n° 51. <i>J. Depierre</i>, 1, 260.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune. <b>HCl</b> : Solution rouge violacé. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution rouge fuchsine. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en bain acide en jaune brillant. <b>Solidité</b> : Plus solide aux acides que l'orangé IV et le jaune de méthanile.</p>
<p>Z. ROUSSIN (1879).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé cris- tallise par refroidissement. <b>HCl</b> : Précipité bleu d'acier. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution vert olive, par dilution précipité verdâtre. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en jaune verdâtre en bain légèrement acide, le coton sur bain d'alun. <b>Solidité</b> : Très sensible aux acides, démonté par l'eau bouillante.</p>
<p>O. N. WIRT (1883).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune rougeâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune, cristallise par refroidissement. <b>HCl</b> : Précipité verdâtre. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution vert olive, par dilution précipité verdâtre. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en bain acide en jaune. <b>Solidité</b> : Moins sensible aux acides que le jaune N.</p>

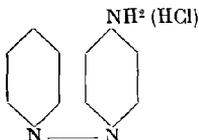
NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
33	a <i>Paranitrobenzèneazo α amidonaphtalène sulfonate de sodium.</i> b <b>Substitut d'orseille V</b> (Poirrier).	Diazo de paranitraniline copulé à l'acide naphthionique. Sel de sodium.	 $C^{16} H^{11} N^4 S O^5 Na$
34	a <i>Paranitrobenzène azo α amido naphthalène sulfonate de sodium.</i> b <b>Substitut d'orseille 3VN</b> (Poirrier).	Diazo de paranitraniline copulé à l'acide α naphtylamine sulfonique L. Sel de sodium.	 $C^{16} H^{11} N^4 S O^5 Na$
35	a <i>Paranitrobenzèneazo α amido naphthalène disulfonate de sodium.</i> b <b>Rouge Apollon</b> (Geigy). Substitut d'orseille extra.	Diazo de paranitraniline copulé à l'acide α naphtylamine disulfonique. Sel de sodium.	 $C^{16} H^{11} N^4 S^2 O^8 Na^2$
36	a <i>Paranitrobenzèneazo β amidonaphthalène β sulfonate de sodium.</i> b <b>Substitut d'orseille G.</b>	Diazo de paranitraniline sur l'acide β naphtylamine sulfonique de Brœnner, Sel de soude.	 $C^{16} H^{14} N^4 S O^5 Na$
37	a <i>Dinitrobenzèneazo diéthylamidobenzène sulfonate de sodium.</i> b <b>Violet pour laine S.</b> (Badische).	Action du diazo de la dinitraniline (1.2.4.) sur l'acide diéthylmétanilique de Rohner.	 $C^{16} H^{16} N^3 S O^7 Na$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE.
<p>Z. ROUSSIN ET POIRRIER. <i>DRP</i>, 6715, 19 novembre 1878. <i>Brev. franç.</i> 6715. <i>Monit. scient.</i> (1880), 792.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte brune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge brun. <b>HCl</b> : Précipité rouge brun. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution rouge carmin, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brique, incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine employé pour obtenir des nuances grenat, rouge bordeaux, etc., unit mal en nuances claires. <b>Solidité</b> : Nuances assez solides au lavage, moins aux acides forts.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Par les alcalis la fibre devient brun sale, par HCl à 1/2, coloration violet sale.</p>
<p>S. A. MAT. COL. S<sup>r</sup> DENIS. <i>Brev. franç.</i> 185918. <i>DRP</i>, 45787, 25 septembre 1887. <i>Mon. scient.</i> (1888), 1358.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge violacé. <b>HCl</b> : Solution violet bleuâtre. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution cerise, par dilution rouge vineux. <b>Alc. caust.</b> : Solution brun rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine : donne des nuances plus bleutées que le précédent.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par acide acétique bouillant. (Voir caractères des solutions.)</p>
<p>J. R. GEIGY. <i>Brev. franç.</i> 184638, 5 juillet 1887. <i>Monit. scient.</i> (1888), 634.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge brun. <b>HCl</b> : Solution rouge cerise. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>9</sup></b> : Solution fuchsia, par dilution rien. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine, unit mieux que les deux précédents.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par carbonate de soude faible bouillant. (Voir caractère des solutions.)</p>
<p>BROENNER ET C<sup>ie</sup>. <i>DRP</i>, 22547, 26 août 1885. <i>Mon. scient.</i> (1886), 635.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup></b> : Solution cerise, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun rouge incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine, nuance plus jaune que les précédentes.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'acide acétique bouillant (Voir caractères des solutions.)</p>
<p>BADISCHE (1894). <i>Brev. franç.</i>, 239096, du 6 juin 1894. <i>Mon. scient.</i> (1895), Br. 92.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet corinthe. <b>HCl</b> : Solution ponceau. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge carthame, par dilution ponceau. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu violacé. <b>Chloroforme</b> : Extrait en violet, la couleur des solutions virées au ponceau par les acides. <b>SuCl<sup>2</sup></b> à chaud, jaune clair.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine, donne sur bain acide un violet rouge rabattu. Employé pour la teinture des nuances modes : unit assez bien. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, résiste au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre lâche violet à l'acide acétique bouillant; le chloroforme extrait la couleur de la solution acide. <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre ponceau.</p>

MATIÈRES COLORANTES AMIDOAZOÏQUES  
(ne renfermant que des groupements auxochromes)

TYPE DE PRÉPARATION :

**Amidoazobenzène**  
(chlorhydrate)



Littérature. — Voyez Tableaux : N° 21 !

**Préparation.** — On l'obtient en préparant d'abord, au moyen du sulfate d'aniline, de l'aniline et du nitrite de soude, le *diazoamidobenzène*. Cette substance additionnée de *chlorhydrate d'aniline* et d'un excès d'*aniline*, subit une transposition moléculaire et donne naissance à l'*amidoazobenzène*.

1° *Préparation du diazoamidobenzène.*

On emploie les réactifs suivants :

- 20 gr. *aniline*.
- 6 gr. *acide sulfurique*.
- 6<sup>cc</sup> *eau*.
- 7 gr. 2 *nitrite de soude*.

L'acide sulfurique et l'eau seront mélangés dans un vase à précipiter d'un litre entouré d'eau froide, puis on leur ajoutera l'aniline qui se dissoudra dans le mélange. Si le liquide a une température supérieure à 27°, on le refroidira en ajoutant extérieurement dans l'eau des morceaux de glace. Dans le cas contraire, on retirera le vase de l'eau froide.

On additionnera alors le mélange, de la solution du nitrite de sodium dans une petite quantité d'eau.

Si cette addition élève la température au-dessus de 30°, on l'abaisse en refroidissant extérieurement le vase avec de l'eau glacée.

On règle la température de façon qu'elle se maintienne pendant quinze minutes environ, entre 27° et 30°. Si elle descend au-dessous de 25° ou monte au-dessus de 35°, le produit de la réaction n'est pas aussi pur.

Aussitôt après l'addition du nitrite, la liqueur se colore en jaune citron, puis le diazoamidobenzène se précipite sous forme d'un corps floconneux jaune rougeâtre qui est totalement déposé après une demi-heure environ.

Ce précipité est essoré à la trompe, lavé rapidement à l'eau, puis séché sur brique en plâtre.

**Propriétés du diazoamidobenzène.** — Feuilletts jaune d'or, fondant à 98°. Insoluble dans l'eau ; peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud, soluble dans l'éther et la benzine. Se décompose par ébullition avec de l'eau acidulée en azote, phénol et aniline.

#### *Transformation du diazoamidobenzène en amidoazobenzène*

On emploie les réactifs suivants :

10 gr. diazoamidobenzène.

25 gr. aniline.

5 gr. chlorhydrate d'aniline.

On dissout le diazoamidobenzène dans l'aniline placée dans un ballon de 100<sup>cc</sup>, puis on lui ajoute le chlorhydrate d'aniline en poudre. On maintiendra le ballon pendant une heure environ au bain-marie vers 40°. On laissera alors digérer le mélange à la température ordinaire pendant douze heures environ. Au bout de ce temps, la transformation du diazoamidobenzène en amidoazobenzène sera complète.

Le diazoamidobenzène et l'amidoazobenzène ont des propriétés très différentes : le premier est très instable et se décompose avec dégagement d'azote quand on le chauffe vers 100° avec de l'eau acidulée. Le deuxième, au contraire, possède dans des conditions identiques une grande stabilité.

Pour suivre la marche de la réaction, il suffira donc de prendre de temps en temps 1<sup>cc</sup> de mélange et de le faire bouillir avec un excès d'acide

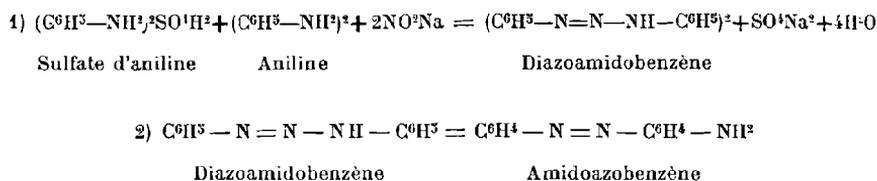
chlorhydrique au tiers. (Il faut que non seulement l'aniline soit saturée, mais que la liqueur ait une réaction franchement acide.) A mesure que la transformation du diazoamidobenzène se produit, la liqueur qui était parfaitement claire au début, laisse déposer peu à peu l'amidoazobenzène cristallisé. Dès qu'il ne se dégagera plus d'azote, la transformation en amidoazobenzène sera terminée.

On ajoutera alors un peu plus d'acide chlorhydrique qu'il n'en faut théoriquement pour dissoudre l'excès d'aniline et former le *chlorhydrate d'amidoazobenzène*. Ce composé précipitera sous forme de cristaux rouge violacé qui sont essorés à la trompe, lavés avec un peu d'eau froide, puis séchés sur une brique en plâtre.

Le produit brut ainsi obtenu sera *purifié* par cristallisation dans l'eau *bouillante* acidulée par l'acide chlorhydrique (1 : 10). Par refroidissement, il se déposera de beaux cristaux violet bleu de *chlorhydrate d'amidoazobenzène*. Le rendement est à peu près théorique.

**Transformation du chlorhydrate en base libre.** — Pour transformer le chlorhydrate en base libre, on en prélèvera la moitié, par exemple, qu'on placera dans un ballon avec deux fois et demi son poids d'alcool. Le ballon sera chauffé vers 80°, puis on ajoutera dans la liqueur chaude de l'ammoniaque jusqu'à ce que tout soit entré en dissolution. On obtiendra ainsi une liqueur alcoolique brun clair qui sera additionnée à chaud peu à peu d'eau froide jusqu'à commencement de précipitation. On laissera alors refroidir la liqueur : l'amidoazobenzène cristallisera en feuillets jaunes qui seront purifiés par une recristallisation dans la benzine bouillante.

Les réactions mises en œuvre dans la préparation précédente peuvent être représentées par les équations suivantes :



*Nota.* — D'après les équations précédentes, on voit que le produit principal de la première réaction, le *diazoamidobenzène*, est exempt de *sulfate d'aniline*; il n'en aurait pas été de même, si on avait employé une quantité d'acide sulfurique suffisante pour former d'une

*Propriétés de l'amidoazobenzène.* — Prismes jaunes fondant à 127°,5. Base monoacide, distillant sans décomposition vers 300°.

Facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, presque insoluble dans l'eau. Se dédouble par l'étain et l'acide chlorhydrique en aniline et para-diamidobenzène.

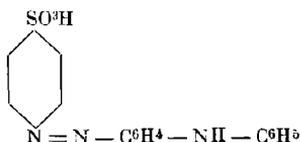
## MATIÈRES COLORANTES AMIDOAZOÏQUES

(renfermant des groupes auxochromes et salifiables proprement dits)

## TYPE DE PRÉPARATION :

## Phénylamidoazobenzène sulfoconjugué

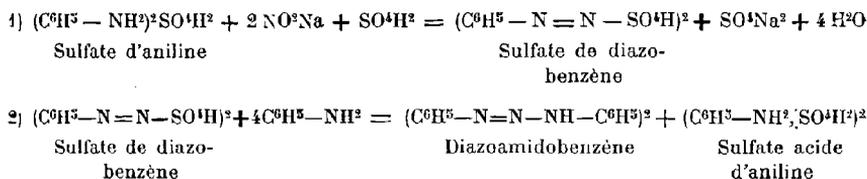
## Orangé IV



Littérature. — Voyez Tableaux : N° 27

*Préparation.* — S'obtient en faisant réagir l'acide diazosulfanilique sur une solution alcoolique de diphénylamine.

part un sel neutre avec l'aniline, et, en outre, pour libérer l'acide nitreux. Dans ce cas, la transformation en diazoamidobenzène peut être exprimée par les équations suivantes :



On aurait ainsi consommé inutilement à l'état de sulfate, une molécule d'aniline par molécule de dérivé diazoamidé obtenu. Outre cet emploi inutile d'aniline, la formation de ce sulfate rend difficile la purification du diazoamidobenzène, les deux corps étant très peu solubles dans l'eau. On voit donc, en résumé, que le nitrite de soude peut réagir sur le sulfate d'aniline, dans une liqueur parfaitement neutre, sans qu'il soit nécessaire de libérer l'acide nitreux. Il n'en serait pas de même, si au lieu de former le dérivé diazoamidé on avait voulu obtenir le composé diazoïque. Dans ce cas, il faut nécessairement que l'acide nitreux soit libre, sans quoi le composé diazoïque prend bien naissance, mais il réagit aussitôt sur une quantité correspondante d'amine non diazotée et donne le dérivé diazoamidé correspondant.

On emploie les réactifs suivants :

10 gr. *acide sulfanilique* qu'on mettra en suspension dans 70<sup>cc</sup> d'eau.

4 gr,5 *nitrite de sodium*.

7<sup>cm</sup>3 d'*acide sulfurique étendu de 20<sup>cc</sup> d'eau*.

9 gr,5 *diphénylamine*.

*Première méthode.* — L'acide sulfanilique sera d'abord précipité à un état très divisé, en le dissolvant dans la quantité théorique de carbonate de soude, puis en le reprécipitant par la quantité correspondante d'acide chlorhydrique.

Le mélange introduit dans un poudrier de 500<sup>cc</sup> sera refroidi vers 0°, par addition de glace. On y fera couler lentement le nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée refroidie à 0°, en évitant tout dégagement d'acide nitreux. Le poudrier étant bouché, on agitera le mélange pour faciliter l'absorption de l'acide nitreux.

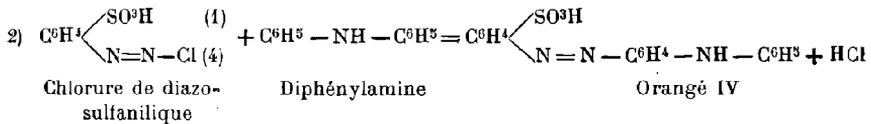
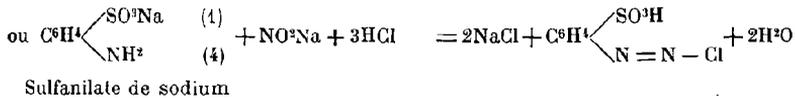
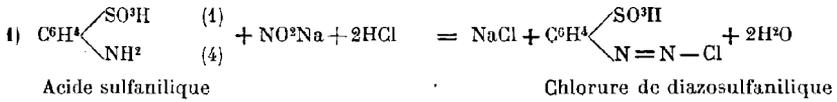
*La diazotation sera terminée* lorsqu'on n'apercevra plus de paillettes d'*acide sulfanilique*, que l'odeur d'acide nitreux aura disparu et qu'il deviendra possible de déceler dans la liqueur la présence d'un excès de nitrite de soude, dans une fraction du mélange, (coloration bleue du papier à l'iode de potassium amidonné). La durée de la diazotation est d'environ 1/4 d'heure.

On ajoutera alors le *dérivé diazoïque* à la *diphénylamine* dissoute dans une quantité d'alcool aussi faible que possible. On brassera fortement le mélange et on le laissera reposer pendant quelque temps. Une matière colorante orangée prendra naissance, on la précipitera en saturant la liqueur de sel fin. La matière colorante recueillie sur un filtre en calicot est lavée deux fois à l'eau salée, essorée, séchée sur brique en plâtre, puis à l'étuve vers 50°-60°.

*Deuxième procédé.* — On peut au lieu d'opérer comme précédemment, diazoter le sulfanilate de soude. Pour cela, l'acide sulfanilique étant dissous dans la quantité théorique de soude, on lui ajoutera la solution de nitrite de sodium, et dans le mélange refroidi à 0°, on fera couler lentement l'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau.

*Le diazosulfanilique* se formera aussitôt et on le fera réagir comme

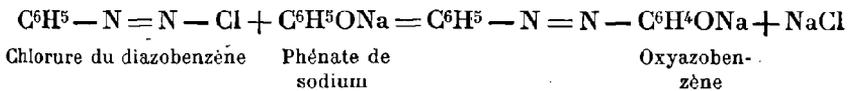
ci-dessus sur la diphenylamine. Les réactions précédentes peuvent être exprimées par les équations suivantes :



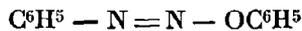
*Caractères.* — Voyez Tableaux : N° 27

#### b) — MATIÈRES COLORANTES OXYAZOÏQUES

**Mode de formation.** — Les *sels diazoïques* en réagissant sur les *phénols* (en général, en solution alcaline) engendrent des *colorants oxyazoïques*.



On n'a pas pu isoler, comme dans le cas des colorants amidoazoïques, des corps de la forme

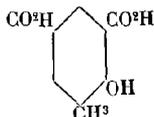


qui seraient les analogues des composés diazoamidés :

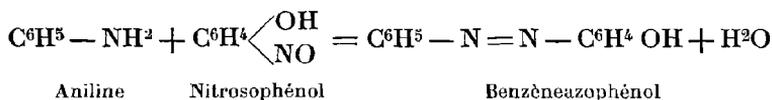


**Influence des substitutions.** — *Les phénols* se copulent aux *diazoïques* toutes les fois que la position ortho ou para par rapport à l'hydroxyle

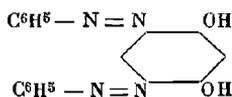
phénolique est libre (1). On ne peut donc avoir que des colorants *orthoxy* ou *paraoxyazoïques*. Cependant Kolbe (2) a montré que l'acide  $\alpha$  *oxyuvilique* faisait exception à cette règle, et réagissait sur les diazos comme le *phénol* ou l'*acide salicylique*; on obtient ainsi des colorants qui seraient les premiers représentants d'un nouveau groupe d'oxyazoïques en *méta*.



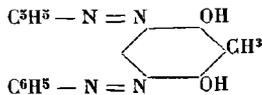
On obtient encore les composés oxyazoïques en faisant réagir les *dérivés nitrosés* des phénols sur les *amines primaires*. C'est ainsi que le *nitrosophénol* en réagissant sur l'*aniline* donne le *benzène-azophénol*.



**Formation des corps bisazoïques avec les polyphénols.** — Lorsqu'on fait agir un excès d'un *sel diazoïque* sur certains phénols, spécialement sur les *polyphénols* renfermant deux groupes OH en position *méta*, et dont deux positions *ortho* ou *para* par rapport à ces hydroxyles sont libres, on peut obtenir des corps oxyazoïques renfermant *deux fois le groupe azoïque* pour une seule molécule de phénol. C'est ainsi qu'un excès de *chlorure de diazobenzène*, réagissant sur la *résorcine*, donnera un composé *bisazoïque* de la forme :



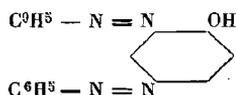
Avec l'*orcine*, on aura :



(1) NÖLTING et KÖHN. — *Ber.* XVII, p. 358.

(2) KOLBE. — *Brevet Français*, 221.370, 4 mai 1892.

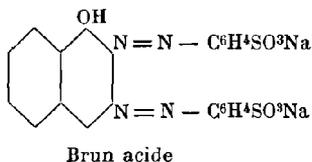
Les *monophénols* peuvent également dans certaines conditions donner des *bisazoïques*. C'est ainsi que Griess a préparé le *bisazo-phénol*, en faisant réagir le *chlorure de diazobenzène* sur le *paraoxyazobenzène*.



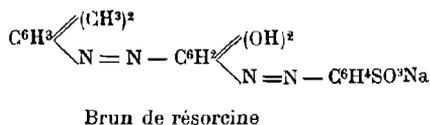
On remarquera que les colorants préparés par cette méthode possèdent toujours les groupements azoïques en position *méta*.

**Cas des composés tanniques.** — Certains *polyphénols* à fonctions complexes, en réagissant sur les *composés diazoïques* donnent de préférence le *bisazoïque*, à l'exclusion parfois du composé monoazoïque. C'est ce qui arrive pour certains composés voisins du *groupe tannique* : le *morin*, la *catéchine*.

Ces composés *bisazoïques* ont, en général, peu d'intérêt au point de vue tinctorial, cependant quelques-uns sont entrés dans la consommation, tel est le *Brun acide* que l'on isole des eaux-mères de l'*Orangé I* et qui résulte de l'action d'un excès de *diazosulfanilique* sur l'*Orangé I* déjà formé



le *brun de résorcine* : Diazoxylène sur la chrysoïne.

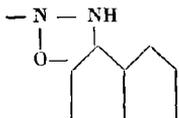


**Influence de la position de l'oxyhydrile.** — Suivant que dans un composé oxyazoïque la chaîne azoïque est fixée en *ortho* ou en *para* par rapport à l'oxyhydrile, les colorants isomères ainsi formés possèdent des propriétés différentes.

Exemple : le *diazobenzène* en réagissant sur l' $\alpha$  *naphtol*, se fixe en position *para* relativement à l'hydroxyle, et en *ortho* si la copulation a lieu avec le  $\beta$  *naphtol*.

Liebermann (1) a fait remarquer que le *diazobenzène* réagissait sur l' $\alpha$  *naphtol* en liqueur neutre, tandis qu'il ne réagissait sur son *isomère*  $\beta$  qu'en liqueur alcaline ; de plus, les réactions des deux colorants ainsi formés sont différentes : le dérivé de l' $\alpha$  *naphtol* se dissout dans les *alcalis étendus*, tandis que celui du  $\beta$  *naphtol* y est insoluble, les dérivés de l' $\alpha$  *naphtol* sont plus solubles et fondent à température plus élevée que ceux du  $\beta$  *naphtol*.

L'insolubilité dans les alcalis du dérivé du  $\beta$  *naphtol* pourrait s'expliquer en admettant que la soudure azoïque se fait avec l'oxygène, et s'exprimer par la formule  $—N=N—O C^{10} H^7$ , mais cette formule s'accorde mal avec la stabilité de ce corps et ses propriétés tinctoriales ; de plus, l' $\alpha$  *amido*  $\beta$  *naphtol* que l'on obtient en le traitant par les réducteurs, montre que l'azote est entré dans le noyau naphtylique. Suivant l'auteur, on pourrait expliquer cette insolubilité dans les alcalis en admettant qu'il se forme un composé de la forme :



Cette conception de la structure moléculaire des colorants *orthoxyazoïques* a inspiré de nombreux travaux, afin de savoir si l'on avait affaire à des *azoïques hydroxylés* ou à des *hydrazones de quinones*. Les partisans de l'une et de l'autre des deux formules n'ont pu se mettre d'accord. Nous allons passer en revue les faits qui plaident en faveur de chacune d'elles.

**Faits relatifs aux hypothèses sur la structure des composés orthoxyazoïques.** — 1° *Faits en faveur de la formule hydrazinique.* — L'hypothèse d'une formule analogue à celle des *composés quinoniques* reçoit une importante confirmation dans ce fait qu'il est possible d'obtenir des composés identiques aux dérivés oxyazoïques, préparés par l'action des *phénols* sur les *corps diazoïques*, en faisant réagir les *hydrazines aromatiques* sur les *quinones*.

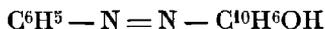
(1) Ber. — XVI, p. 2858.

Ainsi par l'action de l' $\alpha$  *naphthoquinone* sur la *phénylhydrazine*, on obtient le même corps qu'en faisant réagir l' $\alpha$  *naphthol* sur un *sel de diazobenzène* (1).

La formule :



qui représenterait le corps résultant de l'action de la *phénylhydrazine* sur la *naphthoquinone* avec élimination d'eau paraîtrait donc plus rationnelle que la suivante :

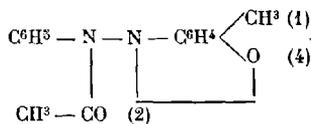


Les *hydrazones* préparées par l'action des *quinones* ou des *cétones* sur les *hydrazines* présentent de grandes analogies avec les *colorants azoïques*. Plusieurs de ces derniers possèdent même, comme les *cétones* ou les *quinones*, la propriété de se combiner au *bisulfite de sodium*. (2)

Pour élucider plus complètement la question on a réduit les composés azoïques et étudié les produits de cette réduction.

Les composés oxyazoïques possédant la propriété d'être étherifiés et facilement transformés, par exemple, en dérivés *acétylés* ou *benzoylés*, il s'agissait de savoir si cette étherification portait sur le groupe OH ou le groupe NH.

Goldschmidt et R. Brubach (3) ont trouvé que par réduction, l'*acétylbenzèneazoparacrésol* :



se scindait en *acétanilide* et *amidoparacrésol* :

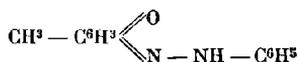


(1) ZINCKE et BINDEWALD.— *Ber.* XVII, p. 3026.

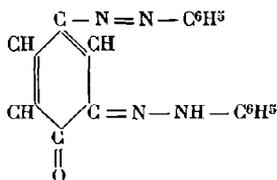
(2) SPIEGEL.— *Ber.* XVIII, p. 1479.

(3) GOLDSCHMIDT et BRUBACH.— *Ber.* XXIV, 2300, *Bull. soc. chim.* (1892), VIII, p. 329.

qui s'expliquerait mal avec la formule azoïque hydroxylée. Ils en ont conclu que ce corps possédait la formule d'une *hydrazone*. C'était donc la *phénylhydrazone* de l'*orthotoluquinone*, soit :



L'étude du produit de réduction du *phénoldisazobenzène* a conduit à des conclusions analogues Goldschmidt et A. Pollak, (1) qui font de ce composé et des corps semblables des dérivés *orthoquinoniques* :

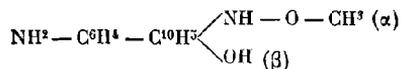


Phénoldisazobenzène

D'autre part, Meldola et G. Morgan (2) ont étudié la réduction des *oxyazoïques* de la série de la *naphthaline*, et montré que les dérivés *acétylés* des dérivés azoïques du  $\beta$  *naphtol* donnaient :

1° Par réduction violente au zinc, l' *$\alpha$  amido  $\beta$  naphtol acétylé*.

2° Par le protochlorure d'étain en solution alcoolique froide, le dérivé *acétylé* du *diamidohydroxynaphtylphényle* :



3° En solution alcoolique chaude, le *mélange des deux bases*.

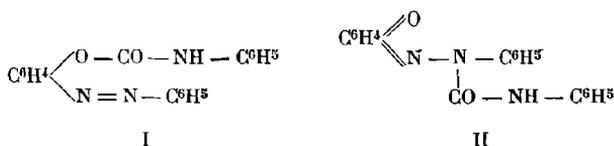
Suivant ces auteurs, le radical *acétylé* serait donc lié à l'*oxygène* au lieu de l'être à l'*azote*. En effet, la transposition du radical acétylé de l'oxygène sur l'azote dans la base *naphtylphénylée*, serait le résultat de la transposition intramoléculaire de la position *ortho* par l'intermédiaire d'une *anhydrobase*.

(1) GOLDSCHMIDT et A. POLLAK. — *Ber.* XXV, 1324, *Bull. soc. chim.* (1892), VIII, p. 787.

(2) MELDOLA et G. T. MORGAN. — *Chem. Society*, t. XXVIII, p. 114.

*2° Faits en faveur de la formule azoïque ordinaire.* — D'autres faits plaident en faveur de la formule azoïque ordinaire.

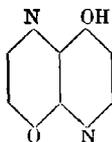
Goldschmidt et Rossell (1) en étudiant l'action des *cyanates aromatiques* sur l'*oxyazobenzène* ont trouvé que des deux composés possibles :



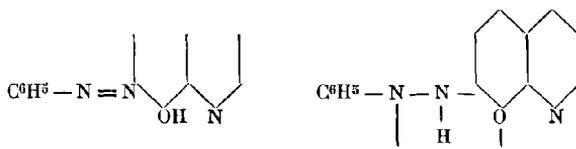
Le corps I, *éther de l'acide phénylcarbamique* correspondant à la formule azoïque ordinaire, et qui devait être scindé par la potasse en *aniline* et *acide carbonique*, se formait seul.

Le dérivé II, sorte d'*urée* très stable correspondant à la formule hydrazonique, n'a pu être préparé.

Dans un autre ordre d'idées, Gahn et S<sup>t</sup> de Kostanecki (2) se basant sur le fait déjà démontré par l'un d'eux, que les dérivés de l'*orthoxyquinoléine* se fixent intacts sur coton mordancé, toutes les fois que OH se trouve intact en *ortho* par rapport à l'azote du noyau pyridique, et ne se fixent plus dès qu'on trouve un atome d'oxygène quinonique à la place de OH comme dans l'*ananitrosoorthoxyquinoléine* par exemple :



ont supposé qu'un dérivé orthoazoïque de l'oxyquinoléine se comporterait différemment, suivant qu'il posséderait la formule d'un azoïque ou celle d'une hydrazone



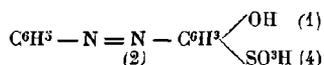
(1) GOLDSCHMIDT et A. ROSSEL. — *Ber.* XXIII, 487.

(2) GAHN et S<sup>t</sup> DE KOSTANECKI. — *Ber.* XXIV, 3976.

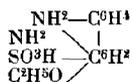
En effet, la *métaphénylazoxyranaméthylquinoléine* s'est montrée une matière colorante possédant la propriété de teindre les *mordants d'alumine en rouge orangé*, ceux de *fer en brun foncé* ce qui ne pouvait s'expliquer qu'en admettant la formule azoïque simple.

D'autre part, lorsqu'on alkyle les corps *orthoxyazoïques*, on montre facilement que le résidu alkylé n'est pas lié à l'azote, mais bien à l'oxygène, car les éthers qui prennent naissance par réduction alcaline, puis transposition par les acides, peuvent être transformés en bases diphényles.

Exemples : Le *diazobenzène* et le *phénolparasulfonique* donnent un dérivé *orthoxyazoïque*

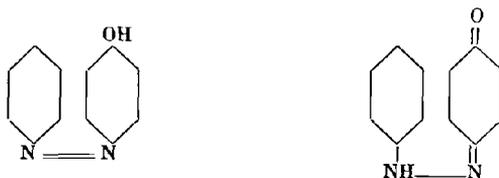


Ce composé peut être *éthylé*. Le dérivé obtenu donne par réduction, puis transposition moléculaire au moyen des acides, le dérivé *sulfoconjugué* de l'*éthoxybenzidine* (1) :



On peut obtenir un composé analogue avec le *benzèneazoparacrésol* éthylé (2).

*Conclusions.* — Comme on le voit la question n'est pas tranchée, mais rien ne s'opposerait à ce que les composés *oxyazoïques* puissent se présenter sous les deux formes tautomères



L'on sait, en effet, que l'action de l'*orthochlorophénylhydrazine* sur les *quinones* et celle de l'*orthochloraniline diazotée* sur les *phénols*

(1) J.-R. GEIGY. — *Soc. ind. Mulhouse*, pli cacheté, 529, 3 octobre 1887, H. Müller et Feer.

(2) J.-R. GEIGY. — *Soc. ind. Mulhouse*, pli cacheté, 495, 18 février 1887, H. Müller et Feer.

fournissent des produits identiques, auxquels on pourrait attribuer les deux formules tautomères



Quoi qu'il en soit, dans cet ouvrage, nous conformant aux usages courants et pour plus de simplicité, nous conserverons aux colorants oxyazoïques la formule hydroxylique.

**Réactions.** — Nous avons vu que sous l'influence des agents réducteurs, les colorants *oxyazoïques* étaient, en général, scindés en *amido-phénols* et *amines*. Cette propriété a été mise à profit pour préparer certains *amidonaphtols sulfonés*,

**Impression et enlevage des dérivés oxyazoïques.** — La facile réductibilité de ces corps est également utilisée en *impression*, pour faire des *enlevages blancs* sur fond azoïque. On imprime sur le tissu teint ou imprimé avec des couleurs azoïques, de la *poudre de zinc* ou de l'*acétate stanneux*. Au vaporisage, la couleur est détruite et l'on obtient des *dessins blancs* sur *fond couleur*. On peut additionner le rongeur de couleurs non réductibles, telles que *phosphine*, *safranine*, etc., etc., et obtenir des *enlevages couleur*.

Certains colorants azoïques à poids moléculaire élevé, se rongent mal et doivent être évités ; à la réduction, ils engendrent des *amines* ou des *amidophénols compliqués* qui, en s'oxydant à l'air, engendrent sur la fibre, des matières colorantes qui ternissent les blancs.

**Dissolution dans l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique concentré dissout les matières colorantes oxyazoïques avec des colorations diverses qui sont précieuses pour la caractérisation de ces colorants.

**Sulfonation des composés oxyazoïques.** — Les oxyazoïques *non sulfonés* sont en général insolubles ou peu solubles dans l'eau, aussi ne les emploie-t-on que pour la fabrication des *verniss à l'alcool*.

Comme pour les *colorants amidoazoïques*, on a abandonné la sulfonation du colorant tout formé, et on prépare les *oxyazoïques sulfonés* en utilisant des *amines* ou des *phénols* renfermant déjà le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$ .

**Couleur des oxyazoïques.** — La couleur des colorants oxyazoïques dépend en général plus du *phénol copulé* que de l'*amine diazotée*.

En général, le *phénol ordinaire* et la *résorcine* donnent des *jaunes* et des *orangés*, le  $\beta$  *naphtol*, des *orangés* et des *rouges*, l' $\alpha$  *naphtol*, des *rouges violacés* à nuance moins franche que le  $\beta$  *naphtol*, les *dioxy-naphtalines*, des *rouges fuchsia*. La substitution d'un groupe  $\text{NH}_2$  dans la molécule phénolique pousse la nuance au *bleu*; il en est ainsi des *amidonaphtols*.

Pour un même *phénol*, la série des monamines homologues diazotées donnera une série de matières colorantes dont la nuance tirera d'autant plus vers le bleu que l'amine aura un rang plus élevé dans la série.

**Influence de la position des groupes substituants.** — La position des groupes substituants dans la molécule a aussi une grande influence sur la nuance et les propriétés tinctoriales. C'est ainsi que *certaines acides naphtholsulfoniques* impriment à la série des matières colorantes dans laquelle ils entrent, des propriétés caractéristiques.

Exemple : les colorants renfermant l'*acide  $\alpha$  naphtol monosulfonique* (1.4.) de *Neville et Winther* et ceux renfermant l'*acide  $\beta$  naphtol monosulfonique S.* (2.6.) sont isomères, les premiers sont tous peu solubles et les derniers très solubles.

Les colorants dérivés des *acides monosulfoniques* des *deux naphtols* sont en général *précipités par les acides concentrés*, tandis que les colorants dérivés des *acides naphtoldisulfoniques* ou *trisulfoniques* ne le sont pas.

**Propriétés tinctoriales.** — *Les colorants oxyazoïques* sont, en général, d'excellents colorants pour *laine* et pour *soie*, ils teignent facilement ces deux fibres en bain acide et donnent des nuances d'une assez bonne solidité à la lumière, certains sont même d'une stabilité remarquable.

Ce sont des colorants franchement *acides*; aussi ne conviennent-ils pas à la *teinture du coton*, pour lequel ils n'ont aucune affinité. Nous verrons plus loin qu'au contraire, les *colorants polyazoïques* dérivés de *certaines diamines*, possèdent une remarquable affinité pour le coton non mordancé.

On réussit cependant à fixer certains *oxyazoïques* sur *coton* par l'emploi des *sels d'alumine* (*écarlate de crocéine*, *écarlate pour coton R.*), mais on n'obtient ainsi que des teintures sans éclat ni solidité.

*Les colorants azoïques* se fixent sur *laine* et sur *soie* avec la nuance

de leurs sels alcalins dissous et non celle de l'acide libre. On peut sur la fibre même produire le virage de nuance qu'éprouverait la solution du colorant par la mise en liberté de l'acide colorant.

Les couleurs à caractère fortement *acide* ont, en général, plus d'affinité pour la *laine* que pour la *soie*.

L'introduction de divers groupements tels que  $\text{CO}^2\text{H}$ ,  $\text{SO}^3\text{H}$ , dans certaines positions confère aux *oxyazoïques* la propriété de teindre les fibres mordancées aux oxydes métalliques. (Voir : *Colorants azoïques pour mordants*.)

*Influence du groupe amidogène.* — L'introduction du groupe amidogène, éthérifié ou non, dans les colorants *oxyazoïques non sulfonés* leur communique la propriété de teindre le *coton* mordancé au *tannin* et à l'*émétique*.

**Emploi des oxyazoïques en impression.** — On les emploie en impression, associés aux couleurs d'alizarine ; de là, les noms de *Jaune d'alizarine*, de *Rouge d'anthracène*, etc., donnés à certains azoïques pour mordants.

Les azoïques dérivés de certains *amidonaphtols*, possèdent la propriété d'être diazotés à nouveau et d'engendrer sur fibre de nouvelles couleurs intéressantes (Voir : *Couleurs de diamines*).

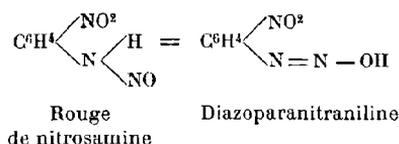
**Teinture par diazotation directe sur fibre.** — Un procédé de teinture qui semble entrer dans la pratique, consiste à faire former sur la fibre même, les couleurs azoïques que l'on veut obtenir.

Pour cela, le tissu est foulardé dans un bain alcalin du phénol approprié, en général  $\beta$  *naphtol*, et séché, puis passé en bain d'une *amine diazotée* dont on a eu soin de neutraliser l'acide minéral en excès par de l'*acétate de soude*. C'est de cette manière que la *paranitriline diazotée* donne avec les tissus préparés en *naphtol* un *beau rouge* très solide aux alcalis.

On peut, au lieu de passer le tissu préparé en *naphtol* dans le bain diazoïque, *imprimer des solutions de sels diazoïques* convenablement épaissies.

Ce genre de teinture est assez délicat, car il nécessite des dosages bien faits, l'emploi de la glace, etc., aussi a-t-on cherché à livrer au teinturier des préparations diazoïques toutes prêtes et sous une forme stable. Pour cela, on s'est adressé aux *nitrosamines*, obtenues en traitant les diazoïques par les alcalis.

C'est ainsi que la Badische Anilin und Soda Fabrik (1) vend sous le nom de *Rouge de nitrosamine*, la *nitrosamine de la paranitraniline* à l'état de sel alcalin ; le corps peut être transporté sous forme de pâte et être conservé assez longtemps sans décomposition. Sous l'influence des acides minéraux, ce corps subit une transposition moléculaire et engendre la *diazoparanitraniline* :



Cette propriété de donner des composés stables ne possédant plus les réactions des dérivés azoïques et capables de régénérer ces derniers par un traitement acide convenable, est partagée par beaucoup d'autres amines aromatiques primaires, dans lesquelles le caractère basique est affaibli par l'entrée d'un groupe  $\text{NO}^2$ , ou de plusieurs groupes halogènes.

**Ethérisation de l'oxhydrile.** — En étudiant les *colorants nitrés*, nous avons vu que l'*éthérisation* du groupe OH annihilait le pouvoir tinctorial, il n'en est plus de même dans la classe des couleurs oxyazoïques, et cette réaction est souvent utilisée pour rendre certains colorants *moins sensibles aux alcalis*.

C'est ainsi que les *azoïques du phénol ordinaire* vivent assez facilement par les alcalis ; transformés en colorants éthylés, ils deviennent insensibles à cette influence.

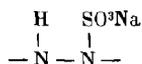
Les colorants *amidoazoïques* peuvent être également *éthérisés*, ce qui les rend moins sensibles aux acides : cette éthérisation pousse en général les nuances vers le bleu (2).

**Solubilisation des oxyazoïques par le bisulfite de soude.** — *Les colorants oxyazoïques non sulfonés* insolubles peuvent être solubilisés par l'action du *bisulfite de soude*. La *combinaison bisulfitique* ainsi engendrée est détruite au *vaporisage* et le colorant se trouve à nouveau insolubilisé. On a utilisé cette propriété en impression. (Voir : *azarine*, *narcéine*).

(1) B. A. S. F. Brevet français, 234029, 13 novembre 1893, *Mon. Scient.* 1894, Brevets p. 122.

(2) Colorants azoïques amidobenzylés : Farbenfabriken Bayer und C<sup>o</sup>, Brevet Allem. 74699, 5 mai 1893 *Monit. Scientifique*, 1894, Brevets p. 101.

Dans cette formation de composé *azobisulfite*, il y a probablement rupture de la double liaison azoïque et fixation des éléments du bisulfite pour donner un groupement de la forme

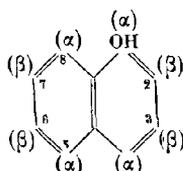


REMARQUES SUR LES MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES  
DÉRIVÉES DES NAPHTOLS, DES DIOXYNAPHTALINES, DES NAPHTYLAMINES  
ET DES AMIDONAPHTOLS

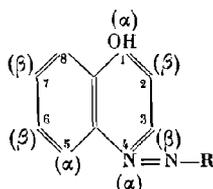
---

Ces couleurs ont acquis dans ces dernières années une telle importance, grâce au beau coloris qu'elles fournissent et aussi à leur solidité aux divers agents, qu'il devient indispensable aujourd'hui de leur consacrer un chapitre spécial.

Les deux isomères des naphthols se combinent bien avec tous les dérivés diazoïques pour donner des composés azoïques, et dans l'*α* naphthol, par exemple, la soudure du groupement azoïque a lieu dans le deuxième groupement *α*, c'est-à-dire en *para*, comme dans les dérivés du benzène dont la position *para* est libre.

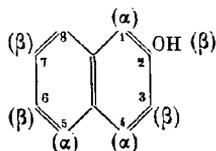


*α* Naphthol

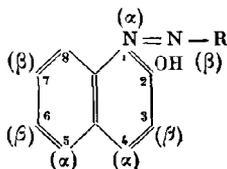


Corps azoïque obtenu avec l'*α* naphthol

Le *β* naphthol dans lequel il n'y a aucune position *para* libre, fixera le groupement azoïque en ortho, par rapport à l'hydroxyle, c'est-à-dire dans la position ortho la plus proche.



*β* Naphthol



Corps azoïque obtenu avec le *β* naphthol

Les dérivés du  $\beta$  *naphтол* dans lesquels cette position ortho ( $\alpha$ ) est occupée, ne donnent pas généralement de matière colorante. De même, pour les dérivés de l' $\alpha$  *naphтол* dont les positions (2) et (4) sont occupées. Exemple : l' $\alpha$  *naphтол* disulfonique (1. 2. 4).

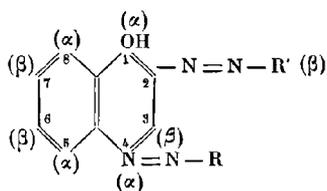
En général, les matières colorantes azoïques dans lesquelles le *groupe chromophore* et l'*auxochrome* sont en position *ortho*, constituent des matières colorantes beaucoup plus importantes que celles dans lesquelles ces groupements se trouvent substitués en *para*. Ces dernières sont beaucoup plus facilement modifiées que les premières par l'action des alcalis et des acides.

Cette remarque s'applique aussi bien aux dérivés *oxy* qu'*amido azoïques*, mais est particulièrement sensible pour les couleurs *dérivées des naphтоls*.

Le  $\beta$  *naphтол* donne, en général, pour cette raison, des couleurs beaucoup plus utilisables dans la pratique que l' $\alpha$  *naphтол*. Ce dernier donne, en effet, des matières colorantes dont le ton est modifié avec une grande facilité par les *alcalis*.

Si dans l' $\alpha$  *naphтол* la position *para* est occupée, comme cela a lieu dans le sulfoconjugué  $\alpha\alpha$  (1.4), le groupe azoïque vient se fixer en ortho ( $\beta$ ), et on obtient des couleurs stables qui peuvent être utilisées.

Tandis que les combinaisons diazoïques ne réagissent qu'une seule fois sur le  $\beta$  *naphтол*, l' $\alpha$  *naphтол* est susceptible comme le phénol de fixer deux groupes azoïques. Dans ce cas, le deuxième groupe se fixe dans la position (2) ortho, comme l'indique le schéma suivant (1) :



Les couleurs dérivées des *naphтоls*, *dioxynaphталines*, *naphтыlamines* et *amidonaphтоls*, utilisées dans l'industrie, sont presque exclusivement toutes sulfoconjuguées.

Elles sont obtenues, soit en combinant les dérivés diazoïques sulfonés avec les *naphтоls*, *dioxynaphталines*, *naphтыlamines*, *amidonaphтоls*, ou

(1) NIETZKI. — *Chemie der organisch en Farbstoffe*, p. 48, 1894.

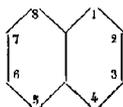
bien les composés diazoïques avec les nombreux dérivés sulfoniques de ces corps.

Suivant l'*isomère sulfoconjugué* qui réagit, on peut obtenir, à partir d'un même composé diazoïque, des couleurs très différentes. Afin de faciliter l'étude de ces corps et d'éviter leur confusion, nous donnons ci-dessous le tableau succinct des principaux *dérivés sulfoniques des naphtylamines, naphtols, dioxy-naphtalines* et *amidonaphtols*, en indiquant sommairement la préparation de ceux utilisés dans la pratique, renvoyant aux traités spéciaux pour des détails plus complets (1).

## α Naphtylamine

### Dérivés monosulfoconjugués

*Nota.* — Dans la représentation schématique de ces composés et des suivants, nous supprimerons les hexagones et ne donnerons que les radicaux substitués affectés du numéro du sommet où a eu lieu la substitution. Les sommets sont numérotés comme dans le schéma ci-dessous.



On connaît 7 dérivés monosulfoconjugués de l'α naphtylamine :

FORMULES	MODES DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
(NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H) (1) (2)		
(NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H) (1) (3)		
(NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H) (1) (4)	1° Avec α naphtylamine et l'acide sulfurique fumant (petite quantité de dérivés 1.5. et 1.6), ou bien le bisulfate de potasse. — 2° Par chauffage vers 180° du sulfate d'α naphtylamine.	Acide naphtionique. — WITT, <i>Ber.</i> , <b>19</b> (1886), 55 — SCHMIDT et SCHAAL, <i>Ber.</i> , <b>7</b> (1874), 1367. — CLÈVE, <i>Bull. Soc. Chim.</i> , <b>26</b> (1876), 241. ERDMANN, <i>Ann.</i> <b>275</b> (1893), 192, 262.

(1) REVERDIN et FULDA. — *Die Naphtalinderivate*, Bâle 1894. — Georg, éditeur.

(2) TAUFER. — *Die Sulfosäuren der Naphtylamine und Naphtole*, Berlin, R. Gærtner, 1892.

FORMULES	MODES DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
$(\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H})$ (1) (3)	Cristallise avec 1 H <sup>2</sup> O. Point de fusion 250-260°. Par réduction de la nitronaphtaline sulfonique (1.5).	<b>Acide <math>\alpha</math> naphtylamine sulfonique L.</b> — LAURENT, <i>Compt. Rend.</i> , <b>31</b> (1850), 537. — SCHMIDT et SCHAAL, <i>Ber.</i> , <b>7</b> (1874), 1367. — CLÈVE, <i>Bull. Soc. Chim.</i> , <b>24</b> (1875), 506. — SCHULTZ, <i>Ber.</i> , <b>20</b> (1887), 3158. — ERDMANN, <i>Ann.</i> <b>275</b> (1933), 192, 262.
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (6)		
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^2\text{H}$ (1) (7)		
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (8)	Par réduction de la nitronaphtaline monosulfonique (1.8).	<b>Acide S de Schœllkopf.</b> — SCHÖELLKOPF : <i>D. R. P.</i> , <b>40571</b> (23 déc. 1885). — SCHULTZ : <i>Ber.</i> , <b>20</b> (1887), 3158. — ERDMANN : <i>Ann.</i> , <b>247</b> , 306. — BERNTHSEN : <i>Ber.</i> , <b>23</b> (1890), 3088.

*Dérivés disulfoconjugués.* — On en connaît 9 de constitution certaine, 2 de constitution incertaine :

$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (2) (5)		
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (2) (7)	Avec la nitronaphtaline disulfoconjuguée 1. 2. 7, par réduction.	<b>Acide <math>\alpha</math> de Kalle.</b> — ALÈN : <i>Ber.</i> , <b>17</b> (1884), <i>Ref.</i> , 435. — KALLE et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>62634</b> , (22 juillet 1891), <i>Monit. Scient.</i> , (1892), p. 75.
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (3) (7)		
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (3) (8)	Par réduction de la nitronaphtaline disulfonique (1. 3. 8).	<b>Acide <math>\Sigma</math>.</b> — ACTIENGES. F. ANILIN <i>D. R. P.</i> , <b>45776</b> (16 mars 1888). — SCHULTZ : <i>Ber.</i> , <b>23</b> , 77. BERNTHSEN : <i>Ber.</i> , <b>22</b> (1889), 3327.
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (4) (6)	En chauffant à 120° l' $\alpha$ naphtylamine avec acide sulfurique fumant.	<b>Acide II de Dahl.</b> — DAHL et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>41957</b> (4 sept. 1886). — ERDMANN : <i>Ann.</i> , <b>275</b> (1893), 192.
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (4) (7)	En chauffant à 120° l' $\alpha$ naphtylamine avec acide sulfurique fumant, ou à 130° avec acide ordinaire.	<b>Acide III de Dahl.</b> — DAHL et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>41957</b> (4 sept. 1886). <i>Ann.</i> , <b>275</b> (1893), 192.
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (4) (8)	En chauffant l' $\alpha$ naphtylamine monosulfonique (1.8) avec l'acide sulfurique fumant à 100°.	<b>Acide <math>\delta</math> S. Schœllkopf.</b> — SCHÖELLKOPF : <i>D. R. P.</i> , <b>40571</b> (23 décemb. 1885). — BERNTHSEN : <i>Ber.</i> , <b>23</b> (1890), 3088.
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (5) (7)		
$\text{NH}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ (1) (5) (8)		

Dérivés trisulfoconjugués. — On en connaît 4 :

FORMULES			
N <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H	(1)	(2)	(4) (7)
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H	(1)	(2)	(4) (8)
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H	(1)	(3)	(6) (8)
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H	(2)	(3)	(6) (8)

Aucun d'eux n'est utilisé dans l'industrie.

### β Naphtylamine

Dérivés monosulfoconjugués. — On en connaît 4 de constitution certaine, 2 de constitution incertaine :

FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (3)	Avec β naphtylamine et acide sulfur. fumant à 83°, ou bien ac. sulf. conc. à 100° ou 140° (en même temps que 2.6, 2.7, 2.8).	Acide β naphtylamine γ sulfonique, ou acide de Dahl D. — DAHL et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , 29084 (2 mars 1884), 32271 et 32276. — GREEN : <i>Ber.</i> , 22 (1889), 721. — ERDMANN : <i>Ann.</i> , 275 (1893), 262.
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (6)	Avec le β naphтол monosulfonique (2.6) et l'ammoniaque.	Acide de Brœnner ou β naphtylaminemonosulfonique Br. — BRÖNNER : <i>D. R. P.</i> 22547 (5 juil. 1882). — ERDMANN : <i>Ann.</i> , 275 (1893) 262.
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (7)	1° Avec le β naphтол monosulfonique (2.7) et l'ammoniaque. 2° Acide sulfurique conc. sur β naphtylamine à 150°.	Acide β naphtylamine δ sulfonique, acide delta ou F. — BAYER et DUISBERG : <i>D. R. P.</i> , 39925 (15 avril 1886). — <i>Ber.</i> , 20 (1887), 1426. — CASSELLA et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , 43740 (22 sept. 1886).
NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (8)	1° Avec β naphtylamine et ac. sulfur. conc. à 100° ou 140° (en même temps que 2.5, 2.6, 2.7), ou bien avec ac. sulf. fumant à 85° (en même temps que 2.5).	Acide β naphtylamine α sulfonique. — BADISCHE : <i>D. R. P.</i> , 20760 (17 nov. 1881). — ERDMANN : <i>Ann.</i> , 275 (1893), 262. — BAYER et DUISBERG : <i>Ber.</i> , 20 (1887), 1426

*Dérivés disulfoconjugués.* — On en connaît 8 de constitution certaine, 1 de constitution incertaine :

FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (1) (5)		
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (1) (6)		
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (3) (6)	S'obtient avec le β naphтол disulfonique (2. 3. 6) et l'ammoniaque.	<b>Acide α R.</b> — LANDSHOFF : <i>D. R. P.</i> , <b>27378</b> (23 janvier 1883). — WITT : <i>Ber.</i> , <b>21</b> (1888), 3468. — PFITZINGER et DUISBERG : <i>Ber.</i> , <b>22</b> (1889), 396.
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (3) (7)		
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (4) (7)		
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (4) (8)	S'obtient avec la nitronaphtaline disulfonique (2. 4. 8), par réduction.	<b>Acide C Cassella.</b> — CASSELLA et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> <b>65997</b> (C. 3542), (15 déc. 1890). — <i>Monit. Scient.</i> (1892), p. 4.
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (5) (7)		
NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (6) (8)	Avec le β naphtylamine sulfonique et l'acide sulfurique concentré vers 110-140°.	<b>Acide γ.</b> — GANS et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>35019</b> (15 janvier 1884), (éteint). — WITT : <i>Ber.</i> , <b>21</b> (1888), 3468.

*Dérivé trisulfoconjugué.* — On n'en connaît qu'un :

NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (3) (6) (8)	Avec le β naphтол trisulfonique (2. 3. 6. 8) et l'ammoniaque.	<b>LANDSHOFF : D. R. P., 27378</b> (23 janvier 1883).
--	---	---

## α Naphtol

*Dérivés monosulfoconjugués.* — On en connaît 6 :

OH. SO <sup>2</sup> H (1) (2)		
OH. SO <sup>2</sup> H (1) (3)		
OH. SO <sup>2</sup> H (1) (4)	Fond à 170°. S'obtient en diazotant l'acide naphthionique, puis en décomposant le diazoïque par l'eau bouillante, ou bien en chauffant le dérivé amidé avec la soude.	<b>Acide de Neville et Winther.</b> — <i>Ber.</i> , <b>13</b> (1880), 1940. — ACTIENGES. F. ANILIN. <i>D. R. P.</i> , <b>46367</b> (16 août 888). — CONRAD et FISCHER : <i>Ann.</i> <b>273</b> (1892), 102.

FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. SO <sup>2</sup> H (1) (5)	1° Fond à 110-120°. S'obtient par diazotation de l' $\alpha$ naphtylamine sulfonique (1.5) et décomposition par ébullition avec l'eau. 2° Par fusion du dérivé disulfoconjugué de la naphthaline, 1.5 avec la soude.	Acide C. — CLÈVE : <i>Bul. Soc. chim.</i> (1875), 506. — ERDMANN : <i>Ann.</i> , <b>247</b> (1888), 306. — SCHULTZ : <i>Ber.</i> , <b>20</b> (1887), 3158. — EWER et PICK : <i>D. R. P.</i> , 41934 (25 janv. 1887).
OH. SO <sup>2</sup> H (1) (7)		
OH. SO <sup>2</sup> H (1) (8)		

*Dérivés disulfoconjugués.* — On en connaît 7 de constitution certaine, 1 de constitution incertaine :

OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (2) (4)	Avec $\alpha$ naphtol et acide sulf. fumant à 100° (en même temps, dérivé trisulfonique, 1.2.4.7).	Acide pour jaune Martius. — BENDER : <i>Ber.</i> , <b>22</b> (1889), 993. — REVERDIN et DE LA HARPE : <i>B.</i> <b>25</b> (1892), 1400.
OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (2) (7)		
OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (3) (8)	Par ébullition avec l'eau du dérivé diazoïque de l' $\alpha$ naphtylamine disulfonique (1.3.8), puis saponification de la sultone sulfonique ou par chauffage du sel acide du dérivé sulfoamidé avec l'eau sous pression.	Acide $\Sigma$ . — ACTIENGES. FÜR ANILIN : <i>D. R. P.</i> , (16 mars 1888). — BADISCHE : <i>D. R. P.</i> , <b>55094</b> (10 av. 1889). — BERNTHSEN : <i>Ber.</i> , <b>22</b> , 3327.
OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (4) (6)		
OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (4) (7)		
OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (4) (8)	Avec l' $\alpha$ naphtol monosulfonique 1.8 et l'ac. sulfur. conc. à 100°, puis saponification de la sultone sulfonée.	Acide S. $\delta$ de Schœllkopf. — SCHÖELLKOPF. AN. COMP. : <i>D. R. P.</i> , <b>40571</b> (23 déc. 1885). — BERNTHSEN : <i>Ber.</i> , <b>23</b> (1890), 3088. — MEISTER LUCIUS et BRÜNING : <i>P. A. F.</i> , <b>6691</b> (11 juillet 1892).
OH. SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (5) (8)		

*Dérivés trisulfoconjugués.* — On en connaît 3 :

FORMULES
OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (4) (7)
OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. (1) (2) (4) (8)
OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (3) (6) (8)

### β Naphtol

*Dérivés monosulfoconjugués.* — On en connaît 4 :

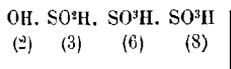
FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. SO <sup>3</sup> H (2) (5)	Avec la naphtylamine monosulfonique 2.5, par diazotation et ébullition avec eau acide.	<b>Acide de Dahl.</b> — DAHL et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>29084</b> (2 mars 1884). — CLAUS : <i>J. für prat. Chem.</i> , <b>59</b> (1889), 315.
OH. SO <sup>3</sup> H (2) (6)	Avec β naphtol et acide sulfurique concentré à 100° (en même temps que 2.8), ou par fusion avec la soude de la naphthaline disulfonique 2.6.	<b>Acide S.</b> — SCHOEFFER : <i>Ber.</i> , <b>2</b> (1869), 90. — CLAUS et ZIMMERMANN : <i>Ber.</i> , <b>14</b> (1881) 1477. — BAYER et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>18027</b> (18 mars 1881), 26673 (22 juin 1883). — GREEN : <i>Ber.</i> , <b>22</b> (1889), 721.
OH. SO <sup>3</sup> H (2) (7)		
OH. SO <sup>3</sup> H (2) (8)	Avec β naphtol et acide sulfurique faiblement fumant vers 60° (en même temps que 2.6).	<b>Acide crocétique de Bayer.</b> — BAYER et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>18027</b> (18 mars 1881), — <i>D. R. P.</i> , <b>20397</b> (18 janv. 1882). — <i>D. R. P.</i> , <b>26231</b> (10 mai 1883). — <i>D. R. P.</i> , <b>30077</b> (1 <sup>er</sup> mars 1884). — WITT : <i>Ber.</i> (1888), 3489.

*Dérivés disulfoconjugués.* — On en connaît 4 de constitution certaine :

OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (2) (3) (6)	Avec β naphtol et acide sulfurique concentré à 100-110° (en même temps 2.6.8).	<b>Acide R.</b> — MEISTER LUCIUS et BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , <b>3229</b> (24 avril 1878). — GRIESS : <i>Ber.</i> , <b>13</b> (1880), 1956. — WITT : <i>Ber.</i> , <b>21</b> (1888), 3468. — PRITZINGER et DUISBERG : <i>Ber.</i> , <b>22</b> (1889), 396.
OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (2) (3) (7)	Avec β naphtol monosulfonique 2.7 et l'acide sulf. concentré, à 120°.	<b>Acide δ de Cassella.</b> — <i>D. R. P.</i> , <b>44070</b> (15 mars 1887). — WEINBERG : <i>Ber.</i> , <b>20</b> (1887), 2906.

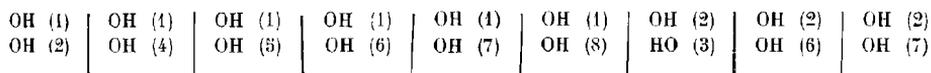
FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (2) (4) (8)	Avec la naphtylamine disulfonique, par diazotation et ébullition avec eau acidulée.	<b>Acide G de Cassella.</b> — <i>D. R. P.</i> , <b>65997</b> (C. 3542), (13 déc. 1890). — <i>Monit. Scient.</i> (1892), p. 4.
OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (2) (6) (8)	Avec $\beta$ naphtol et acide sulfurique conc. à 100-110°, ou à 60° (en même temps 2,3,6).	<b>Acide G.</b> — MEISTER LUCIUS et BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , (3229), (24 avril 1878). — <i>D. R. P.</i> , <b>36491</b> (1 <sup>er</sup> mars 1884). — CLAUS et SCHMIDT : <i>Ber.</i> , <b>19</b> (1886), 3172.

*Dérivés trisulfoconjugués.* — On en connaît 1 :



## Dioxynaphtalines

On connaît 9 *dioxynaphtalines* de constitution certaine et 2 de constitution incertaine :



Les dérivés sulfoniques connus de ces composés sont les suivants :

*Dérivés monosulfoconjugués.* — On en connaît 11 de constitution certaine, 4 de constitution incertaine :

FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (4)	Avec la naphtoquinone (1,2) ( $\beta$ ) et acide sulfureux.	BAYER et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>70867</b> (12 octobre 1892).
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (5)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (6)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (7)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (6) (3)		

FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (6) (4)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (8) (3)	Par fusion avec la soude du disulfo $\alpha$ naphтол (1.3.8).	MEISTER LUCIUS et BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , 58648 (12 déc. 1890). — <i>Monit. Scient.</i> , 1891; 1220 et 788.
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (8) (4)	Par fusion avec la soude du disulfo $\alpha$ naphтол (1.3.8).	BAYER et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , 54116 (25 octobre 1889). — <i>D. R. P.</i> , 67829 (18 août 1889). — <i>Monit. Scient.</i> (1891), p. 789.
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (2) (3) (6)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (2) (7) (3)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (7) (5)		

*Dérivés disulfoconjugués.* — On en connaît 6 de constitution certaine, 4 de constitution incertaine :

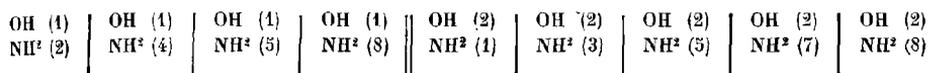
FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (3) (6)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (6) (8)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (7) (3) (6)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (8) (2) (4)		
OH. OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (8) (3) (6)	Avec trisulfo $\alpha$ naphтол (1.3.6.8). Par fusion avec la soude.	Acide chromotropique.—MEISTER LUCIUS et BRÜNING: <i>D. R. P.</i> , 67563 (11 mai 1890). — <i>Monit. Scient.</i> (1892), p. 47. — <i>Monit. Scient.</i> (1893), p. 167. — <i>Monit. Scient.</i> (1893), p. 129.
OH. OH. SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H 2) (3) (5) (7)		

On connaît une dioxynaphталine tétrasulfonique, mais dont on ignore la constitution :



## Amidonaphtols

On connaît 9 amidonaphtols :



Les dérivés sulfoniques connus de ces composés sont les suivants :

On en connaît 24 de constitution certaine et 2 de constitution incertaine :

FORMULES	MODE D'OBTENTION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (2) (4)	Par réduction du nitrososulfonaphtol (1.2.4).	WITT et KAUFFMANN : <i>Ber.</i> , <b>24</b> (1891), 3157. — REVERDIN et DE LA HARPE : <i>Mon. Scient.</i> (1892), p. 139. — <i>D. R. P.</i> , <b>63043</b> (23 sept. 1891). — KÖENIG : <i>Ber.</i> , <b>23</b> (1890), 806.
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (2) (5)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (4) (2)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (4) (3)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (4) (5)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (4) (8)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (5) (2)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (5) (3)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (5) (6)	Par fusion avec la soude de la naphtylamine disulfonique (1.2.5).	LANDSHOFF et MEYER : <i>P. A. C.</i> , <b>3811</b> (27 mai 1890). — <i>Monit. Scient.</i> , (1893), p. 130.
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (6) (3)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (6) (4)	Avec la dioxynaphtaline monosulfonique (1. 6. 4) et l'ammoniaque.	DAHL et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>70285</b> (1 <sup>er</sup> sept. 1891). — <i>Monit. Scient.</i> (1893), p. 129.

FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (7) (3)	Par fusion avec la soude de la naphtylamine disulfonique 2. 6. 8 ou par chauffage de la dioxynaphthaline monosulfonique avec ammoniacque.	<b>Amidonaphtol G, γ.</b> — MEISTER LUCIUS BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , <b>53076</b> (8 sept. 1889). CASSELLA et C <sup>o</sup> : <i>P. A. C.</i> , <b>3063</b> (½ oct. 1889). — <i>Monit. Scient.</i> (1891), p. 437. FRIEDLENDER : <i>Chemik. Zeitung</i> (1893), 4113.
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (8) (3)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (8) (4)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (8) (5)	Par fusion avec la soude vers 270° de l'α naphtylamine disulfonique (1. 4. 8).	<b>Amidonaphtol S.</b> — BADISCHE : <i>D. R. P.</i> , <b>63074</b> (22 août 1891). — <i>Monit. Scient.</i> , (1892), p. 138. BAYER et C <sup>o</sup> : <i>P. A.</i> , <b>5668</b> (10 octobre 1891).
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (1) (8) (6)	Par fusion avec la soude de l'α naphtylamine disulfonique 1. 3. 8.	BAYER et C <sup>o</sup> : <i>P. A.</i> , <b>4723</b> (18 avril 1890). — <i>Monit. Scient.</i> (1891), p. 534.
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (1) (5)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (1) (6)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (1) (7)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (1) (8)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (3) (6)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (3) (7)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (5) (8)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H (2) (8) (6)		

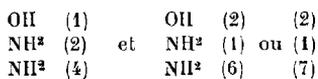
*Dérivés disulfoconjugués.* — On en connaît 9 de constitution certaine et 4 de constitution incertaine :

FORMULES
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (3) (8)
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>3</sup> H. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (4) (6)

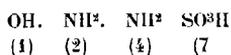
FORMULES	MODE DE PRÉPARATION	NOM COMMERCIAL ET LITTÉRATURE
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (2) (4) (7)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (2) (4) (8)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (4) (2) (7)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (8) (3) (6)	Par fusion avec la soude de l'α naphtylaminé disulfonique (1.3.6.8), ou bien par chauffage avec eau, alcalis ou acides de la naphtylène-diamine disulfonique 1.8.3.6.	<b>Amidonaphtol acide H.</b> — BAYER et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>69722</b> (3 août 1890). — <i>Monit. Scient.</i> , (1893), p. 105. — CASSELLA et C <sup>o</sup> : <i>D. R. P.</i> , <b>67062</b> (16 décembre 1890). — <i>Monit. Scient.</i> (1892), p. 15. — <i>D. R. P.</i> , <b>69963</b> (13 sept. 1891). — <i>Monit. Scient.</i> (1893), p. 205.
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (1) (8) (5) (7)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (1) (3) (6)		
OH. NH <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> H. SO <sup>2</sup> H (2) (1) (6) (8)		

### Diamidonaphtols

On n'en connaît que 2, dont 1 de constitution incertaine :



*Dérivés monosulfoconjugués.* — On en connaît 2, dont un de constitution incertaine :



## Diamidodioxy-naphtalines

---

On en connaît 3 :

OH (1)	OH (1)	OH (2)
OH (2)	OH (2)	OH (7)
NH <sup>2</sup> (3)	NH <sup>2</sup> (4)	NH <sup>2</sup> (1)

## Amidodioxy-naphtalines

---

On n'en connaît qu'une :

OH (1)
OH (3)
NH <sup>2</sup> (2)
NH <sup>2</sup> (4)

Les dérivés sulfoconjugués de ces corps ne sont pas connus.

## Ethers dérivés de la naphtaline

EMPLOYÉS DANS LA FABRICATION DES COULEURS AZOÏQUES

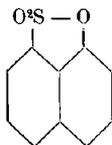
---

Phényl $\alpha$ naphtylamine :	$\alpha$ C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> — NH (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> )
»          »          sulfonée :	Constitution inconnue.
Phényl $\beta$ naphtylamine :	$\beta$ C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> — NH (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> )
Méthyl $\beta$ naphtylamine :	$\beta$ C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> — NH (CH <sup>3</sup> )
»          » $\delta$ monosulfonée (Bayer)	Constitution inconnue.
Ethyl $\beta$ naphtylamine :	$\beta$ C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> — NH (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> )
Dioxy-naphtaline éther sulfoné :	(OH — OCH <sup>3</sup> — SO <sup>3</sup> H)
	(1)          (8)          (4)
Amidonaphtol éther :	(NH <sup>2</sup> . — OCH <sup>3</sup> )
	(1)          (2)

Parmi tous ces dérivés sulfoniques, il n'y a que ceux dont nous avons donné le mode d'obtention qui trouvent emploi dans la préparation des couleurs azoïques. Parmi les dérivés de l' $\alpha$  naphthol, il y en a un qui est surtout employé, c'est le *monosulfoconjugué de Nevile et Winther* (1.4.).

Dans les dérivés du  $\beta$  naphthol, les acides les plus employés sont celui de *Schæffer* (2. 6.), l'*acide crocéique* (2. 8), les *deux acides disulfoniques R.* (2. 3. 6.) et *G.* (2. 6. 8.), enfin le *trisulfoconjugué du  $\beta$  naphthol* est également utilisé dans la pratique.

Les sulfoconjugués de l' $\alpha$  naphthol qui renferment un groupe *hydroxyle* et un groupe *sulfonique* dans la position dite *péri* (1. 8.) comme l'*acide de Schœllkopf*, et les divers *acides di* et *trisulfoniques* qui en dérivent, subissent une anhydrisation aux dépens de ces deux groupes et on obtient ainsi des corps qui ont reçu le nom de *sultones*. La *sultone* la plus simple prend naissance en chauffant l'*acide de Schœllkopf*. Elle possède la constitution suivante :



Ce corps peut être sublimé sans décomposition. Avec les dérivés *di* et *trisulfoniques*, on obtient les *sultones correspondantes*. Parmi les sulfoconjugués que nous avons décrits, ceux qui ont acquis la plus grande importance, sont les *acides disulfoniques R. et G.*

Quand on sulfoconjugue le  $\beta$  naphthol avec l'acide sulfurique ordinaire à basse température, on obtient *deux acides monosulfoniques* : celui de *Schæffer* et l'*acide crocéique*. Tandis que ce dernier donne par sulfoconjugaison ultérieure avec de l'acide sulfurique plus concentré, *exclusivement du dérivé disulfonique G.*, l'acide de Schæffer donne dans les mêmes conditions un mélange d'acides G et R. C'est pourquoi, lorsqu'on essaye de préparer des dérivés di ou trisulfoniques du  $\beta$  naphthol on obtient toujours un mélange des deux sulfoconjugués G. et R. Ceux-ci peuvent être séparés par l'*alcool* à l'état de *sel de soude* : le sel de l'*acide G.* est facilement *soluble* dans ce réactif, tandis que celui de l'*acide R.* y est *insoluble*.

De même, pour la séparation de l'*acide de Schæffer* de l'*acide crocéique*. Ce dernier seulement forme un sel de sodium basique soluble dans l'*alcool*.

Les couleurs azoïques obtenues avec les divers mono et disulfoconjugués des naphhtols présentent des différences de nuances très notables : L'*acide crocéique* et l'*acide G.* donnent des couleurs en général jaunâtres qui sont caractérisées par leur grande solubilité.

L'*acide de Schæffer* donne des matières colorantes plus *bleues* que les précédentes et l'*acide R.* donne les matières colorantes *les plus bleues.*

L'*acide crocéique* et l'*acide G.* se combinent plus difficilement aux *diazoïques* que les autres.

Si on additionne un mélange d'*acide crocéique* et de *sel de Schæffer* d'un dérivé diazoïque, particulièrement le *diazoxylène*, la matière colorante dérivée *du sel de Schæffer* prend naissance la première. Ce procédé est du reste utilisé pour effectuer dans l'industrie la séparation de ces deux acides.

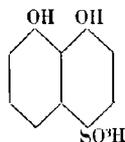
**Azoïques dérivés des dioxynaphtalines.** — Il n'y a qu'un petit nombre de *dioxynaphtalines* et de leurs *sulfoconjugués* qui aient trouvé emploi jusqu'ici dans la fabrication des *couleurs azoïques.*

Les matières colorantes auxquelles elles donnent naissance ont l'inconvénient *de virer par les alcalis*, mais plusieurs d'entre elles possèdent la propriété de *teindre les mordants métalliques.* (Voir azoïques teignant les mordants métalliques). Nous verrons plus loin que cette propriété se manifeste lorsque les deux hydroxyles sont en *ortho* l'un par rapport à l'autre. Nous citerons ici un cas particulier, c'est celui où ces hydroxyles sont en position *péri* (1,8) : les couleurs obtenues avec un tel composé teignent également les mordants métalliques.

Cette dioxynaphtaline s'obtient par fusion de l'acide de *Schællkopf*  $\alpha$  *naphhtol sulfonique* (1,8) avec les alcalis.

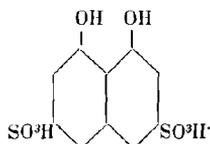
Si on fond, dans les mêmes conditions, les *di* et les *trisulfoconjugués* qui renferment les groupes hydroxyles et sulfoniques dans la position ci-dessus, on obtient les *sulfoconjugués de ces dioxynaphtalines.*

Ainsi, par fusion de l'*acide  $\alpha$  naphhtol disulfonique* (1,4,8) on obtient la *dioxynaphtaline monosulfonique S* :

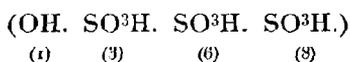


Les matières colorantes dérivant de ce composé n'ont pas trouvé jusqu'ici emploi comme *couleurs teignant les mordants*, mais plutôt à cause de leur égalisation parfaite sur les fibres, comme remplaçants de la *sulfofuchsine*.

Les combinaisons avec le *diazotoluol* ainsi qu'avec le *diazobenzène monosulfonique* sont désignées dans le commerce sous le nom d'*azofuchsine* (1). Elles produisent sur laine des nuances semblables à la *fuchsine acide*, mais plus solides qu'elle à la lumière et aux alcalis. Leurs propriétés de couleurs teignant les mordants métalliques sont surtout nettement accentuées dans les couleurs azoïques préparées avec un *disulfoconjugué de la périodioxy-naphtaline* que l'on désigne sous le nom de *chromotrope*. Cet acide que l'on peut appeler *chromotropique* (2) a la constitution suivante :



Il prend naissance en fondant avec les alcalis un dérivé *trisulfoconjugué de l'α naphtol* ou de la *sultone correspondante* :



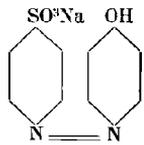
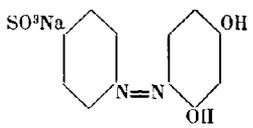
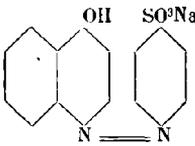
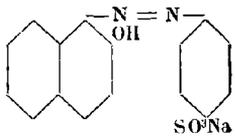
que l'on obtient par *nitration de la naphtaline trisulfoconjuguée*, réduction du dérivé nitré et remplacement du groupe amidé par un oxhydrile par diazotation et ébullition avec l'eau acidulée (3). Les matières colorantes préparées avec cet acide possèdent la remarquable propriété d'être modifiées par les mordants métalliques. La couleur obtenue avec le *diazobenzène*, par exemple, teint la laine sur bain acide en *rouge feu*. Les sels *d'alumine* font virer la couleur au *violet* et les *chromates* au *bleu foncé*. Avec des composés à poids moléculaire élevé on peut facilement obtenir des tons *noir bleu*.

Les *chromotropes* se différencient des autres couleurs pour mordants, d'une part, parce qu'on les emploie en bain acide et, en outre, parce qu'on modifie leur couleur par ébullition ultérieure avec le mordant (le plus usité est le *bichromate de potassium*) pour obtenir le ton désiré.

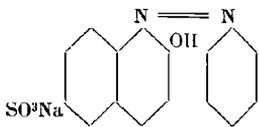
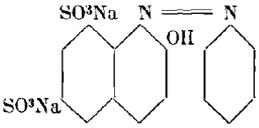
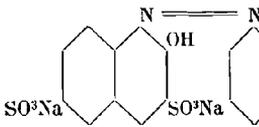
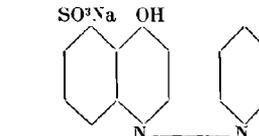
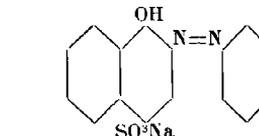
(1) BAYER et C<sup>o</sup>. — D. R. P., 54116.

(2) NIETZKI. — *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 61.

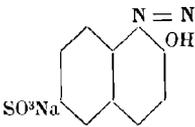
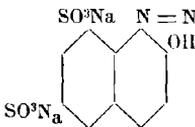
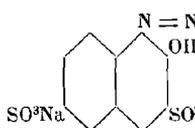
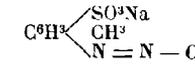
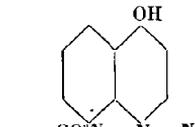
(3) HECHSTER FÄRBW. — D. R. P., 67533. — BAYER et C<sup>o</sup>. — D. R. P., 68721.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
38	<p><i>Oxyazobenzène sulfonate de sodium.</i>  <b>b Tropéoline V.</b>  Tropéoline Y.</p>	Action du diazo de l'acide sulfanilique sur le phénol en solution alcaline.	 <p><math>C^{12} H^9 N^2 SO^4 Na</math></p>
39	<p><i>a Métadioxyazobenzène sulfonate de sodium.</i>  <b>b Chrysoïne.</b>  Tropéoline O.  Chrysoïne.  Jaune de résorcine.  Tropéoline R.  Jaune n° 2.  Jaune T.  Jaune d'or.  Orangé N.  <b>b Jaune crème.</b></p>	<p>Action du diazo de l'acide sulfanilique sur la résorcine.</p> <p>Benzène azo résorcine non sulfoné.  (Insoluble dans l'eau, n'est plus employé).</p>	 <p><math>C^{12} H^9 C^2 SO^2 Na</math></p>
40	<p><i>a α Naphtolazobenzène sulfonate de sodium.</i>  <b>b Orangé I Poirrier.</b>  Tropéoline OOO n° 1.  Orangé de naphтол n° 1.  <b>b Brun acide.</b></p>	<p>Action du diazo de l'acide sulfanilique sur l'α naphтол.</p> <p>Bisazoïque résultant de l'action d'une deuxième molécule de diazosulfanilique sur l'orangé 1.</p>	 <p><math>C^{16} H^{11} N^2 SO^4 Na</math></p>
41	<p><i>a β Naphtolazobenzène sulfonate de sodium.</i>  <b>b Orangé II Poirrier.</b>  Tropéoline OOO n° 2.  Orangé G.  Mandarine.  Orangé d'or.  Chrysaüréine.  <b>b Soudan I.</b>  Soudan J.</p>	<p>Action du diazo de l'acide sulfanilique sur le β naphтол en solution alcaline.</p> <p>Produit non sulfoné employé pour laques et vernis.</p>	 <p><math>C^{16} H^{11} N^2 SO^4 Na</math></p>

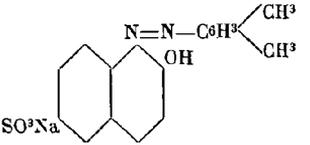
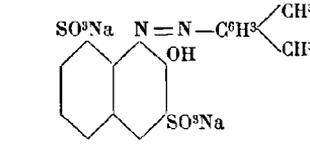
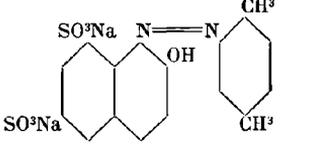
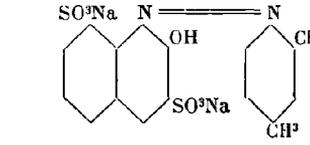
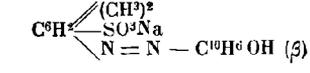
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 2195.</p> <p>P. GRIESS. <i>Ber.</i> (1876), <b>9</b>, 630. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 2194. <i>Monit. scient.</i> (1879), 199.</p> <p>WILLIAMS THOMAS DOWER.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble en jaune rougeâtre. <b>HCl</b> : Solution rouge brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge brun. <b>SO<sup>2</sup> H<sup>2</sup></b> : Solution brun rouge.</p>	<p>N'est plus employé à cause de sa sensibilité aux alcalis.</p>
<p>P. GRIESS. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 2195.</p> <p>O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 2195. <i>Monit. scient.</i> (1879), 199.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Facilement soluble à chaud en jaune brun; cristallise en belles lames jaunes par refroidissement. <b>HCl</b> : En excès, précipitation de l'acide libre en aiguilles grises. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge orangée. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution orangée, rien par dilution. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant employé à cause de sa facilité d'unisson pour la teinture de la soie en crème. Teint également la laine en nuance jaune orangé. <b>Solidité</b> : Les teintures sont assez solides à la lumière et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Démontées par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>
<p>Z. ROUSSIN (1876). O. N. WITT. — CARO. — LIEBERMANN. <i>Ann.</i> (1882), <b>211</b>, 61. <i>Ber.</i> (1881), <b>11</b>, 1796. <i>Monit. scient.</i> (1879), 199.</p> <p>O. MULHAUSER. <i>Monit. scient.</i> (1887), 913.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge orangé. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violette, par dilution orangée. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge poncéau, par suite de la formation d'un sel bibasique. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>; NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Peu employé; teint la laine et la soie en bain acide, en nuance rouge orangé un peu brunâtre. <b>Solidité</b> : Moins solide à la lumière que l'orangé I.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Par la soude caustique la fibre devient rouge brique.</p>
<p>Z. ROUSSIN (1876). P. GRIESS. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 2198.</p> <p>A. W. HOFMANN. <i>Ber.</i> (1877), <b>10</b>, 1378.</p> <p>O. MULHAUSER. <i>Monit. scient.</i> (1887), 913.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge orangé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge orangé. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge carmin, par dilution précipité orangé. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>BaCl<sup>2</sup></b> : Précipité cristallin peu soluble. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>; NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Très employé pour la teinture de la laine et de la soie, donne un bel orangé. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, les teintures sur laine résistent bien à l'eau, celles sur soie beaucoup moins, solide aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Démonté partiellement par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
42	a Benzène azo $\beta$ naphtholsulfonate de sodium. b <b>Orangé de crocéine.</b> Orangé 4 G B. Orangé brillant, Orangé G R. Orangé E V L.	Isomère du précédent, obtenu en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur le $\beta$ naphtholmonosulfonate de sodium de Schæffer.	 $C^{16} H^{11} N^2 S O^4 Na$
43	a Benzène azo $\beta$ naphtholdisulfonate de sodium. Sel G. b <b>Orangé G.</b> Orangé J. Orangé 2 G en cristaux.	Action du chlorure de diazobenzène sur le $\beta$ naphthol disulfonate de sodium. (Sel G).	 $C^{16} H^{11} N^2 S^2 O^7 Na^2$
44	a Benzène azo $\beta$ naphtholdisulfonate de sodium. Sel R. b <b>Ponceau 2 G.</b> Ponceau 2 J. Ponceau brillant GG.	Action du chlorure de diazobenzène sur le $\beta$ naphthol disulfonate de sodium. (Sel R).	 $C^{16} H^{10} N^2 S^2 O^7 Na^2$
45	a Benzène azo $\alpha$ naphthol monosulfonate de sodium. b <b>Ecarlate de Cochenille R.</b>	Action du chlorure de diazobenzène sur l' $\alpha$ naphthol monosulfonate de sodium de Sch.  La marque J est obtenue avec l' $\alpha$ naphthol monosulfonique (1.5).	 $C^{16} H^{11} N^2 S O^4 Na$
46	a Benzène azo $\alpha$ naphthol monosulfonate de sodium. b <b>Azococcine G.</b> Tropéoline O000.	Isomère du précédent; obtenu avec l'acide $\alpha$ naphthol N W dérivé de l'acide naphthionique.	 $C^{16} H^{11} N^2 S O^4 Na$

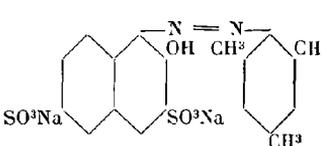
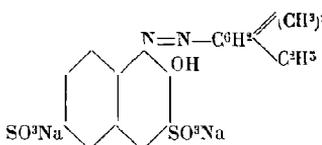
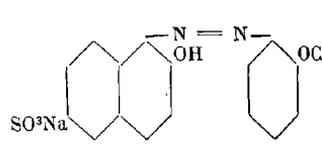
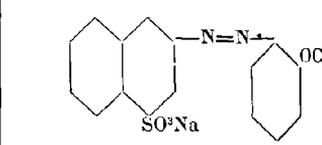
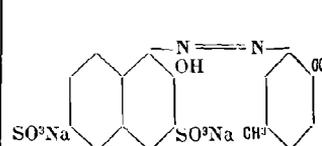
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINGTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>P. GRIESS. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 2197.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution orangée. HCl : Précipité jaune brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune orangé, par dilution précipité jaune brun. Alc. caust. : Vire au jaune brun- nâtre. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl. Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en bain acide en nuances plus rouges que l'oran- gé 2. S'emploie pour nuancer les ponceaux et les écarlates. <b>Solidité</b> : Résiste mieux au foulon et au lavage que l'orangé 2, moins solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Démonté par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> à chaud (voir caractères des solutions).</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRÜNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 avril 1878. <i>Chem. Ind.</i> (1878), <b>1</b>, 410,</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution orangé rouge. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune orangé, par dilution, rien. A'c. caust. : Rien. CaCl<sup>2</sup> : Belle cristallisation. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en bain acide nuance orangé rouge, a moins d'affinité pour la soie que pour la laine. <b>Solidité</b> : Résiste mal au savonage, démonté par l'eau bouillante.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Par NaOH : rouge brique. Par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : orangé.</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRÜNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 avril 1878. <i>Chem. Ind.</i> (1878), <b>1</b>, 410.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge feu. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution cerise, par di- lution rouge orangé. A'c. caust. : La solution jaunît. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en bain acide, en nuan- ces plus rouges que le précédent. Employé en impression sur soie à cause de sa bonne solubilité. <b>Solidité</b> : Démonté par les alcalis et l'eau bouillante.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Voir caractères des solut. aqueuses.</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRÜNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 avril 1878. <i>Chem. Ind.</i>, 1878, <b>1</b>, 410.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Précipité brunâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge carmin, par dilution précipité rouge brun. A'c. caust. : Solution jaune oran- gé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en bain acide en rouge brique (peu em- ployé). <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière et au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par le carbonate de soude. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>O. N. WITT (1877). <i>Mon. scient.</i>, 1880, 199.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : très peu soluble, rouge brun. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine. Alc. caust. : Solution orangée.</p>	<p>N'est pas dans le commerce.</p>

NUM. ROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
47	a <i>Toluène azo β naphthol-monosulfonate de sodium S.</i> b <b>Ecarlate G T.</b> Orange G T. Orangé R N.	Action du chlorure de diazotoluène sur le β naphthol monosulfonate de sodium de Schœffer. Homologue supérieur de l'orangé de crocène.	 $C^{17} H^{13} N^2 S O^4 Na$
48	a <i>Toluène azo β naphthol disulfonate de sodium G.</i> b <b>Ecarlate T.</b>	Action du chlorure de diazotoluène sur le β naphthol disulfonate de sodium (sel G). Homologue supérieur de l'orangé G.	 $C^{17} H^{12} N^2 S^2 O^4 Na$
49	a <i>Toluène azo β naphthol disulfonate de sodium R.</i> b <b>Ponceau R T.</b>	Isomère du précédent obtenu avec le sel R.	 $C^{17} H^{12} N^2 S^2 O^4 Na^2$
50	a <i>β naphthol azo orthotoluène sulfonate de sodium.</i> b <b>Orangé R.</b> Orange T. Mandarine G R.	Action de l'orthotolidine sulfonée diazotée, sur le β naphthol.	 $C^{17} H^{13} N^2 S O^4 Na$
51	a <i>Toluène azo α naphthol-monosulfonate de sodium.</i> <b>Ecarlate de Cochenille 2 R.</b>	Action du chlorure de diazotoluène sur l'α naphthol monosulfonate de sodium 1.5.	 $C^{17} H^{13} N^2 S O^4 Na$

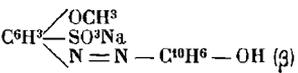
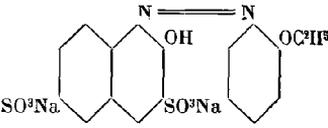
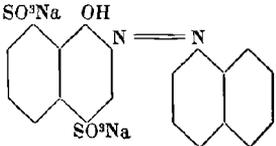
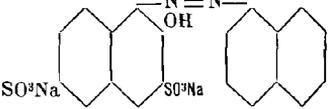
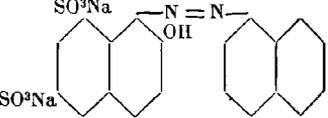
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>LEVINSTEIN. Pat. Angl. 623, 15 février 1879. <i>Mon. scient.</i> 1880, 792. F. F. BAYER.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge carmin, par dilution précipité brun rouge goudronneux. Alc. caust. : Solution brun rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en nuances plus rouges que l'orangé de cro- cécine. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions aqueuses).</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRUNING D.R.P. 3229, 24 avril 1878. <i>Chem. Ind.</i> 1878, I, 410.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution cerise, par dilu- tion ponceau. Alc. caust. : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, NaCl, Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en bain acide en nuances plus rouges que l'orangé G. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions aqueuses).</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRUNING. D.R.P. 3229, 24 av. 1878. <i>Chem. Ind.</i> (1878), 1, 410.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution ponceau. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine, par dilution ponceau. Alc. caust. : Solution jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine : nuance plus rouge que son homologue inté- rieur l'orangé G. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions aqueuses).</p>
<p>O. MULHAUSER. Préparation industrielle : <i>Monit. scient.</i> (1887), 913.</p>	<p>Asp. : Poudre orangée. H<sup>2</sup>O : Solution orangée. HCl : Précipité incomplet brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine par dilution précipité brun. Alc. caust. : Rien. Fraude : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie et la laine en nuances plus rouges que l'orangé 2. <b>Solidité.</b> Assez solide à la lumière, ne résiste pas au foulon. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions aqueuses).</p>
<p>GAESS. <i>Monit. scient.</i> 1884, 335. THE SCHELLKOPF.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge foncé. H<sup>2</sup>O : Peu soluble, en jaune rou- geâtre. HCl : Précipité brun rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine, par dilution précipité rouge brun. Alc. caust. : Solution orangée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine : nuance plus rouge que l'écarlate de coche- nille R. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
52	a <i>Xylène azo β naphtol monosulfonate de sodium.</i> b <b>Ecarlate R.</b>	Action du chlorure de diazoxylène sur le β naphtol monosulfonate de sodium de Schœffer.	 $C^{18}H^{15}N^2SO^4Na$
53	a <i>Xylène azo β naphtol disulfonate de sodium.</i> b <b>Ponceau de xylidine.</b> Ponceau 2 R. Archil red. Rouge de xylidine. Ponceau J.	Action du chlorure de diazoxylène sur le sel R. Obtenu avec la xylidine brute.	 $C^{18}H^{14}N^2S^2O^7Na^2$
54	a <i>Paraxylène azo β naphtol disulfonate de sodium.</i> b <b>Ponceau de Hoechst.</b> Ponceau G. b <b>Ecarlate G.</b>	Action du chlorure de diazoparaxylène sur le sel G.  Isomère obtenu avec le sel R.	 $C^{18}H^{14}N^2S^2O^7Na^2$
55	a <i>α Métaxylène azo β naphtol disulfonate de sodium.</i> b <b>Ecarlate palatin.</b> Ponceau N 2R.	Action du chlorure du diazo α métaxylène sur le sel R.	 $C^{18}H^{14}N^2S^2O^7Na^2$
56	a <i>β Naphtol azo α métaxylène sulfonate de sodium.</i> b <b>Orangé 2 R.</b> Orangé de xylidine.	Action du diazo de l'α métaxylidine sulfonée sur le β naphtol en solution alcaline.	 $C^{18}H^{15}N^2SO^4Na$

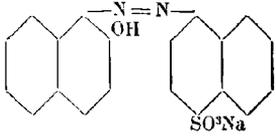
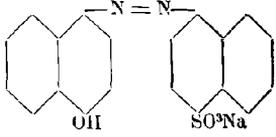
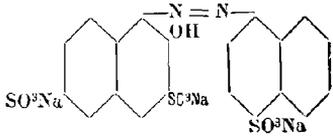
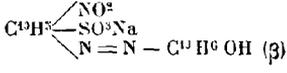
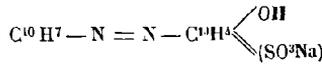
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>LEVINSTEIN. <i>Ber.</i> 1880, XIII, 586.</p>	<p>Asp. Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O Solution ponceau. HCl Précipité rouge brique. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> Solution rouge carmin. Alc. caust. Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine, teint cette fibre en ponceau jaunâtre. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRUNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 avr. 1878. <i>Chem. Ind.</i> (1878), 1, 44.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge feu. H<sup>2</sup>O : Solution ponceau. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge carmin, par dilution ponceau. Alc. caust. : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant très employé pour la teinture de la laine comme substitut du ponceau à la cochenille. <b>Solidité</b> : Les nuances sont belles et résistent assez bien aux alcalis, mais sont peu solides à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRUNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 av. 1878.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution ponceau. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge clair, par dilution ponceau. Alc. caust. : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant plus pur que les produits obtenus avec la xylydine brute. <b>Solidité</b> : Solidité du ponceau 2 R à la lumière. Résiste bien au frotement et à un foulonage faible. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>BADISCHE. S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup> DENIS.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge. H<sup>2</sup>O : Solution écarlate. HCl : Précipité gélatineux brun clair. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution fuchsine, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution ponceau. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> La plus pure des couleurs de xylydine, donne sur laine des nuances écarlates d'une grande vivacité. <b>Solidité</b> : Légèrement plus solide que le précédent. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>O. MULHAUSER. Fabrication industrielle. <i>Monit. scient.</i> (1887), 913.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge orangé. H<sup>2</sup>O : Solution ponceau. HCl : Précipité gélatineux brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution carmin, par dilution précipité jaune brun. Alc. caust. : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine et pour soie : a plus d'affinité pour la soie que le ponceau 2 R. Donne sur laine la nuance de l'écarlate 1. <b>Solidité</b> : Un peu moins solide à la lumière que l'orangé 2. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
57	a $\psi$ Cumène azo $\beta$ naphtholdi- sulfonate de sodium. b <b>Ponceau de cumi- dine.</b> Ponceau 3 R. » 2 RB. Ecarlate 2 R.	Action du diazo de la $\psi$ cumidine sur le sel R.	 $C^{19} H^{16} N^2 S^2 O^7 Na^2$
58	a Ethyldiméthylbenzène azo $\beta$ naphtholdisulfonate de sodium. b <b>Ponceau 3 R, Meister.</b>	Action du diazo de l'éthyldiméthylamido- benzène sur le sel R.	 $C^{20} H^{18} N^2 S^2 O^7 Na^2$
59	a Méthoxybenzène azo $\beta$ na- phthol monosulfonate de so- dium. b <b>Ponceau d'anisidine.</b> Ponceau 3 G. Rouge d'anisol.	Action de l'orthoani- sidine diazotée, sur le $\beta$ naphthol mono- sulfonate de so- dium S.	 $C^{17} H^{15} N^2 SO^5 Na$
60	a Méthoxybenzène azo $\alpha$ na- phthol monosulfonate de so- dium. b <b>Azoéosine.</b>	Action de l'orthoani- sidine diazotée sur l' $\alpha$ naphthol mono- sulfonate de so- dium NW.	 $C^{17} H^{15} N^2 SO^5 Na$
61	a Méthoxyparatoluène azo $\beta$ naphthol disulfonate de so- dium. b <b>Cocchine B.</b> b <b>Cocchine R.</b>	Action du diazo de l'éther méthylique de l'amido para- crésol sur le sel R. La marque R est obte- nue avec l'éther éthylque.	 $C^{18} H^{14} N^2 S^2 O^8 Na^2$

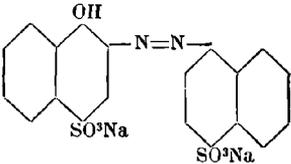
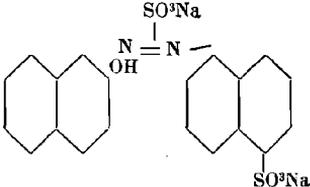
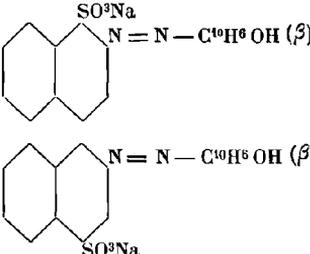
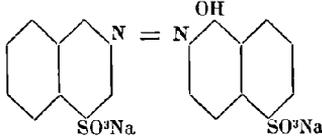
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRUNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 av. 1878. <i>Chem. Ind.</i> (1878), 1, 411.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution cerise. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge carmin, par dilution, rien. Alc. caust. : Précipité brun. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine donne un écarlate plus rouge que l'écarlate palatin. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démonté par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> tiède. Voir caractères de la solution aqueuse.</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. et BRUNING. <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 av. 1878. <i>Chem. Ind.</i> (1878), 1, 411.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution cerise. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine, par dilution, rien. Alc. caust. : Précipité brun. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine, nuance plus rouge que le précédent employé dans l'impression sur soie à cause de sa bonne solubilité. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démonté par l'eau bouillante (voir caractères, solutions aqueuses).</p>
<p>P. GRIESS 1878. BADISCHE. <i>D. R. P.</i>, 12451, 3 janvier 1879.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge foncé. H<sup>2</sup>O : Solution carmin. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution fuchsine, par dilution, rien. Alc. caust. : Solution brune,</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine, écarlate beaucoup plus bleu que le dérivé correspondant de la toluidine. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démonté par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions aqueuses).</p>
<p>C. DUISBERG. F. F. BAYER 1885.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge foncé, ou rouge grenat. H<sup>2</sup>O : Peu soluble à froid, solution trouble cerise, HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution carmin, par dilution, précipité brun. Alc. caust. : Précipité rouge brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine et pour soie. Donne une nuance écarlate un peu vineux. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, assez sensible aux acides et aux alcalis. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par l'eau bouillante. Voir caractères de la solution aqueuse.</p>
<p>BAUM. F. MEISTER L. ET BRUNING. <i>F. R. P.</i>, 7217, 3 décembre 1878. <i>Chem. Ind.</i> 1879, 2, 412.</p>	<p>Asp. : poudre grenat. H<sup>2</sup>O : peu soluble à froid, plus soluble à chaud, rouge cerise. HCl : rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution carmin, par dilution rien. Alc. caust. : précipité brun. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en bain acide en rouge cerise, a perdu de son importance depuis l'apparition des écarlates de crocéine. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière. Résiste bien aux acides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions aqueuses).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE.
62	a <i>Méthoxysulfobenzéazo β naphтол</i> . Sel de sodium. b <b>Ponceau 3 G.</b>	Action de l'orthoamidine sulfonée diazotée sur le β naphтол.	 $C^{17} N^2 S^1 O^4 Na$
63	a <i>Ethoxybenzene azo β naphтол disulfonate de sodium</i> . b <b>Cocchine G.</b> Rouge de phénétol. Ponceau 4 R.	Action du diazo de l'orthoamidophénétol sur le sel R.	 $C^{18} H^{14} N^2 S^2 O^8 Na^2$
64	a <i>α Naphтолène azo α naphтол disulfonate de sodium</i> . b <b>Rubine de Buffalo.</b>	Action de l'α naphtylamine diazotée sur l'α naphтол disulfonate de sodium de Schœllkopf.	 $C^{20} H^{12} N^2 S^2 O^7 Na^2$
65	a <i>α Naphталène azo β naphтол disulfonate de sodium</i> . b <b>Bordeaux B.</b> Bordeaux G. Claret Red. Cerasine. Rouge B.	Isomère du précédent obtenu avec le sel R.	 $C^{20} H^{12} N^2 S^2 O^7 Na^2$
66	a <i>α Naphталène azo β naphтол disulfonate de sodium</i> . b <b>Ponceau cristallisé.</b> Ponceau cristallisé G R.	Isomère du précédent obtenu avec le β naphтол γ disulfonique.	 $C^{20} H^{12} N^2 S^2 O^7 Na^2$

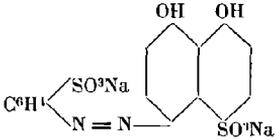
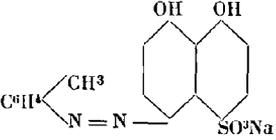
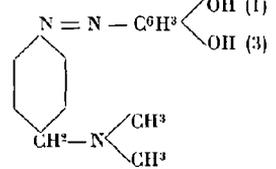
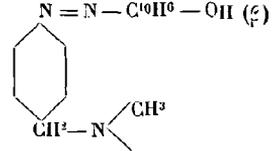
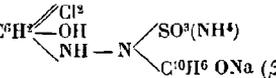
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
	<p><b>Asp.</b> : poudre rouge foncé.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : peu soluble par refroidissement, solution gélatineuse.  <b>HCl</b> précipité brun rouge.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution violet, rouge par dilution, précipité brun.  <b>Alc. caust.</b> : solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>  Colorant pour laine et pour soie moins rouge que l'azoéosine. Même solidité.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>  Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p><b>BAUM.</b>  <b>F. MEISTER ET L. BRUNING.</b>  <i>D.R.P.</i>, 7217, 3 décembre 1878.</p>	<p><b>Asp.</b> : poudre rouge brun.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : solution carmin.  <b>HCl</b> : rien.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution fuchsine, par dilution carmin.  <b>Alc. caust.</b> : solution orangée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>  Colorant pour laine et pour soie. Employé en impression sur soie.  <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>  Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p><b>MENSCHING.</b>  <b>THE SCHOELLKOPF</b>  <i>D.R.P.</i>, 40571, 23 décembre 1885.</p>	<p><b>Asp.</b> : poudre brun foncé.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : soluble en rouge fuchsine.  <b>HCl</b> : rien.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution bleu indigo, par dilution rouge fuchsine.  <b>Alc. caust.</b> : rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>  Colorant pour laine et pour soie donne des nuances analogues au rouge Bordeaux.  <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>  Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p><b>BAUM.</b>  <b>F. MEISTER ET L. BRUNING</b>  <i>D.R.P.</i>, 3229, 24 avril 1878,  <i>Brev. franç.</i>, 1468,  <i>Mon. scient.</i> 1883, 151.  " " " 1121.</p>	<p><b>Asp.</b> : poudre rouge brun.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : solution rouge vineux.  <b>HCl</b> : rien.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution bleu indigo, par dilution solution carmin.  <b>Alc. caust.</b> : solution brunâtre.  <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>. NaCl.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>  Colorant pour laine employé pour l'obtention des nuances modes et grenats. Unit assez difficilement.  <b>Solidité</b> : Résiste bien aux acides. Solidité moyenne à la lumière.  Employé pour la coloration artificielle des vins, se reconnaît en faisant bouillir le vin avec acétate mercurique et MgO (Beilier), ou oxyde jaune de mercure (Caze-neuve) : le vin filtré passe coloré en rouge; la liqueur traitée, par acétate de cuivre donne coloration jaune (Freshe).</p>
<p><b>J. MEISTER ET L. BRUNING.</b>  <i>D. R. P.</i>, 36491, 1<sup>er</sup> mars 1884.  <i>Chem. Ind.</i> 1886, IX, 280.</p>	<p><b>Asp.</b> : jolis cristaux bruns à reflets dorés.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : très soluble en rouge fuchsine.  <b>HCl</b> : rien.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution violette, par dilution cerise.  <b>Alc. caust.</b> : solution brune.</p>	<p>Employé sur laine : donne des nuances plus belles et unit mieux que son isomère le rouge Bordeaux. Même solidité.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>  Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
67	a $\alpha$ Sulfo $\alpha$ naphthalène azo $\beta$ naphtol. b <b>Rocceline.</b> Rouge solide A. Rouge I. Orcelline n° 4. Rubidine.	Diazo de l'acide naphthionique sur le $\beta$ naphtol.	 $C^{11}H^{13}N^2SO^4Na$
68	a $\alpha$ Sulfo $\alpha$ naphthalène azo $\beta$ naphtol. b <b>Brun de naphtylamine.</b>	Diazo de l'acide naphthionique sur l' $\alpha$ naphtol.	 $C^{20}H^{13}N^2SO^4Na$
69	a $\alpha$ Sulfo $\alpha$ naphthalène azo $\beta$ naphtol disulfonate de sodium b <b>Rouge solide D.</b> Azorubine 2 B. Amarante. Bordeaux S.	Action du diazo de l'acide naphthionique sur le sel R.	 $C^{20}H^{12}N^2S^2O^{10}Na^3$
70	a Nitro $\alpha$ sulfonaphthalène azo $\beta$ naphtol. b <b>Rouge solide B.</b>	Action du diazo de l'acide nitronaphthionique sur le $\beta$ naphtol.	 $C^{20}H^{12}N^3O^6Na$
71	a $\alpha$ Naphthalène azo $\beta$ naphtol disulfonate de sodium. b <b>Rouge Palatin.</b>	Action du diazo de l' $\alpha$ naphtylamine sur un disulfo $\beta$ naphtol particulier.	 $C^{20}H^{13}N^2S^2O^7Na^2$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>Z. ROUSSIN (1877), CARO, BADISCHE.  <i>D. R. P.</i>, 5411, 12 mars 1878  <i>Mon. scient.</i> 1879, 199.            Fabrication industrielle : 2<sup>e</sup> suppl., Wurtz, 1309.</p>	<p><b>Asp</b> : poudre cristalline brun rouge.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : solution brunâtre à froid, rouge à chaud, très peu soluble.  <b>HCl</b> : précipité brun rouge.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution violette, par dilution précipité brun rouge.  <b>Alc. caust.</b> : solution brun rouge par excès précipité.  <b>MgO</b> : à l'ébullition, précipité rouge vineux complet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>            Colorant employé en grande quantité pour la teinture de la soie en bain acide ou alcalin.            Sur laine il tire très rapidement et unit mal.  <b>Solidité</b> : Les teintures sur soie sont assez solides à la lumière.  <b>Caractérisation sur fibre</b>            Les teintures sur soie sont démontées par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>
<p>H. CARO (1878).            BADISCHE.  <i>D. R. P.</i>, 5411, 12 mars 1878</p>	<p><b>Asp.</b> : poudre brune.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : solution brune.  <b>HCl</b> : coloration cerise.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : solution violette, par dilution cerise.  <b>Alc. caust.</b> : solution brun rougeâtre.</p>	<p>Peu employé.</p>
<p>BAUM.            F. MEISTER L. et BRUNING.  <i>D. R. P.</i>, 4197, 1<sup>er</sup> septembre 1882.  <i>Mon. scient.</i>, 1883, 1122.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet rouge.  <b>HCl</b> : Rien.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violette, par dilution rouge violacé.  <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>            Colorant pour laine, unit mieux que la rocelline.  <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>            Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
		<p>Pas dans le commerce.</p>
<p>BADISCHE (1888).  <i>Schulz et Julius</i>, n° 66.  <i>Lehne</i>, n° 43.</p>	<p><b>Asp.</b> Poudre gris d'acier.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge violacé.  <b>HCl</b> : Précipité brun.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu indigo, par dilution précipité brun.  <b>Alc. caust.</b> : Solution orangée</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>            Bon colorant pour laine, donne des nuances rouge orseille très solides.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>            Démontée par le carbonate de soude brillant. (Voir caractères de solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE. b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
72	a $\alpha$ <i>Sulfonaphtalèneazo</i> $\alpha$ <i>naphтолmonosulfonat e de sodium.</i> b <b>Azorubine S.</b> Carmoisine. Rouge solide C. Azorubine acide. Rouge rubis A.	Action du diazo naphthionique sur l' $\alpha$ naphтолmonosulfonate de sodium. (1. 4.)	 $C^{20} H^{14} N^2 S^2 O^7 Na^2$
73	a $\alpha$ <i>Sulfonaphtalèneazo</i> $\beta$ <i>naphтол mono sulfonate de sodium.</i> b <b>Crocéine 3 BX.</b> b <b>Rouge solide E.</b>	Action du diazo de l'acide naphthionique sur le $\beta$ naphтолmonosulfonate de sodium (2. 8.)  <i>Isomère obtenu avec l'acide de Schaeffer.</i>	 $C^{20} H^{12} N^2 S^2 O^7 Na^2$
74	a $\alpha$ <i>Sulfo</i> $\beta$ <i>naphталène azo</i> $\beta$ <i>naphтол.</i> b <b>Ponceau pour soie.</b> Ponceau acide. Ponceau Durand.	Action du diazo de l'acide $\beta$ naphtylamine sulfonique sur le $\beta$ naphтол.  Par sulfonation la $\beta$ naphtylamine donne 2 isomères que l'on n'isole pas : le ponceau pour soie est donc un mélange.	 $(C^{20} H^{13} N^2 SO^4 Na)^2$
75	a <i>Sulfo</i> $\beta$ <i>naphталène azo</i> $\alpha$ <i>naphтоlsulfonate de sodium.</i> b <b>Pyrotine RR0.</b>  b <b>Ponceau brillant 4 R.</b> Nouvelle cocéine. Rouge de cochenille A.	Action du diazo de l'acide $\beta$ naphtylamine sulfonique (2. 5.) sur l' $\alpha$ naphтолmonosulfonate de sodium (1. 4.)  (Isomère du précédent).	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>O. N. WITT (1883), F. MANNHEIM. <i>D.R.P.</i> 26012, 27 fév. 1883.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution rouge fuchsine. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet bleu, par dilution carmin. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en nuances analogues à la fuchsine acide. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>F. F. BAYER, 1882. <i>D.R.P.</i> 20402, 30 mars 1882.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge vif. H<sup>2</sup>O : Solution ponceau. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet pâle, par dilution, solution ponceau. Alc. caust. : Solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine et soie, donne un rouge écarlate. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>L. DURAND-HUGUENIN.</p>	<p>Asp. : Poudre écarlate. H<sup>2</sup>O : Très peu soluble, la solution chaude cristallise par le refroidissement, étendue elle devient gélatineuse. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine, par dilution précipité brun rouge. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant très employé sur soie, pour l'obtention des ponceaux et des écarlates. <b>Solidité</b> : Couleur assez solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>DAHL et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i> 29084, 2 mars 1884 <i>Chem. Ind.</i> (1885), 8.</p>	<p>Asp. : Poudre brique. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Solution violacée. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine, par dilution rouge violacé. Alc. caust. : Solution orangée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine et soie, donne un rouge vineux. <b>Solidité</b> : Solidité moyenne à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par le carbonate de soude bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
76	a <i>Parosulfobenzèneazodioxynaphthalène monosulfonate de sodium.</i> b <b>Azofuchsine G.</b>	Action du diazo de l'acide sulfanilique sur la dioxynaphthaline monosulfonée S.	 $C^{16} H^{10} N^2 S^2 O^8 Na^2$
77	a <i>Toluèneazodioxynaphthalène monosulfonate de sodium.</i> b <b>Azofuchsine B.</b>	Action de l'orthotoluidine diazotée sur la dioxynaphthaline monosulfonée S.	 $C^{17} H^{13} N^2 SO^5 Na$
78	a <i>Diméthylamidobenzylazo meta-dioxybenzène.</i> b <b>Phosphine nouvelle G.</b> (Cassella).	Action de la diméthylamine sur le chlorure de benzyle paranitré, réduction du groupe nitro, diazotation de la base engendrée et copulation avec la résorcine.	 $C^{15} H^{17} N^3 O^2$
79	a <i>Diméthylamidobenzylazo β naphтол.</i> b <b>Orangé au Tannin R.</b> (Cassella).	Action du diazo de la base précédente sur le β naphтол.	 $C^{19} H^{19} N^3 O$
80	a <i>Dichloroamidophénolthydrazo β naphтол sulfonate d'ammoniaque.</i> b <b>Azarine S.</b>	Action du bisulfite d'ammoniaque sur le produit résultant de la copulation du diazodichlorophénol avec le β naphтол de sodium.	 $C^{10} H^{14} N^3 O^2 Cl^2 Na$

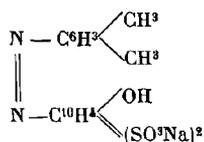
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ
<p>F. F. BAYER. <i>D.P.A.F.</i> 4 décembre 1890 <i>Monit. Scient.</i> (1891), 444.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Facilement soluble en rouge fuchsine. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet bleu ; par dilution, rouge fuchsine. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> S'emploie en grande quantité pour la teinture de la laine comme substitut de l'orseille et de la fuchsine acide dont elle donne à peu près la nuance, unit très bien en bain acide. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et aux acides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par l'eau bouillante. Voir caractères de la solut. aqueuse.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.P.A.F.</i> 4 décembre 1890 <i>Monit. Scient.</i> (1891), 444.</p>	<p>Asp. : Poudre brun noir. H<sup>2</sup>O : Très soluble en rouge fuchsine. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette ; par dilution rouge. Alc. caust. : Précipité incomplet rouge brun. Solution rouge vineux.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne des nuances plus bleues que la marque G, mêmes propriétés.</p>
<p>L. CASSELLA et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i> 70678, 18 av. 1893. <i>Brev. franç.</i>, 223968. » <i>angl.</i>, 22372. (93). » <i>amér.</i>, 515100. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 261 (<i>Brevets</i>).</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution jaune. HCl : Fonce la solution. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brune, par dilution jaune Alc. caust. : Rien. Tannin : Précipité jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant basique, se fixe sur coton mordancé au tannin, donne des nuances plus vives et plus solides que la phosphine, ne vire pas aux acides. Employé pour la teinture du cuir. <b>Caractérisation sur fibre</b> Démontée par l'acide acétique bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>L. CASSELLA et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i> 70678, 18 av. 1893. <i>Brev. franç.</i>, 223968. » <i>angl.</i>, 22372. » <i>amér.</i>, 515100. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 261. (<i>Brevets</i>).</p>	<p>Asp. : Pâte brune H<sup>2</sup>O : Solution orangée. HCl : Solution rouge orangé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun rouge ; par dilution orangée. Alc. caust. : Rien. Tannin : Précipité orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Employé pour l'impression du coton comme orangé basique. <b>Solidité</b> : Assez solide au lavage et aux alcalis faibles. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par l'acide acétique bouillant. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>A. SPIEGEL. F. MEISTER L. et BRUNING. <i>D. R. P.</i> 29067, 16 décembre 1883. <i>Mon. scient.</i> (1884), 840. » » (1884), 1128.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune cristalline. H<sup>2</sup>O : Légèrement soluble en jaune orangé. HC : Précipité rouge orangé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution carmin, par dilution précipité rouge brun. Alc. caust. : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Employé dans l'impression du coton avec acétate d'alumine : sur tissus stannatés : rouge cramoisi très vif, sur mordant de fer : olive. Les nuances peuvent être ramontées avec les couleurs basiques. <b>Solidité</b> : Assez solide au savonnage, moins à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre décolorée par SnCl<sup>2</sup>, différence avec alizarine.</p>

## DÉRIVÉS OXYAZOÏQUES

TYPE DE PRÉPARATION :

Xylène azo  $\beta$  oxynaphtalène disulfonate de sodium

Ponceau 2 R



Littérature : Voyez Tableaux : N° 53.

S'obtient par l'action du *dérivé diazoïque de la xylidine commerciale* (mélange d'amidométa et paraxylène symétrique) sur le sel R (*disulfonate de naphtolate de sodium*). On emploie les réactifs suivants :

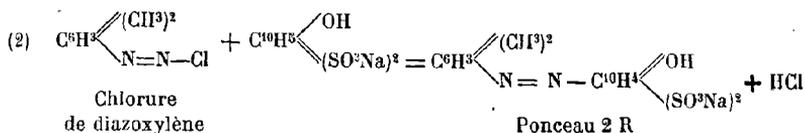
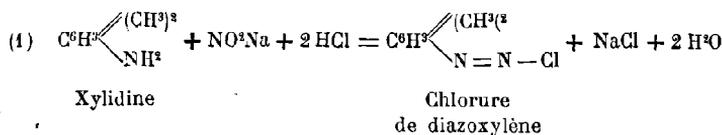
<i>Xylidine commerciale</i> . . . . .	10 gr.
<i>Acide chlorhydrique commercial.</i>	25 <sup>cc</sup>
<i>Eau.</i> . . . . .	200 <sup>cc</sup>
<i>Nitrite de soude.</i> . . . . .	6 gr. 5 diss. dans 20 <sup>cc</sup> d'eau.
<i>Sel R</i> . . . . .	40 gr. dissous dans
<i>Eau.</i> . . . . .	500 <sup>cc</sup>

La *xylidine*, placée dans un vase à précipiter de 1500<sup>cc</sup>, sera dissoute dans l'*acide chlorhydrique concentré*, puis on y ajoutera l'eau et on refroidira le *chlorhydrate* ainsi formé, aux environs de 0°, par addition directe de glace dans le mélange. On ajoutera alors la solution concentrée et refroidie de *nitrite de sodium*.

Le *chlorure de diazoxylène* formé, maintenu vers 0°, sera ajouté à la solution filtrée et refroidie de sel R, additionnée de 10 gr. de *carbonate de soude* (soude Solvay), pour que la liqueur finale ait une réaction franchement alcaline.

La matière colorante se formera et se précipitera aussitôt sous forme d'une bouillie cristalline, rouge ponceau, qu'on recueillera sur un filtre en calicot, lavera à l'eau glacée, essorera sur une brique en plâtre, puis séchera à l'étuve vers 50-60°.

Equations de la réaction :



Caractères. — Voyez Tableaux : N° 53.

c). — MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES  
TEIGNANT LES MORDANTS MÉTALLIQUES

**Généralités.** — Un certain nombre de matières colorantes azoïques possèdent la propriété de teindre les fibres *mordancées aux oxydes métalliques*, c'est pourquoi nous avons réuni dans un tableau spécial les *colorants azoïques dits pour mordants*.

Cette propriété est due à l'introduction dans la molécule de certains groupements dans des positions déterminées.

**Groupements conférant la propriété de teindre les mordants.** — C'est ainsi que le groupement *carboxylique* communique cette propriété aux matières colorantes *oxyazoïques*, toutes les fois que dans le *phénol* copulé, il occupe la position *ortho* par rapport à l'*oxydrile*.

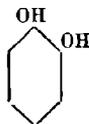
L. de Kostanecki et J.-D. Zibell (1) ont montré que l'*acide salicylique* communique cette propriété aux couleurs *azoïques* dans la molécule desquelles il entre, tandis que son isomère l'*acide métaoxybenzoïque* ne donne que des colorants dénués de cette propriété; quant à l'*acide paraoxybenzoïque*, les composés *diazoïques*, en réagissant sur lui, le décomposent et donnent des *oxyazoïques* simples avec élimination d'*acide carbonique*. C'est ce qui a lieu également avec l'*acide β oxyphthoïque* qui en réagissant sur le *diazo* de l'*acide sulfanilique* donne l'*Orangé 2* avec élimination d'*acide carbonique*.

(1) Ber. XXIV, 1695.

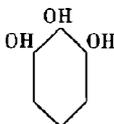
L'acide salicylique entre donc très souvent dans la constitution des azoïques auxquels on veut donner la propriété de teindre les mordants ; on emploie également dans cet ordre d'idées l'acide crésotinique et les acides amidosalicyliques (1).

La présence du groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  en *méta* par rapport à la chaîne azoïque dans l'amine diazotée semble agir dans le même sens.

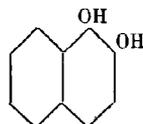
Exemple : le Jaune MG de Poirrier, obtenu en faisant réagir le diazo de l'acide métamidobenzoïque sur la diphénylamine. Les diazoïques copulés aux orthodiphénols donnent également des colorants pour mordants. On peut employer dans ce but la pyrocatéchine, le pyrogallol, la naphthohydroquinone (dioxynaphtaline 1.2) (2).



Pyrocatéchine



Pyrogallol



Dioxynaphtaline

La dioxynaphtaline (1.8) d'Erdmann (3) et ses dérivés sulfonés, particulièrement l'acide chromatopique dérivé de la naphtosultone de Koch, se comportent comme les orthodiphénols, et leurs azoïques donnent sur les divers mordants des nuances différentes ; ils possèdent de plus la propriété d'être oxydés par les chromates et d'engendrer sur laine des nuances noires très solides.

L'un de nous a montré (4) que les simples orthodiphénols du benzène et du naphthalène possédaient la propriété de teindre les mordants de fer.

L'acide dioxynaphtoïque sulfoné (acide nigrotinique) donne des matières colorantes azoïques teignant les fibres mordancées au chrome en gris ou en noir (5).

Certains sulfoconjugués des naphtols copulés avec les sulfo naphtyla-

(1) CASSELLA. — D. P. A. G., 41646, 6 décembre 1892, *Mon. scient.* 1893, 43.

(2) O. N. WITT. — D. R. P., 49979, 4 janvier 1889, *Mon. scient.* 1889, 1464.

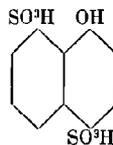
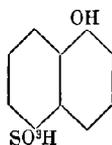
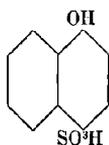
» D. R. P., 49872, 4 août 1889, » 1465.

(3) BADISCHE. — D. R. P., 9567, 29 avril 1889, *Mon. scient.* 1889, 1476.

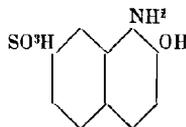
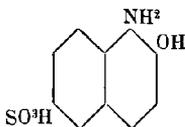
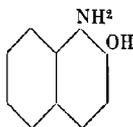
(4) P. SISLEY. — Sur le pouvoir tinctorial des phénols pour les mordants ferriques, *Bull. Soc. chim.*, 1895, XIII, 740.

(5) SOC. IND. CHIM., Bâle, D. P. A. G., 7422, 24 février 1893.

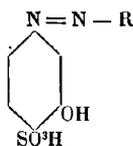
mines diazotées donnent également des couleurs pour mordants. Ce sont : les acides de Neville et Winther, de Clève et de Schoellkopf (1).



La position *ortho* donne en général aux couleurs azoïques une grande tendance à teindre les mordants. C'est ainsi que les *orthoamidonaphtols* eux-mêmes diazotés et copulés à des amines ou des phénols donnent des couleurs pour mordants (2) :



Il en est de même des azoïques de l'*amidophénol sulfoné* (1-3-4) d'Éhler (3)



dans lesquels la propriété de teindre les mordants est sans doute donnée par la position *ortho* des groupes OH et SO<sup>3</sup>H.

**Emploi des azoïques pour mordants.** — Les azoïques pour mordants sont surtout employés sur laine, pour obtenir des nuances solides au foulon. On peut, soit mordancer au préalable la laine, soit teindre, puis fixer la nuance par un passage dans un bain bouillant de bichromate, dans le cas des colorants ne craignant pas l'oxydation qui en résulte, soit dans un bain de fluorure de chrome pour les colorants ne résistant pas à l'action oxydante du bichromate.

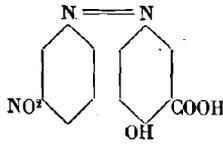
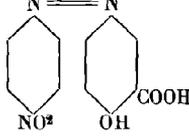
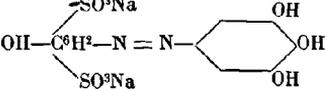
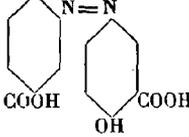
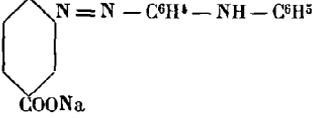
On les emploie encore en impression, associés aux couleurs d'alizarine, de là les noms de Jaune d'alizarine, de Rouge d'antracène, etc., etc., donnés à certains azoïques pour mordants.

(1) SOC. IND. CHIM., Bâle, D. P. A. G., 5364, 10 octobre 1892, *Mon. scient.* 1893, 541.

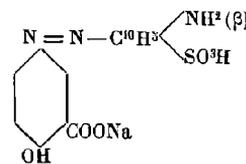
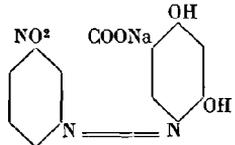
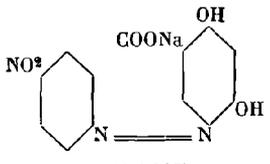
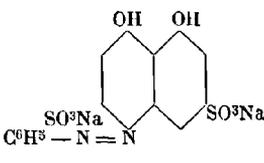
» » » 7526, » » 1893, 44.

(2) A. G. FÜR ANILIN. — Brevet français, 231628, 19 juillet 1893, *Mon. scient.* 591.

(3) K. ÉHLER. — D. R. P., 71230, 21 mars 1893, *Mon. scient.*, 1894, 591.

SOUVERAIN	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
81	a <i>Acide métanitrobenzène azo orthoxybenzoïque.</i> b <b>Jaune d'alizarine JJ.</b> "      " <b>GG W.</b>	Action de la métanitraniline diazotée sur le salicylate de sodium. Mise en liberté de l'acide colorant par les acides.	 $C^{13} H^9 N^3 O^5$
82	a <i>Acide paranitrobenzène azo orthoxybenzoïque.</i> b <b>Jaune d'alizarine R.</b>	Isomère obtenu avec la paranitraniline; l'orthonitraniline donne également un jaune analogue.	 $C^{13} H^9 N^3 O^5$
83	a <i>Acide pyrogallolazophénol disulfonique.</i> b <b>Brun au chrome RR.</b> (Geigy) b <b>Azochromine</b> (Geigy)	Action du diazo du paramidophénol disulfoné sur le pyrogallol.  Produit non sulfoné.	 $C^{12} H^{10} N^2 S^2 O^{10}$
84	a <i>Acide benzoïque azosalicylique.</i> b <b>Jaune diamant G.</b> b <b>Jaune diamant R.</b>	Action du diazo de l'acide métamido benzoïque sur l'acide salicylique.  Isomère obtenu avec l'acide orthoamido benzoïque.	 $C^{14} H^{11} N^2 O^5$
85	a <i>Phénylamidoazobenzène métacarbonate de sodium.</i> b <b>Jaune M G</b> (Poirrier). Jaune résistant au savon.	Action du diazo de l'acide métamidobenzoïque sur la diphenylamine.	 $C^{19} H^{14} N^3 O^2 Na$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>R. NIETZKI. D. R. P., 44170, 16 novembre 1887. Mon. scient. 1888, 660. Brev. N. 1748, 24 février 1888. Mon. scient. 1888, 1473.</p>	<p>Asp. : pâte jaune sale. H<sup>2</sup>O : très peu soluble. HCl : rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution orangée, par dilution précipité jaune clair. Alc. caust. : solution jaune intense.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres mordancées à l'alumine en jaune pur, au chrome en jaune verdâtre, au fer en brun jaunâtre. <b>Solidité</b> : Les nuances chromées résistent au savon bouillant, celles mordancées à l'alumine sont moins solides. Bonne solidité à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> Par ébullition avec Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> à 10 %, la fibre lâche, orangé; la solution traitée par un acide devient jaune clair, la fibre traitée par NO<sup>2</sup>H concentré devient rouge vif. Cendres : chrome ou alumine.</p>
<p>R. MELDOLA. Jahresb. 1887, 1058.</p>	<p>Asp. : pâte jaune brunâtre. H<sup>2</sup>O : insoluble. HCl : rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution orangée, par dilution précipité jaunâtre. Alc. caust. : solution jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres mordancées à l'alumine en jaune orangé, au chrome en jaune brun, au fer en brun rougeâtre. Employé comme le précédent dans l'impression du coton et la teinture de la laine. <b>Solidité</b> : Même solidité aux alcalis, un peu moins solide à la lumière.</p>
<p>J. R. GEIGY. Brev. franç. 230937, du 17 juin 1893. D. R. P. 84376. Brev. angl. 11902. Mon. scient. 1891, 591.</p>	<p>Asp. : poudre brun foncé H<sup>2</sup>O : solution jaune brun. HCl : précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution jaune brun, par dilution précipité brun. Alc. caust. : solution rouge brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres mordancées au chrome en brun. <b>Solidité</b> : Nuances solides au foulon sur laine, assez solides à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Cendres Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. (Voir caractères analytiques).</p>
<p>F. F. BAYER. D. R. P. 53271, 16 mars 1891. Mon. scient. 1891, 889.</p>	<p>Asp. : pâte jaune sale. H<sup>2</sup>O : peu soluble, en jaune. HCl : précipité gélatineux jaune sale. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution jaune orangé, par dilution précipité jaune sale. Alc. caust. : solution jaune brun. La marque R est une poudre brune peu soluble.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé dans l'impression associé aux mordants de chrome, ainsi que pour la teinture de la laine comme substitut du bois jaune (nuances jaune brun). <b>Solidité</b> : Nuances très solides à la lumière, au foulon et aux acides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Cendres Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. (Voir caractères analytiques).</p>
<p>ROSENSTIEHL. S. A. M. C. S<sup>2</sup>-DENIS. Brev. S. n° 2280, 3 juin 1884. D. R. P. 29991, 25 mars 1884. Mon. scient. 1884, 865.</p>	<p>Asp. : pâte brune. H<sup>2</sup>O : peu soluble en jaune. HCl : précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution jaune brun, par dilution précipité brunâtre. Alc. caust. : solution jaune orangé puis précipité jaune rougeâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé dans l'impression associé aux mordants de chrome. <b>Solidité</b> : Résiste bien au savonnage, assez solide à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> à 10 0/0; par HCl, précipité brun.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
86	a <i>Sulfonaphtalène azosali- cylate de sodium.</i> b <b>Jaune foulon</b> (Dahl).	Action du diazo de la $\beta$ naphthylamine sur l'acide salicylique.	 $C^{17} H^{12} N^2 O^6 Na$
87	a <i>Métanitrobenzène azo <math>\beta</math> résorcylique.</i> <i>Sel de soude.</i> b <b>Jaune d'alizarine de Prague GG.</b>	Action du diazo de la métanitriline sur l'acide $\beta$ résorcylique.	 $C^{13} H^8 N^2 O^4 Na$
88	a <i>Paranitrobenzène azo <math>\beta</math> résorcylique.</i> <i>Sel de soude.</i> b <b>Jaune d'alizarine de Prague R.</b>	Action du diazo de la paranitriline sur l'acide $\beta$ résorcylique.	 $C^{13} H^8 N^2 O^4 Na$
89	a <i>Benzène azo pèridioxy- naphthalène disulfonate de sodium.</i> b <b>Chrômotrope 2 R.</b> b <b>Chrômotrope 2 B.</b> b <b>Chrômotrope 6 B.</b> b <b>Chrômotrope 8 B.</b> b <b>Chrômotrope 10 B.</b>	Action du chlorure de diazobenzène sur la pèridioxy naphthali- ne disulfonée (acide chromotrope). p. toluidine. } $\beta$ naphthyla- } Acide mine. } chro- Acide naph- } motro- tionique. } pique. $\alpha$ naphthyla- } mine. }	 $C^{16} H^{10} N^2 S^2 O^8 Na^2$
90	a <i>Benzène azo morin.</i> b <b>Jaune pour laine.</b> Patent fustine.	Action du chlorure de diazobenzène sur l'extrait de bois jaune.	Constitution inconnue

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>DAHL ET EHRLMAN. <i>Mon. scient.</i> 1894, 581.</p>	<p>Asp. : poudre brun jaune. H<sup>2</sup>O : solution jaune. HCl : précipité jaune brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : solution rouge orangé, par dilution précipité brun. Alc. caust. : solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine non mordancée en jaune, la laine chromée en jaune rougeâtre. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et au foulon. <b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : Fibre brune. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>KINZLBERGER ET C<sup>ie</sup>. <i>D. R. P.</i> 81501, (29 octo- bre 1894). <i>Monit. scient.</i> (1895), 263. " " " 613.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune orangé. H<sup>2</sup>O : Solution jaune, cristallise par refroidissement. HCl : Précipité jaune flocon- neux. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune, par di- lution précipité jaune. Alc. caust. : Solution jaune orangé</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine chromée en nuances plus rougeâtres que le jaune d'ali- zarine GG <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et au foulon. <b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : Rien. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>KINZLBERGER ET C<sup>ie</sup>. <i>D. R. P.</i> 81501. 29 octo- bre 1894. <i>Monit. scient.</i> (1895), 263. " " " 613.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution jaune orangé. HCl : Précipité orangé flocon- neux. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune brun, par dilution précipité orangé Alc. caust. : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne des nuances plus rouges que la marque GG. <b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : Fibre violette rougeâtre. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>KOCH. <i>D.R.P.</i> 56058, 19 juin 1890. <i>Monit. scient.</i> (1890), 1295. F. MEISTER L. ET BRÜNING. <i>Oesterr. Wollen u Leinen</i> <i>Ind.</i> (1893), 13, 1247.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Très soluble en rouge bor- deaux. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette, par di- lution corise. Alc. caust. : Solution brunite. La solution bouillie avec quel- ques gouttes de bichromate donne un précipité violet noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teignent la laine non mordancée en bain acide, la nuance varie du rouge orseille au violet, la laine traînée à chaud par un bain de bi- chromate vire au noir foncé, la nuance ainsi obtenue est solide aux acides et au foulon. Peu d'affinité pour la soie. <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre chromatée résiste à HCl 1/2, NaOH et eau bouillante.</p>
<p>Ch. S. BEDFORD. <i>D.R.P.</i> 47274, 2 mai 1888. <i>Schulz et Julius</i>, n° 32.</p>	<p>Asp. : Pâte jaune brun. H<sup>2</sup>O : Très peu soluble. Alc. : Solution jaune brun. HCl : Précipité orangé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune brun, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution jaune brun foncé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine mordancée au chrome en nuances jaune brun très nour- ries. <b>Solidité</b> : Résiste bien à la lumière et au foulon. <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre lache jaune à l'alcool bouillant.</p>



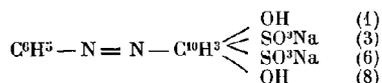
COULEURS AMIDO OU OXYAZOÏQUES TEIGNANT  
LES MORDANTS MÉTALLIQUES

---

TYPE DE PRÉPARATION :

**Benzèneazo périodioxymphtalène disulfonate de sodium**

*Chromotrope dérivé du diazobenzène :*



Littérature : *Voyez Tableaux : N° 89.*

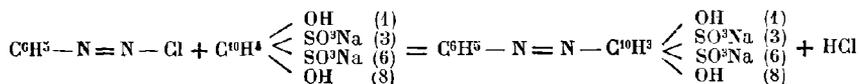
**Préparation.** — S'obtient par l'action du *chlorure de diazobenzène* sur le *chromotropate de sodium* (périodioxymphtalène disulfonate de sodium).

On emploie les réactifs suivants :

<i>Aniline.</i> . . . . .	4 gr
<i>Nitrite de soude.</i> . . . . .	5 gr. 25
<i>Chromotropate de sodium</i> . . . . .	20 gr.
<i>Eau.</i> . . . . .	50 <sup>cc</sup>
<i>Acide chlorhydrique</i> . . . . .	10 <sup>cc</sup>

*L'aniline, l'eau et l'acide chlorhydrique* étant placés dans un *vas*e à précipiter de 1 litre, on diazotera comme dans les opérations précédentes, puis la solution du *diazoïque* sera ajoutée au *chromotropate de sodium*. La matière colorante précipitée par le sel sera essorée, séchée sur brique, puis à l'étuve vers 50/60°.

*Equation de la réaction :*



**Caractères.** — *Voyez Tableaux : n° 89.*

La solution aqueuse de la couleur est modifiée par ébullition avec les sels métalliques oxydants :

*Avec le bichromate de potassium* la couleur vire au *bleu foncé* ;  
 » *l'acétate d'alumine* » » » au *violet* ;  
 » *le perchlorure de fer* » » » au *violet* ;

*Pour vérifier cette propriété sur laine*, on fera une solution de chromotrope à 1 pour mille. La solution filtrée sera additionnée de 1 pour cent de bisulfate de soude, puis placée dans une capsule chauffée au bain-marie bouillant.

On y plongera un écheveau de 1 gramme de laine que l'on teindra à la façon habituelle.

La teinture terminée, on rincera l'écheveau à grande eau, puis on le divisera en trois portions.

*La première* sera conservée intacte, sa couleur sera *rouge grenat*.

*La deuxième* sera maintenue pendant un quart d'heure à l'ébullition dans une solution de 0 gr. 03 de *bichromate de potassium* dans 100<sup>cc</sup> d'eau (3 pour cent du poids de la laine). Sa couleur virera d'abord au *vert foncé*, puis au *noir*,

*La troisième* sera bouillie pendant un quart d'heure dans une solution à 1 pour cent d'alun. La couleur virera au *violet foncé*.

#### d). — MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES CORPS AZOÏQUES

---

**Division.** — Ces couleurs renferment plusieurs fois le groupe chromophore — N=N — dans leur molécule. Elle peuvent être subdivisées en deux classes :

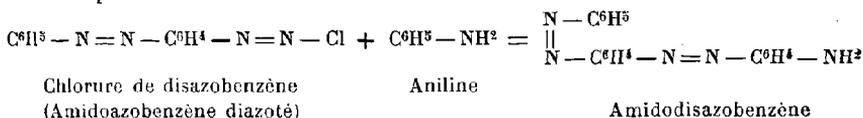
1° *Les matières colorantes polyazoïques provenant de la réaction des amines ou des phénols sur les corps amidoazoïques diazotés ;*

2° *Les couleurs polyazoïques obtenues avec les monamines diazotées réagissant sur les corps amido ou oxyazoïques.*

Dans la première classe, le corps amidoazoïque est donc utilisé comme une amine que l'on diazote, dans la deuxième le dérivé oxy ou amidoazoïque est considéré comme une amine ou un phénol que l'on couple à un composé diazoïque.

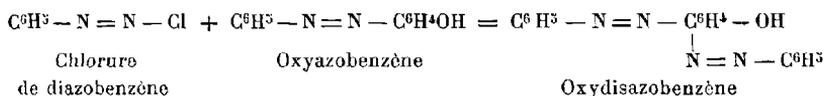
Les matières colorantes appartenant à la première subdivision renferment les groupes chromophores azoïques substitués dans un même noyau et les auxochromes dans un autre.

*Exemple :*



Les couleurs qui se rattachent à la deuxième subdivision renferment les groupes chromophores azoïques et les auxochromes amidés ou hydroxylés substitués dans le même noyau aromatique.

*Exemple :*

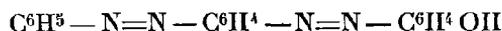


### 1° Couleurs polyazoïques dérivées des corps amidoazoïques diazotés

**Mode d'obtention.** — Nous avons vu, en étudiant les colorants amidoazoïques, que certains d'entre eux possédaient la propriété de se laisser diazoter à la façon des amines elles-mêmes, pour donner naissance à des composés *azo-diazoïques* capables de réagir sur les phénols et les amines en engendrant de nouveaux colorants renfermant deux fois le groupement azoïque.

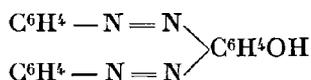
Nous rappellerons que cette propriété n'appartient qu'aux couleurs *paramidoazoïques* (voir diazotation des colorants amidoazoïques).

**Historique.** — Le premier colorant de cette famille fut découvert par Caro et Schraub en 1877 (1) en faisant réagir le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzène sur le phénol :



1) CARO et SCHRAUB. — *Ber.*, X, novembre 1877, 2230. *Naturforscherversammlung*, 1877.

Ce corps, isomère du *phénolbisazobenzène* de Griess



ne reçut pas d'application.

C'est à MM. Léo Vignon et Boas Boasson de Lyon que revient l'honneur d'avoir les premiers fabriqué les colorants bisazoïques de l'amidoazobenzène et de l'amidoazonaphtalène. (Pli cacheté déposé au conseil des prud'hommes de Lyon le 22 août 1878) (1). Cette même année, ces fabricants de couleurs mettaient dans le commerce un colorant dérivé de l'amidoazobenzène : le *Ponceau 2 R*. L'*écarlate de Biebrich* ne fut mis dans le commerce par la maison Kalle et C<sup>e</sup> qu'en février 1879 et le brevet fut demandé en novembre de la même année.

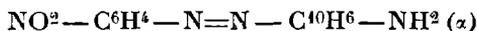
**Pouvoir colorant.** — Ces couleurs ont très rapidement acquis une grande importance, car la présence de deux chaînes azoïques leur donne un pouvoir colorant considérable, de plus leur mode de formation permettant d'obtenir des colorants à poids moléculaire très élevé, on a pu préparer une série de composés, bleus et noirs, des plus intéressants.

Tout ce qui a été dit à propos des couleurs monoazoïques amidées ou phénoliques peut être appliqué aux colorants bisazoïques dérivés des corps amidoazoïques.

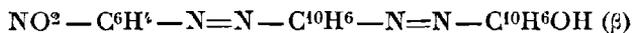
**Diazotation.** — La diazotation d'un colorant bisazoparaamidé donnera un composé bisazodiazoïque capable d'engendrer avec les phénols ou les amines un colorant trisazoïque.

*Exemple :*

Le *paranitrodiazobenzène* donne avec l' $\alpha$  naphtylamine le composé :



dont le dérivé diazoïque se combine au  $\beta$  naphtol et donne



(1) *Bull. Soc. Chim.*, XXXV, 626.

Par réduction du groupement nitré et traitement par l'acide nitreux, on obtient un corps bisazodiazoïque qui se combine au  $\beta$  naphтол et donne le colorant trisazoïque (1) :



On peut concevoir ainsi une série de couleurs de plus en plus compliquées renfermant trois, quatre et un plus grand nombre encore de groupements azoïques.

Dans la pratique, la limite est assez vite atteinte et l'on ne peut ajouter à l'infini de nouveaux chaînons à une chaîne de cette nature.

**Action de la chaleur.** — Les composés azodiazoïques sont décomposables par l'eau bouillante comme les diazoïques simples. On obtient ainsi des colorants monoazoïques dans lesquels le groupement  $\text{NH}^2$  de la couleur primitive se trouve transformé en OH. Cette réaction a reçu des applications. C'est ainsi que l'on transforme les azoïques de l'*amidonaphтол (1-8) disulfonique (3-6)* en colorants dérivés de l'*acide chromotrope (2)*.



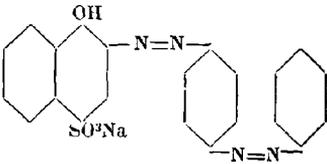
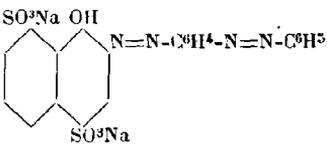
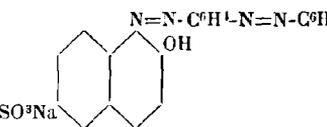
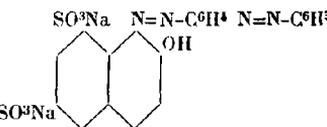
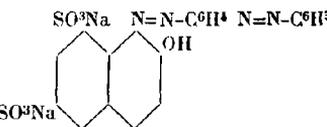
**Action de l'acide sulfurique concentré.** — Les couleurs bisazoïques donnent des colorations particulières avec l'acide sulfurique concentré suivant la position qu'occupe le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$ .

Les dérivés sulfoniques qui ne renferment de groupements sulfonés que dans les noyaux benzéniques, donnent la réaction des colorants non sulfonés : ils se dissolvent en vert ou bleu verdâtre dans l'acide sulfurique concentré.

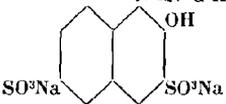
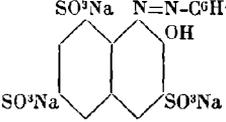
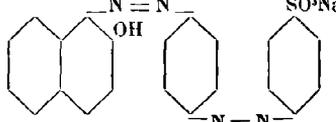
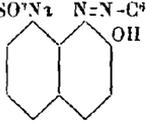
Toutes les matières colorantes qui sont sulfonées dans les noyaux benzéniques et naphталiques se dissolvent en bleu. Si l'on chauffe, par exemple, la solution sulfurique verte du *benzène azobenzène azo  $\beta$  naphтол*, elle se colore peu à peu en bleu. Le sulfoconjugué ainsi obtenu est identique à la matière colorante résultant de l'action du *diazoazobenzèmonosulfonique* sur le  $\beta$  *naphтол  $\beta$  monosulfonique*.

(1) MELDOLA. — *Journ. of chem. Soc.*, novembre 1883, mars 1884.

(2) L. CASSELLA et C<sup>o</sup>. — *D.R.P.*, 70345, 18 août 1891. *Monit. Scient.* (1893), 228.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE. b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
91	a Benzène azo benzène azo <i>α</i> naphтол monosulfonate de sodium. b Rouge pour drap G. (Bayer). Azococcine 7 B.	Action de l'amidoazo- benzène diazoté sur l' <i>α</i> naphтол mono- sulfonate de sodium NW.	 $C^{22} H^{15} N^4 SO^4 Na$
92	a Benzène azo benzène azo <i>α</i> naphтол disulfonate de sodium. b Crocéine B.	Action de l'amidoazo- benzène diazoté sur l' <i>α</i> naphтол disulfo- nate de sodium de Schuëllkopf.	 $C^{22} H^{14} N^4 S^2 O^7 Na^2$
93	a Benzène azo benzène azo <i>β</i> naphтол monosulfonate de sodium. b Ponceau 2 R. (Léo Vignon).	Action de l'amidoazo- benzène diazoté sur le <i>β</i> naphтол mono- sulfonate de sodium S.	 $C^{22} H^{15} N^4 SO^4 Na$
94	b Soudan III.	Produit non sulfoné employé pour la- ques et vernis.	 $C^{22} H^{14} N^4 S^2 O^7 Na^2$
95	a Benzène azo benzène azo <i>β</i> naphтол disulfonate de so- dium G. b Ecarlate pour coton R Crocéine brillante M. Ponceau S.	Action de l'amidoazo- benzène diazoté sur le <i>β</i> naphтол disulfo- nate de sodium, sel G.	 $C^{22} H^{14} N^4 S^2 O^7 Na^2$

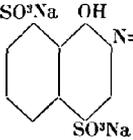
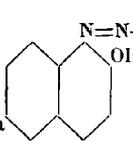
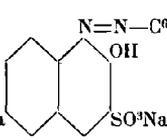
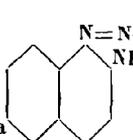
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>O. N. WITT FARB. CHEM. MANNHEIM D. R. P. 26012, 27 février 1883. Monit. Scient. (1883), 563.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Peu soluble en rouge vineux. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu rougeâtre, par dilution précipité brun rouge. Alc. caust. : Précipité violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en bain acide en nuances rouges légèrement brunâtres. <b>Solidité</b> : Les nuances obtenues sur laine chromée résistent bien au foulon et à l'eau bouillante. <b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : fibre brun violacé. HCl à 1/2 : fibre brun rouge.</p>
<p>MENSCHING THE SCHOELLKOPF D. R. P. 40571, 23 déc. 1883. Monit. Scient. (1886), 980.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Peu soluble, en rouge cerise. HCl : Précipité violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette, par dilution précipité violacé. Alc. caust. : Solution rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en bain acide : nuances un peu plus brunâtres que Roccelline. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, résiste bien au lavage, moins bien au foulon. <b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : fibre noir violacé. HCl à 1/2 : fibre rouge vineux.</p>
<p>L. VIGNON et B. BOASSON Pli cacheté, 22 août 1878. Bull. Soc. chim. 35, 626. Ber., 13 (1880), 1060.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution rouge cerise. HCl : Précipité brun incomplet. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité brun plus solution cerise. Alc. caust. : Précipité violet.</p>	<p>Plus dans le commerce.</p>
<p>F. MEISTER L. et BRÜNING. D. R. P. 36491, 1<sup>er</sup> mars 1884 Monit. Scient. (1885), 1263 L. CASSELLA et C<sup>ie</sup>. Brev. amér. 314939 (1885). Schulz et Julius (1891), n° 109.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brunâtre. H<sup>2</sup>O : Solution rouge cerise. HC : Précipité brun rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rouge, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en bain acide, donne un ponceau brillant. Le coton se teint sur bain d'alun. Employé pour la teinture du papier. <b>Solidité</b> : Les teintures sur laine sont très solides à la lumière presque autant que cochenille, résistent assez bien au savonnage, pas au soufre. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante. (V. caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
96	a Benzène azo benzène azo $\beta$ naphtholdisulfonate de sodium R. b <b>Ponceau 2 S extra.</b>	Isomère du précédent obtenu avec le sel R.	$\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^5$  $\text{C}^{22}\text{H}^{13}\text{N}^4\text{S}^2\text{O}^7\text{Na}^2$
97	a Benzène azo benzène azo $\beta$ naphthotrisulfonate de sodium. b <b>Ponceau 5 R.</b> Erythrine X.	Action de l'amidoazo benzène diazoté sur le $\beta$ naphthol trisulfonate de sodium.	$\text{SO}^3\text{Na} \quad \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^5$  $\text{C}^{22}\text{H}^{13}\text{N}^4\text{S}^3\text{O}^{10}\text{Na}^3$
98	a Parasulfobenzène azobenzène azo $\beta$ naphthol (sel de sodium). b <b>Ecarlate double brillant</b> (Kalle). Ecarlate solide.	Action du diazo de l'acide amidoazobenzène monosulfonique sur le $\beta$ naphthol en solution alcaline.	 $\text{C}^{22}\text{H}^{15}\text{N}^4\text{SO}^4\text{Na}$
99	a Parasulfobenzène azobenzène azo $\beta$ naphthol monosulfonate de sodium. b <b>Ecarlate de crocène 3 B</b> (Bayer). Ponceau 4 R B. Crocène.	Action du diazo de l'acide amidoazobenzène monosulfonique sur le $\beta$ naphthol monosulfonate de sodium B. <i>Les marques B et 2 B sont des mélanges avec de l'orange.</i>	$\text{SO}^3\text{Na} \quad \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^3\text{Na}$  $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{N}^4\text{S}^2\text{O}^7\text{Na}$

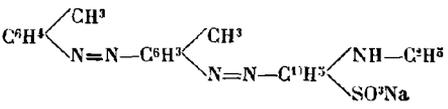
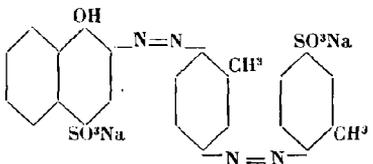
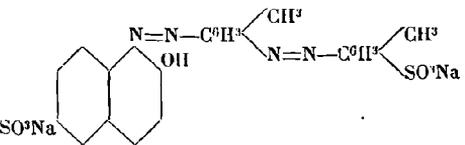
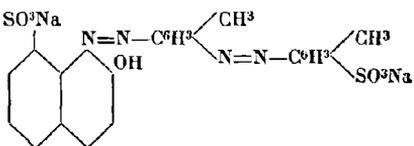
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>R. KRENEGER. <i>D.R.P.</i> 16482, 14 nov. 1879 <i>Monit. Scient.</i> (1882), 983.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge fuchsine. HCl : Précipité violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette, par dilution précipité violacé. Alc. caust. : Solution violet rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur laine et soie un ponceau très bleuté analogue à l'azorubine, unit très bien. Employé pour la teinture des feutres. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante (Voir caractères des solutions).</p>
<p>F. MEISTER L. et BÄHNIG. <i>D.R.P.</i> 22038, 26 mai 1882. <i>Mon. scient.</i> (1883), 148.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge carmin. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rouge, par dilution précipité brun rouge. Alc. caust. : Solution brun rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en rouge bleuté. <b>Solidité</b> : Moins solide à la lumière que l'Écarlate pour coton R, résiste bien aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante. Na OH : Fibre violet noir.</p>
<p>R. NIETZKI <i>Ber.</i> (1880), 13, 980, 1838.</p> <p>R. KRUGENER <i>D.R.P.</i> 16482 14 nov. 1879 <i>Monit. Scient.</i> (1882), 983.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brique. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vif. HCl : Solution ponceau. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution bleue puis rouge. Alc. caust. : Précipité brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur laine une nuance plus vive que la Roccelline. <b>Solidité</b> : Résiste bien à la lumière et au savonnage faible.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH fibre violet noir. Fibre démontée par l'acétate d'ammoniaque bouillant.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i> 18027, 18 mars 1881 <i>Monit. Scient.</i> (1882), 974.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brique. H<sup>2</sup>O : Solution rouge carmin. HCl : Précipité brun verdâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu indigo, par dilution, précipité brun sale. Alc. caust. : Solution violet rougeâtre sale.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant très employé pour l'impression de la laine, la teinture de la pièce soie et de la pâte à papier. <b>Solidité</b> : Résiste très bien à la lumière, aux acides et au savonnage faible.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH fibre noire. Fibre démontée par l'eau bouillante.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE.
100	<p>a <i>Sulfobenzène azo sulfobenzène azo β naphтол (sel de sodium).</i></p> <p>b <b>Ecarlate de Bieberich B.</b> Rouge nouveau L. Ponceau B. Ecarlate vieil impérial. Ponceau 3 R. Ponceau solide B.</p>	<p>Action du diazo de l'amidoazobenzène disulfoné sur le β naphтол en solution alcaline</p> <p><i>Les marques R et 2 R sont des mélanges avec l'orange 2.</i></p>	<p style="text-align: center;"><math>C^{22} H^{13} N^4 S^2 O^7 Na^2</math></p>
101	<p>a <i>Sulfobenzène azo sulfobenzène azo β naphтол disulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Ponceau S extra.</b> Ponceau solide 2 B</p>	<p>Action du diazo de l'amidoazobenzène disulfoné sur le sel R.</p> <p><i>On vend quelquefois sous ce nom un mélange de ponceau de Hœsch et de fuchsine S.</i></p>	<p style="text-align: center;"><math>C^{22} H^{12} N^4 S^4 O^{13} Na^4</math></p>
102	<p>a <i>Sulfobenzène azo sulfobenzène azo paratolyl β amidonaphthalène.</i></p> <p>b <b>Noir pour laine.</b></p>	<p>Action du diazo de l'amidoazobenzène disulfoné sur la paratolyl β naphtylamine.</p>	<p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{21} N^2 S^2 O^6 Na^2</math></p>
103	<p>a <i>Toluène azo toluène azo α naphтол monosulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rouge pour drap B</b> (Bayer).</p>	<p>Action du diazo de l'amido azo toluène sur l'α naphтол monosulfonate de sodium NW.</p>	<p style="text-align: center;"><math>C^{24} H^{19} N^4 S O^4 Na</math></p>

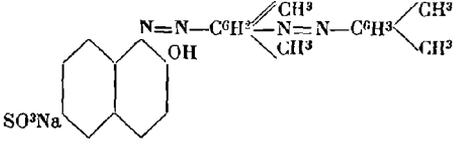
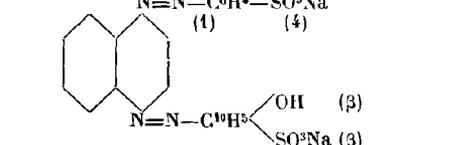
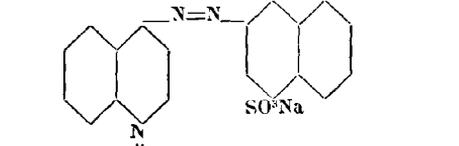
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>R. KRUGENER <i>D.R.P.</i> 16482, 14 nov. 1879. <i>Monit. Scient.</i> (1882), 983.</p> <p>R. NIETZKI <i>Ber.</i> (1880), 13, 980, 1838.</p> <p>W. V. MILLER <i>Ber.</i> (1880), 13, 542, 803.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brique. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Gelée orangée. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution vert bleu, par dilution bleue, puis précipité rouge brun. Alc. caust. : Précipité brun violacé gélatineux.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur laine et soie une nuance moins belle que l'Écarlate de crocène. Substitut de cochenille. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et au frottement.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH fibre grenat. Fibre démontée par l'eau bouillante.</p>
<p>R. NIETZKI. <i>Ber.</i> (1880), 13, 980, 1838.</p> <p>W. V. MILLER. <i>Ber.</i> (1880), 13, 542, 803.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge fuchsine. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution solution rouge orangé. Alc. caust. : Précipité incomplet violet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur laine et soie un beau rouge violacé, unit très bien, employé pour la teinture des tissus épais. <b>Solidité</b> : Très bonne solidité à la lumière résiste bien aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante.</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE. <i>DRP</i> 38.425.31 mars 1886 <i>Monit. Scient.</i> (1886) 1240.</p>	<p>Asp. : Poudre noire. H<sup>2</sup>O : Solution violet noir. HCl : Précipité violet rougeâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité brun (par ébullition, la matière colorante est décomposée). Alc. caust. : Solution violet rougeâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en bain légèrement acidulé en noir. <b>Sol. dité</b> : Assez solide à la lumière, peu aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> La fibre bouillie avec H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> à 100/0 devient brune, la nuance ne revient pas au lavage. NaOH : rien. SnCl<sup>2</sup> : à l'ébullition la fibre devient couleur chair.</p>
<p>R. KRUGENER. <i>D.R.P.</i> 16482, 14 nov. 1879. <i>Monit. Scient.</i> (1882), 983.</p>	<p>Asp. : Poudre brun foncé. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vineux. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu rougeâtre, par dilution précipité rouge brun. Alc. caust. : Précipité brun violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en rouge violacé, par traitement au fluorure de chrome les nuances deviennent très solides au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Cendres : quelquefois Cr<sup>2</sup> O<sup>3</sup>. SnCl<sup>2</sup> : fibre décolorée à l'ébullition. NaOH : fibre violet rouge</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
104	a <i>Toluène azo toluène azo α naphtholdisulfonate de sodium.</i> b <b>Crocéine 3 B.</b>	Action du diazo de l'amido azo-toluène sur l'α naphthol disulfonate de sodium de Schœllkopf.	 $\text{C}^{24} \text{H}^{18} \text{N}^4 \text{S}^2 \text{O}^7 \text{Na}^3$
105	a <i>Toluène azo toluène azo β naphtholmonosulfonate de sodium.</i> b <b>Rouge pour drap G (Ehler).</b> Rouge pour drap extra (Bayer).	Action du diazo de l'amido azo-toluène sur le β naphtholmonosulfonate de sodium S.	 $\text{C}^{24} \text{H}^{19} \text{N}^4 \text{SO}^3 \text{Na}$
106	a <i>Toluène azo toluène azo β naphtholmonosulfonate de sodium.</i> b <b>Rouge pour drap B (Ehler).</b>	Action du diazo de l'amido azo-toluène sur le sel R.	 $\text{C}^{24} \text{H}^{18} \text{N}^4 \text{S}^2 \text{O}^7 \text{Na}^3$
107	a <i>Toluène azo toluène azo β naphthylamine-2-monosulfonate de sodium 6.</i> b <b>Rouge pour drap 3 G extra (Bayer).</b>	Action du diazo de l'amido azo-toluène sur la β naphthylamine sulfonée de Brocner.	 $\text{C}^{24} \text{H}^{20} \text{N}^3 \text{SO}^3 \text{Na}$

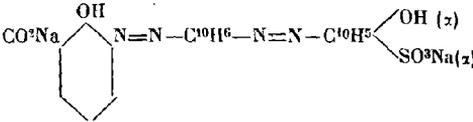
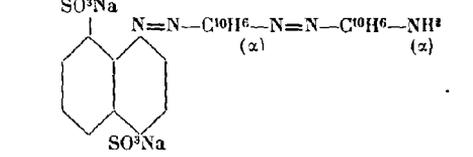
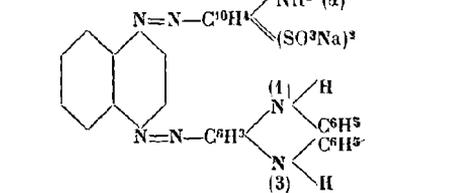
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>MENSCHING. THE SCHOELLKOPF. <i>D.R.P.</i> 40571, 23 déc. 1885. <i>Monit. scient.</i> (1886), 980.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution carmin. HCl : Précipité violet. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution solution rouge fuchsine. Alc. caust. : Solution rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en nuances plus bleues que Crocéine B. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, vire aux alcalis au rouge bordeaux. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Fibre violet noir. Fibre lâche violet rouge au carbonate de soude chaud.</p>
<p>R. KRUGENER. <i>D.R.P.</i> 16482, 14 nov. 1879. <i>Monit. scient.</i> (1882), 983. F. F. BAYER. <i>Brev. angl.</i>, 5003 (1879). <i>Schulz et Julius</i> (1891), n° 113.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brique. H<sup>2</sup>O : Peu soluble en rouge brun. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution, précipité rouge brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur laine une nuance plus jaune que la marque B; s'emploie également sur mordant de chrome. <b>Solidité</b> : Bonne solidité au foulon, résiste assez bien à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Fibre corinthe, lâche bleu rougeâtre. Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. SnCl<sup>2</sup> : Fibre décolorée à l'ébullition.</p>
<p>R. KRUGENER. <i>D.R.P.</i> 16482, 14 nov. 1879. <i>Monit. scient.</i> (1882), 983. F. F. BAYER. <i>Brev. angl.</i>, 5003 (1879). <i>Schulz et Julius</i>, (1891), n° 114.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution rouge cerise. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution indigo, par dilution, précipité rouge brun. Alc. caust. : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Nuances un peu plus rouges que la marque B de Bayer, même mode d'emploi. Même solidité. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Fibre noir violacé. Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. SnCl<sup>2</sup> : Fibre très facilement décolorée à l'ébullition.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i> 20060, 21 mars 1882. <i>Monit. scient.</i> (1882), 970.</p>	<p>Asp. : Poudre brun violacé. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vineux à chaud, peu soluble à froid. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu indigo, par dilution précipité rouge brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine : même mode d'emploi que G, nuance plus jaune. <b>Solidité</b> : Les nuances chromées résistent assez bien au foulon, mais sont moins solides à la lumière que les autres marques. <b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : Rien. Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. SnCl<sup>2</sup> : Fibre décolorée à l'ébullition.</p>

NUM. ROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
108	a <i>Toluène azo toluène azo éthyl β naphtylamine δ monosulfonate de sodium.</i> b <b>Rouge pour drap 3 B extra</b> (Bayer).	Action du diazo de l'amidoazotoluène sur l'éthyl β naphtylamine δ monosulfonée.	 $C^{26} H^{24} N^5 S O^3 Na$
109	a <i>Sulfotoluène azo toluène azo α naphtolmonosulfonate de sodium.</i> b <b>Orseilline 2 B.</b>	Action du diazo de l'amidoazotoluène monosulfonique sur l'α naphtolmonosulfonate de sodium NW.	 $C^{24} H^{18} N^4 S^2 O^7 Na^2$
110	a <i>Sulfotoluène azotoluène azo β naphtolmonosulfonate de sodium S.</i> b <b>Bordeaux G.</b>	Action du diazo de l'amidoazotoluène monosulfonique sur le β naphtolmonosulfonate de sodium S.	 $C^{24} H^{18} N^4 S^2 O^7 Na^2$
111	a <i>Sulfotoluène azotoluène azo β naphtolmonosulfonate de sodium B.</i> b <b>Ecarlate de crocène 7 B</b> (Bayer). Crocène. Ponceau 6 R B.	Action du diazo de l'amidoazotoluène sur le β naphtolmonosulfonate de sodium de Bayer.	 $C^{24} H^{18} N^4 S^2 O^7 Na^3$

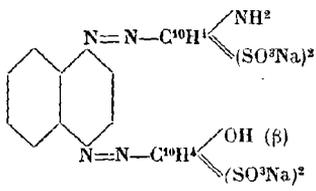
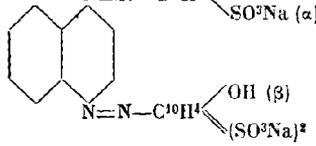
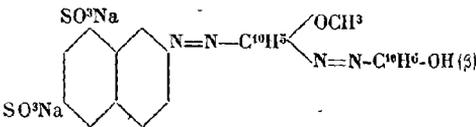
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBBE. SOLIDITÉ
<p>F. F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 39925, 15 av. 1886. <i>Monit. scient.</i> (1887), 31.</p>	<p>Asp. : Poudre brun violacé. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vineux à chaud, peu soluble à froid. HCl : Précipité rouge violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu noir verdâtre, par dilution précipité rouge violacé. Alc. caust. : Précipité rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne une nuance plus bleue que le colorant précédent. Même solidité.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : Fibre violet sale. Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. SnCl<sup>2</sup> : Difficilement décolorée à chaud.</p>
<p>FAAB. CHEM. MANNHEIM. <i>D.R.P.</i>, 26012, 27 fév. 1883. <i>Mon. scient.</i> (1883), 363.</p>	<p>Asp. : Poudre brun violacé. H<sup>2</sup>O : Solution rouge fuchsine. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution rouge fuchsine. Alc. caust. : Solution rouge brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en bain acide en rouge orseille. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, vire aux alcalis énergiques au violet noir.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> NaOH : Fibre violet noir. Fibre démontée par l'acétate d'ammoniaque bouillant.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>Brev. angl.</i> 5003 (1879). <i>Schulz et Julius</i>, n° 126.</p> <p>R. KRUGENER. <i>D.R.P.</i>, 16482, 14 nov. 1879 <i>Mon. scient.</i>, 1882, 983.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brique. H<sup>2</sup>O : Solution rouge. HCl : Précipité rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution indigo, par dilution précipité rouge. Alc. caust. : Solution violet rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en nuances analogues à la Roccelline. <b>Solidité</b> : Plus solide à la lumière que cette dernière, assez solide aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 13027, 18 mars 1881 <i>Monit. scient.</i> (1883), 920.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge cerise. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu indigo, par dilution violet rouge, puis précipité brun. Alc. caust. : Précipité rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en nuances plus bleues que la marque 3 B, unit bien. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et aux acides, résiste à un savonnage faible.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
112	a <i>Xylène azo xylène azo β naphtholmonosulfonate de sodium.</i> b <b>Bordeaux BX.</b> (Bayer).	Action du diazo de l'amido azo-xylène sur le β naphtholmonosulfonate de sodium de Schœffer.	 $C^{26} H^{22} N^4 S^2 O^7 Na^2$
113	b <b>Bordeaux NBX.</b> (Bayer).	Isomère obtenu avec l'amidoazo-xylènedisulfonique sur le β naphthol.	 $C^{26} H^{16} N^4 S^2 O^7 Na^2$
114	b <b>Rouge orseille A.</b>	Isomère obtenu avec l'amidoazo-xylène et le sel R	
115	a <i>Parasulfobenzène azo naphthalène azo β naphthol β monosulfonate de sodium.</i> b <b>Violet solide rougeâtre.</b>	Action du diazo-sulfanilique sur l'α naphthylamine, rediazotation et copulation avec le β naphtholmonosulfonate de sodium de Schœffer.	 $C^{26} H^{16} N^4 S^2 O^7 Na^2$
116	b <b>Violet solide bleuâtre.</b>	Homologue supérieur obt. avec la paratoluidine sulfonée.	$C^{27} H^{18} N^4 S^2 O^7 Na^2$
117	a <i>Disulfobenzène azo naphthalène azo phényl α amidonaphthalène.</i> b <b>Noir jais R.</b>	Action du diazo de l'amidodisulfobenzène sur l'α naphthylamine, rediazotation et copulation avec la phényl α naphthylamine.	 $C^{32} H^{21} N^3 S^2 O^6 Na^2$
118	a <i>Parasulfobenzène azo naphthalène azo dioxyl-1-8 naphthalène 4 sulfonate de sodium.</i> b <b>Noir victoria B.</b>	Action du diazo-sulfanilique sur l'α naphthylamine, rediazotation et copulation avec la dioxynaphthalinesulfonée 1.8.4.	$C^{26} H^{16} N^4 S^2 O^8 Na^2$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>F. F. BAYER. <i>Brev. ang.</i>, 5003 (1879). <i>Schulz et Julius</i> (1891), n° 127.</p> <p>R. KRUGENER. <i>D.R.P.</i>, 46482, 14 nov. 1879. <i>Monit. scient.</i>, (1882), 983.</p> <p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 46804, 9 nov. 1887. <i>Friedlaender II</i>, 362.</p> <p>F. MEISTER L. et BRÜNING. <i>D.R.P.</i>, 46482, 1<sup>re</sup> sept. 1882 <i>Monit. scient.</i>, (1883), 451.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge vineux. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution brun rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en nuances rouge orseille. S'emploie en impression sur laine, à cause de sa bonne solubilité. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, très solide aux acides, assez solide aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge. <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Rien. Fibre démontée par l'acétate d'ammoniaque bouillant.</p>
<p>F. F. BAYER (1882). <i>Schulz et Julius</i> (1891), n° 128.</p> <p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 40977, 14 av. 1886. <i>Monit. scient.</i> (1887), 1114.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris bronzé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet rouge. <b>HCl</b> : Précipité violet rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, noire par dilution, précipité violet. <b>Alc. caust.</b> : Précipité incomplet brun, solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine unissant assez bien, s'emploie quelquefois avec les mordants de chrome, donne un prune rabattu. <b>Solidité</b> : Les nuances chromées sont assez solides au foulon, moins à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>NaOH</b> : Fibre bleu noir violacé. <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Rien. Fibre démontée par le carbonate de soude bouillant.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 48924, 6 oct. 1888. <i>Monit. scient.</i> (1889), 604.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noire, <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir bleu à froid, noir violacé à chaud. <b>HCl</b> : Précipité noir verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution indigo, par dilution, précipité noir verdâtre. <b>Alc. caust.</b> : Précipité violet noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine et articles laine et soie, donne un noir charbon, craint les sels de cuivre. <b>Solidité</b> : Assez solide à l'eau, à la lumière et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>NaOH</b> : Rien. <b>SnCl<sup>2</sup></b> : A chaud, fibre devient couleur chair. Lâche noir violacé à l'acide acétique bouillant.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 61707, 7 oct. 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 773.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir violacé. <b>HCl</b> : Précipité noir violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu noir, par dilution précipité violet noir. <b>Alc. caust.</b> : Solution plus bleue.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Colorant pour laine, donne un noir à reflets rouges. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière et à l'eau, très solide aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par le carbonate de soude chaud.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
119	a <i>Sel de sodium de l'acide salicylique azonaphtalène azo <math>\alpha</math> naphtolmonosulfonique N. W.</i> b <b>Noir diamant.</b> (Bayer).	Action du diazo de l'acide amido salicylique sur l' $\alpha$ naphtylamine, rediazotation et copulation av. l' $\alpha$ naphtolmonosulfonate de sodium N. W.	 $C^{27} H^{16} N^4 S O^7 Na^2$
120	a $\alpha$ <i>Disulfonaphtalène azo naphthalène azo <math>\alpha</math> naphtylamine. Sel de sodium.</i> b <b>Noir Naphtylamine D</b> (Cassella).	Action de l' $\alpha$ disulfonaphtylamine diazotée sur l' $\alpha$ naphtylamine, rediazotation et copulation avec une nouv. molécule d' $\alpha$ naphtylamine.  <i>La marque 4B est un mélange avec du noir naphtol 12 B.</i>	 $C^{30} H^{19} N^5 S^2 O^6 Na^2$
121	a $\alpha$ <i>Disulfonaphtalène azo naphthalène azo diphenyl métaphénylène-diamine.</i> b <b>Noir Anthracite B</b> (Cassella).	Action de la disulfonaphtylamine diazotée, sur l' $\alpha$ naphtylamine, rediazotation et copulation avec la diphenylmétaphénylène diamine obtenue par condensation de l'aniline avec la résorcine.	 $C^{38} H^{27} N^7 S^2 O^6 Na^2$
122	b <b>Noir nouveau. Noir phénylène.</b> (Poirrier).	Isomère obtenu avec la disulfonaphtylamine dérivée de l'acide naphthionique.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>F. F. BAYER. D.R.P. 51304, 28 mai 1889. Mon. scient. (1891), 842.</p>	<p>Asp. : Poudre noire. H<sup>2</sup>O : Solution violet noir. H<sup>2</sup>C : Précipité corinthe. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution myrthe, par dilution précipité noir. Alc. caust. : Solution bleu noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en bain acide, en noir rougeâtre, un traitement au bichromate donne un noir plus franc. <b>Solidité</b> : Les nuances chromâtées sont d'une grande résistance au foulon, aux acides et à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Rien. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre jaune sale. HCl à 1/2 : Rien. Résiste à l'eau bouillante.</p>
<p>L. CASSELLA. D.R.P., 50907, 13 décembre 1888. Monit. scient. (1891), 842.</p>	<p>Asp. : Poudre noir violacé. H<sup>2</sup>O : Solution noir rougeâtre plus rouge à chaud qu'à froid. HCl : Précipité violet noir rougeâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution noir bleu, par dilution, précipité violet noir. Alc. caust. : Solution plus brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en noir rougeâtre, la <i>marque 4 B</i> donne un noir très beau. Employé en impression. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, ne résiste pas au foulon, très solide aux acides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Rien. HCl à 1/2 : Rien. Fibre lâche noir violacé à l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions.)</p>
<p>L. CASSELLA. D.R.P., 50907, 13 décembre 1888. Monit. scient. (1891), 842.</p> <p>S. A. MAT. COI. SAINT-DENIS D.R.P., 52616, 26 novembre 1889. Monit. scient. (1890), 867.</p>	<p>Asp. : Poudre noir violacé. H<sup>2</sup>O : Solution violet noir. HCl : Précipité noir bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution noir verdâtre par dilution précipité noir bleu. Alc. caust. : Précipité noir violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Employé pour la teinture des tissus laine et soie. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière quoique moins que Noir naphtylamine. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Rien. HCl à 1/2 : Rien. Fibre démontée par l'acétate d'ammoniaque bouillant.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
123	a $\gamma$ Disulfonaphtalène azo naphthalène azo $\beta$ naphtholdisulfonate de sodium. b <b>Noir naphtol B.</b> (Cassella).	Action de la $\gamma$ disulfo $\beta$ naphtylamine diazotée, sur l' $\alpha$ naphtylamine, rediazotation et copulation avec le sel R.	 $C^{20} H^{17} N^3 S^4 O^{13} Na^4$
124	b <b>Noir naphtol 3 B.</b>	Isomère obtenu avec l' $\alpha$ disulfonaphtylamine B	
125	b <b>Noir naphtol 6 B.</b>	Isomère obtenu avec la disulfo $\alpha$ naphtylamine de Dahl.	
126	a $\alpha$ Sulfo naphthalène azo naphthalène azo $\beta$ naphtholdisulfonate de sodium. b <b>Noir bleu B.</b> (Badische). Noir azoïque.	Action du diazo de la $\beta$ naphtylamine sulfonée 2.8 mélangée d'un peu de disulfo, sur l' $\alpha$ naphtylamine, rediazotation et copulation avec le sel R.	 $C^{20} H^{18} N^3 S^3 O^{10} Na^3$
127	a Disulfonaphtalène $\beta$ azo méthoxy naphthalène azo $\beta$ naphtol. (Sel de sodium). b <b>Bleu diamine 6 G.</b> (Cassella).	Action du diazo de l'acide $\beta$ naphtylamine $\gamma$ disulfonique sur le 4.2 amidonaphtoléther, rediazotation et copulation avec le $\beta$ naphtol.	 $C^{21} H^{20} N^4 S O^8 Na^2$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 390293, juil. 1885. <i>Monit. scient.</i> (1886), 1111 • • (1891), 841.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir bleu. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution noir verdâtre, par dilution solution noir bleu. <b>Alc. caust.</b> : Précipité noir bleu.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Ces trois colorants teignent la laine et la soie en bain acide en noir violeté. Ils se laissent ronger au zinc et à l'étain. <b>Solidité</b> : Plus solides à la lumière que noir naphthylamine, moins au lavage, ne résistent pas au savon- nage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>NaOH</b> : Lâche noir violacé. Fibre facilement démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions.)</p>
<p>BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 20760, 17 nov. 1881</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Précipité bleu noir. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité bleu noir. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu noir incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur laine un bleu noir vio- lacé. Même solidité que Noir naptol. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre facilement démontée par l'eau bouillante. (Voir caractères des solutions).</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.P.A.</i>, 2944, 31 mai 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 331.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu noir. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu noir violacé à chaud, bleu vert à froid. <b>HCl</b> : Précipité noir violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu noir, par dilution précipité noir violacé. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain de phos- phate de soude en bleu verdâtre. <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>NaOH</b> : Fibre gris bleu. Fibre lâche bleu violacé à l'eau bouillante, avec CuSO<sup>4</sup> fibre gris violacé.</p>

Enfin, les colorants obtenus en faisant réagir le diazoazobenzène non sulfoné sur les naphthols sulfonés se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en violet.

**Propriétés tinctoriales.** — Les couleurs polyazoïques ont reçu de nombreuses applications à la teinture de la laine et de la soie pour lesquelles elles constituent d'excellents colorants. Les procédés d'application sont les mêmes que ceux des colorants monoazoïques.

Dans cette classe on trouve des écarlates et des rouges d'un bel éclat et d'une solidité remarquable à la lumière, lorsqu'ils sont appliqués sur laine. Tels sont la *Crocéine brillante*, l'*Ecarlate de crocéine*, le *Ponceau S*.

La bonne solubilité d'un grand nombre de ces couleurs leur a fait trouver un emploi avantageux dans l'impression sur soie et sur laine.

La teinture du coton a consommé pendant quelque temps certains rouges que l'on fixait au moyen des sels d'alumine, mais les teintures ainsi obtenues n'offraient pas de solidité et ont été détrônées par l'apparition des couleurs substantives dérivées des diamines.

La plus grande consommation de ces couleurs est donnée par la teinture en noir de la laine, avec les noirs azoïques dérivés des naphtylaminés, qui n'ont pas tardé à faire une concurrence sérieuse au campêche, la résistance au frottement, aux acides et à la lumière étant bien supérieure : *Noirs naphthols*, *Noir jais*, *Noir diamant*, etc.

**Couleurs pour mordants.** — Tout ce que nous avons dit au sujet des colorants monoazoïques tirant sur mordant est applicable aux couleurs polyazoïques ; certaines d'entre elles renfermant des groupements  $\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$  telles que le *Noir diamant* par exemple, acquièrent une grande solidité au foulonnage, par un mordantage aux sels de chrome.

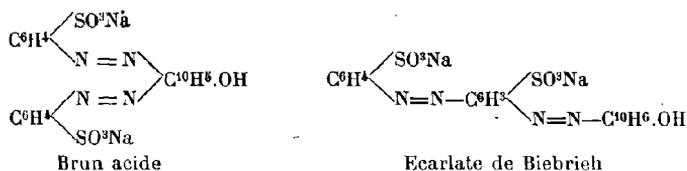
La teinture de la pâte à papier utilise un assez grand nombre de couleurs de ce groupe : *Noir naphthol*, *Ecarlate pour coton*, *Crocéine*, etc

## 2° Couleurs polyazoïques dérivées des monamines diazotées

**Mode d'obtention.** — Ces matières colorantes renferment deux chaînes azoïques liées au noyau renfermant des groupements phénoliques ou amidés.

Elles s'obtiennent par réaction des sels diazoïques sur les matières colorantes monoazoïques dont les positions ortho ou para par rapport à OH ou NH<sup>2</sup> sont libres. La soudure se fait alors avec le noyau amine ou phénol.

Par exemple, en faisant réagir une molécule d'acide sulfanilique diazoté sur l'Orangé I, on obtient le Brun acide (I), isomère de l'Ecarlate de Biebrich obtenu avec le diazozobenzène disulfonique et le β naphthol.



**Cas d'azoïques symétriques.** — Dans le cas d'azoïques symétriques comme le Brun acide, on peut faire réagir directement deux molécules de diazosulfanilique sur l'α naphthol en solution alcaline.

Suivant Kostanecki, la résorcine donnerait deux isomères bisazoïques avec le chlorure de diazobenzène suivant les conditions où se ferait la copulation. En liqueur très alcaline, on obtient principalement le composé I, le composé II se formerait en présence d'acétate de soude.

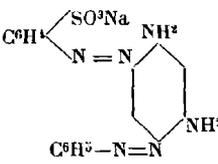
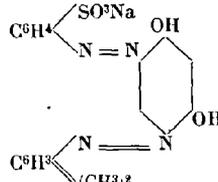
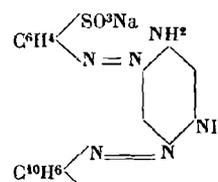


**Fixation de deux chaînes azoïques.** — Le phénol, l'orcine, la métaphénylène diamine, et la métatoluyène diamine, certains amidonaphthols peuvent de là même manière fixer deux chaînes azoïques, celles-ci se fixent toujours en position méta. Mais jusqu'à présent on n'a pas pu préparer de colorants renfermant trois fois la fonction azoïque fixée au même noyau.

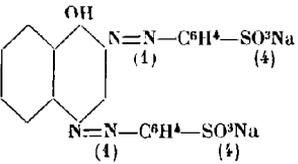
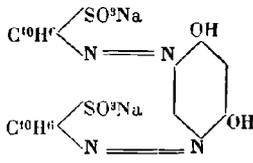
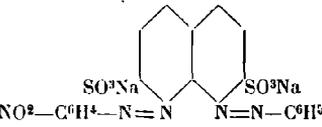
D'autre part, certains phénols ne peuvent donner que des colorants monoazoïques, tel est le cas du paracrésol (Nœlting).

**Propriétés tinctoriales.** — Ces couleurs bisazoïques constituent principalement de bons colorants pour laine et pour soie. Ils offrent des nuances moins pures que les colorants monoazoïques diazotés. Certains d'entre eux ont, cependant reçu quelques applications à la teinture et à l'impression de la laine.

1) NÖLTING et GRANDMOUGIN. — Bull. Soc. chim. Paris, V (1891), 873.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
128	a Benzène azo diamidobenzène parasulfonate de sodium. b Brun acide G.	Action du chlorure de diazobenzène sur le colorant obtenu en faisant réagir une molécule de diazosulfanilique sur une molécule de métaphénylène diamine.	 $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{N} = \text{N} \end{cases} \begin{array}{c} \text{NH}^2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{NH}^2 \end{array}$ $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{N}^6\text{S O}^3\text{Na}$
129	a, Xylène azoparasulfobenzène azoresorcine (sel de sodium). b Brun de Résorcine.	Action du chlorure de diazoxylène sur la Chrysoïne.	 $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{N} = \text{N} \end{cases} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{C}^9\text{H}^3 \begin{cases} \text{N} = \text{N} \\ \text{CH}^3 \end{cases}^2$ $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{N}^4\text{SO}^3\text{Na}$
130	a $\alpha$ Sulfonaphthalène azobenzène azométadiamidobenzène. b Brun acide 3 B.	Action du diazo de l'acidenaphtionique sur une molécule de Chrysoïdine.	 $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{N} = \text{N} \end{cases} \begin{array}{c} \text{NH}^2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{NH}^2 \end{array}$ $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{cases} \text{N} = \text{N} \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{cases}$ $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{N}^6\text{SO}^3\text{Na}$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>A. G. FÜR ANILINE. D.R.P., 22744, 8 nov. 1882. Monit. scient. (1883), 145.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution brune. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun rouge, par dilution rien. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en bain acide, en brun jaunâtre. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, assez solide aux alcalis. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'acide acétique. NaOH : Fibre brun rouge.</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE D.R.P., 9 août 1881. Monit. Scient. (1882), 391.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution jaune brun. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun rouge, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en nuances plus rouges que le précédent (couleur d'impression). <b>Solidité</b> : Plus solide à la lumière que le précédent. <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante (Voir caractères des solutions).</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE D.R.P., 22744, 8 nov. 1882. Monit. scient. (1883), 145.</p>	<p>Asp. : Poudre brun foncé. H<sup>2</sup>O : Solution brun violacé. HCl : Précipité rouge violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rougeâtre, par dilution précipité rouge violacé. Alc. caust. : Solution rouge corinthe.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en brun foncé. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, vire facilement aux acides. <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'acide acétique bouillant.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
131	<p>a <i>Parasulfobenzène azo α naphтол azo parasulfobenzène (sel de sodium).</i></p> <p>b <b>Brun acide.</b> b Brun solide G.</p>	Action du diazosulfanilique sur l'Orange I.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{22} H^{14} N^4 S^2 O^7 Na^2</math></p>
132	<p>a <i>α Sulfo α naphталène azo resorcine azo α sulfo α naphталène sel de sodium.</i></p> <p>b <b>Brun solide.</b></p>	Action du diazonaph-tionique (2 mol.) sur la résorcine en solution alcaline.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{26} H^{16} N^4 S^2 O^8 Na^2</math></p>
133	<p>a <i>Paranitro benzène azo γ amido naphтол disulfonate de sodium H azo benzène.</i></p> <p>b <b>Noir bleu 12 B.</b> (Cassella)</p>	Action du chlorure de diazobenzène sur la solution alcaline du colorant obtenu en copulant la paranitraniline diazotée avec le γ amido naphтол disulfonique H en liqueur acide.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{22} H^{14} N^6 S^2 O^9 Na^2</math></p>

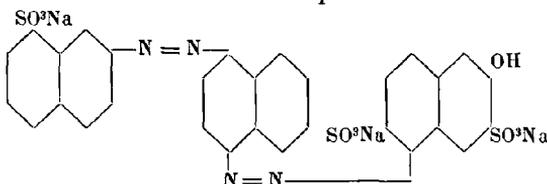
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>NOELTING et GRANDMOUGIN <i>Bull. Mulhouse</i>, 55 (1885), 144.</p> <p>C. KROHN <i>Ber.</i> (1888), 21, 3241.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution brun orangé. HCl : Précipité incomplet violet. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution cerise, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution cerise.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Couleur pour laine, donne un brun orangé. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre facilement démontée par l'eau bouillante.</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE <i>D.R.P.</i> 188629, août 1881. <i>Mon. scient.</i> (1882), 394.</p>	<p>Asp. : Poudre brun foncé. H<sup>2</sup>O : Solution brun rouge. HCl : Précipité incomplet brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine en brun foncé. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante.</p>
<p>L. CASSELLA <i>D.R.P.</i> 65651, 27 février (1891). <i>Monit. scient.</i> (1892), 324.</p>	<p>Asp. : Poudre gris bleu. H<sup>2</sup>O : Solution bleu foncé. HCl : Précipité noir bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu verdâtre par dilution précipité noir bleu Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur laine un noir très bleu. Employé dans l'impression sur soie et pour nuancer les autres marques de noir pour laine. <b>Solidité</b> : Résiste bien à la lumière moins bien au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Laine démontée par l'eau bouillante et mieux par l'acétate d'ammoniaque.</p>

MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES  
DÉRIVÉES DES CORPS AZOÏQUES

TYPE DE PRÉPARATION :

Disulfo  $\beta$  oxy  $\alpha$  azonaphtalène  $\beta$  azonaphtalène monosulfonique  
(Sel de sodium)

Noir azoïque



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 126.

**Préparation.** — On l'obtient par l'action du sel *R.* sur le dérivé diazoïque de l' $\alpha$  amido  $\beta$  azonaphtalène sulfoconjugué. Ce dernier est préparé en faisant réagir l' $\alpha$  naphtylamine sur le chlorure de  $\beta$  diazonaphtalène sulfonique.

1° Préparation de l' $\alpha$  amido  $\beta$  azonaphtalène sulfoconjugué.

On emploie les réactifs suivants :

12 gr.  $\beta$  naphtylamine monosulfonate de sodium ;

4 gr. nitrite de soude ;

14<sup>cc</sup> acide chlorhydrique commercial (étendu de son volume d'eau) ;

4 gr.  $\alpha$  naphtylamine.

On dissoudra le naphtylamine sulfonate de sodium dans :

200<sup>cc</sup> d'eau bouillante.

On filtrera pour séparer les impuretés. On laissera refroidir et on agitera vivement pendant le refroidissement, de façon à troubler la cristallisation et à obtenir ainsi de petits cristaux.

On ajoutera ensuite le nitrite de soude dissous dans 20° d'eau environ, puis dans le mélange refroidi vers 0°, par addition directe de glace, on fera couler lentement l'acide chlorhydrique en agitant constamment et en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 2° ou 3° pendant toute la durée de cette addition. On suivra la marche de la diazotation par le papier iodoamidonné : elle dure environ une demi-heure.

Le dérivé diazoïque ainsi formé se précipitera au fur et à mesure sous forme d'une masse cristalline jaune brun.

On le versera alors dans une solution alcoolique concentrée, refroidie vers 3° ou 4°, de l' $\alpha$  naphtylamine : le composé azoïque prendra naissance. La copulation ayant lieu avec un composé diazoïque insoluble, ne se produira que très lentement. Afin de suivre la marche de la réaction, on n'emploiera au début que les  $\frac{4}{5}$  environ de la quantité théorique d' $\alpha$  naphtylamine, et l'on n'ajoutera le reste qu'après avoir constaté que la première partie a entièrement réagi. Pour vérifier ce point, on filtrera une portion de la liqueur et on lui ajoutera un peu de chlorure de diazobenzène, par exemple, qui donnera avec la solution une matière colorante bleu violacé tant que l' $\alpha$  naphtylamine n'aura pas été totalement absorbée.

On obtiendra finalement une matière colorante brune, très peu soluble, qui se précipitera : on la recueillera sur calicot, la lavera à l'eau glacée, et après essorage complet on la séchera à l'étuve vers 50°-60° puis on la pèsera. On obtiendra environ 21 gr. de composé azoïque (rendement théorique 23 gr.).

## 2° Transformation de l' $\alpha$ amido $\beta$ azonaphtalène sulfoconjugué en Noir azoïque.

On emploie les réactifs suivants :

22 gr.  $\alpha$  amido  $\beta$  azonaphtalène sulfonique ;

8 gr. 5 nitrite de soude (90 %/o) ;

22 cc. acide chlorhydrique ;

40 gr. sel R ;

5 gr. soude caustique.

On mettra l' $\alpha$  amido  $\beta$  azonaphtalène sulfonique en suspension dans 500° d'eau glacée.

On ajoutera l'acide chlorhydrique, puis on refroidira la solution vers 0° avec de la glace et on diazotera à la façon habituelle, en suivant la marche de la diazotation avec le papier iodoamidonné. La diazotation devra être conduite assez lentement, vu le peu de solubilité du composé amidé, pour éviter les pertes en acide nitreux : elle durera environ vingt minutes. Le diazoïque qui prend naissance se dissout au fur et à mesure et on obtient une liqueur brune.

On versera le diazoïque dans la solution aqueuse filtrée de sel R additionné de la soude : *le Noir azoïque* prendra immédiatement naissance. La copulation est immédiate, car le dérivé diazoïque est soluble. On suivra la marche de cette opération comme on l'a indiqué précédemment.

On obtiendra une liqueur violet rouge foncé qu'on précipitera par le sel. On recueillera la matière colorante sur un filtre en calicot, on la lavera avec un peu d'eau glacée, on l'essorera sur une brique en plâtre, puis on séchera finalement à l'étuve vers 50°-60°

*Caractères.* — Voyez tableaux : n° 126.

#### c — MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES DIAMINES

---

**Division.** — Ces matières colorantes peuvent être subdivisées en deux groupes : 1° Celles obtenues à partir des diamines renfermant les deux amidogènes substituées dans un même noyau aromatique ;

2° Celles préparées avec des diamines dans lesquelles les deux groupes  $NH^2$  sont substitués dans deux noyaux aromatiques différents.

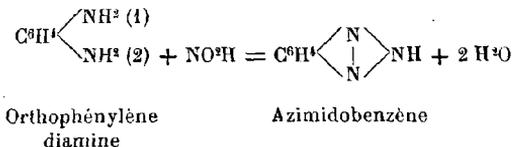
##### *1° Couleurs dérivées des diamines renfermant les amidogènes dans un même noyau*

Les matières colorantes bisazoïques intéressantes obtenues avec les diamines aromatiques renfermant les amidogènes dans un même noyau sont en petit nombre.

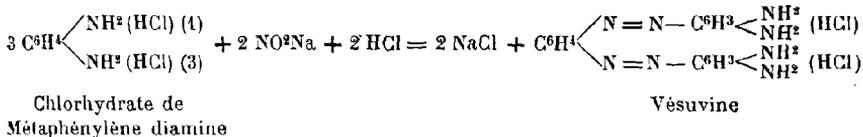
**Diazotation des diamines dérivées du benzène.** — Nous avons vu que les diamines renfermant les deux groupes amidogènes dans le même noyau benzénique se comportaient différemment à la diazotation suivant les positions occupées par ces groupements.

*Orthodiamines.* — Les orthodiamines ne se diazotent pas et donnent des azimides.

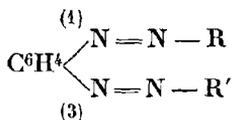
Exemple :



*Métadialamines.* — Les métadialamines peuvent donner des sels bisdiazotiques, mais seulement en liqueur très acide (10 à 12 molécules) et très diluée, et comme nous l'avons déjà vu, ils réagissent facilement sur une ou plusieurs molécules de diamines pour engendrer des matières colorantes complexes genre *Vésuvine* (1).



*Diazotation d'un seul NH<sup>2</sup>.* — Néanmoins, en se plaçant dans des conditions d'acidité, de température et de dilution convenables, on peut ne diazoter qu'un seul groupe NH<sup>2</sup>. Le diazoïque obtenu peut être combiné à un phénol et le colorant amidooxyazoïque ainsi formé peut être diazoté à son tour et copulé à une amine ou à un phénol, de façon à obtenir un composé bisazoïque mixte de la forme :



On voit que ce procédé de diazotation revient à former le bisazoïque d'un corps amidooxyazoïque. Les couleurs de ce groupe pourraient donc être étudiées dans la classe *couleurs polyazoïques dérivées des corps azoïques*. Elles sont, du reste, peu intéressantes.

(1) GRIESS. — *Ann.*, t. 154, p. 202.  
 » *Ber.*, t. XVII, p. 603.  
 » *Ber.*, t. XIX, p. 313.

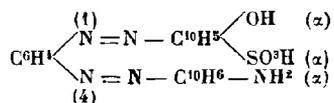
Ce sont des colorants jaune orangé ou bruns qui possèdent, en général, une très faible affinité pour le coton, mais sont d'assez bonnes couleurs pour laine.

*Paradiamines.* — Les paradiamines donnent très facilement des dérivés diazoïques, mais le deuxième groupe  $\text{NH}^2$  reste inaltéré, à moins d'opérer en liqueur très acide : dans ce cas on obtient le sel tétrazoïque, mais celui-ci est très instable et ne peut être copulé aux phénols en solution alcaline.

*Obtention de colorants bisazoïques.* — Pour obtenir avec ces paradiamines des colorants bisazoïques, on emploie un procédé détourné qui a été indiqué par Nietzki (1) et par Wallach et E. Schultz (2). On part de la diamine monoacétylée que l'on diazote, copule et désacétyle par saponification. On diazote alors une deuxième fois et on copule à nouveau (3).

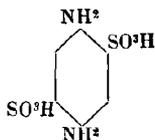
Exemple : le violet noir de la Badische (4) est un colorant obtenu par ce procédé : la paraphénylène diamine monoacétylée est diazotée, puis copulée avec l'acide  $\alpha$  naphthol  $\alpha$  monosulfonique,

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique, on enlève le groupe acétyle ce qui rend le deuxième groupe amidogène libre. On diazote de nouveau et on copule à l' $\alpha$  naphtylamine, on obtient finalement le composé diazoïque :



Violet Noir (Badische)

Un autre procédé permet d'obtenir les colorants bisazoïques à partir de la paraphénylène diamine. Celle-ci traitée par l'acide sulfurique fumant (25 o/o d'anhydride) donne un dérivé disulfonique



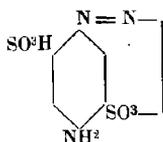
(1) NIETZKI. — *Ber.*, XVII, 344.

(2) O. WALLACH et SCHULTZ. — *Ber.*, XV., 3020.

(3) NIETZKI. — *Ber.*, XVII., 223 et 1350.

(4) BADISCHE. — *D. R. P.* 42011. 21 février 1887., *Monit. Scient.*, 1887., 844.

Ce composé se diazote facilement et donne un corps ayant probablement la formule suivante :

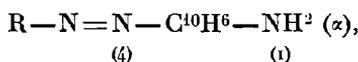


Ce dérivé diazoïque réagit sur les phénols et les amines et donne des matières colorantes qui peuvent être diazotées à nouveau et s'unir à une deuxième molécule de phénol ou d'amine (1).

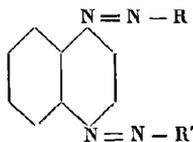
Les colorants dérivés des paradiamines se fixent directement sur coton en bain alcalin, mais ils sont assez sensibles aux acides et très fugaces à la lumière.

**Diazotation des diamines dérivées du naphthalène.** — Il n'y a qu'un petit nombre de ces composés qui ont été étudiés.

La *naphtylène diamine 1-4* se laisse mal diazoter. On a préparé son dérivé tétrazoïque par une méthode indirecte. On remarquera, en effet, que certains colorants polyazoïques dérivés des corps amidoazoïques peuvent être considérés comme dérivant de la *naphtylène diamine 1-4*. Par exemple, si l'on fait réagir un dérivé diazoïque sur l' $\alpha$  naphtylamine, on obtient un corps amidoazoïque de la forme :



Ce composé peut être de nouveau diazoté. En le copulant alors avec un phénol ou une amine on obtient un bisazoïque de la forme :



identique au colorant que l'on aurait obtenu avec le dérivé tétrazoïque de la naphtylène diamine (1-4). (Voir : *Noir nouveau Poirrier* (2), *Noir naphtol Cassella*) (3).

(1) BADISCHE, *D. R. P.*, 47426, 25 janvier 1888. — *Monit. Scient.*, (1889), 463.

(2) POIRRIER, *D. R. P.*, 42992, 25 août 1887, *Monit. scient.* (1888), 55.

(3) CASSELLA, *D. R. P.* 39029, 3 juillet 1885, *Monit. scient.* (1886) 1111.

Une seule naphtylène diamine a donné des colorants bisazoïques intéressants, c'est la *Naphtylène diamine 1-5* et son *dérivé disulfoné 3-7* (Voir : *Rouge naphtylène (1)* et *Jaune d'or diamine (2)*).

Cette naphtylène diamine en solution fortement acide et bien refroidie fournit assez facilement un tétrazoïque (3). *La naphtylène diamine 1-7* peut être diazotée dans des conditions analogues.

2° *Couleurs dérivées des diamines  
renfermant les amidogènes dans deux noyaux*

Les colorants bisazoïques obtenus par copulation des dérivés tétrazoïques des diamines possédant les deux groupes  $\text{NH}^2$  dans deux noyaux particuliers, comme la *benzidine* par exemple :



sont beaucoup plus intéressants, car un grand nombre d'entre eux possèdent la curieuse propriété de tirer directement sur coton sans exiger de mordantage.

Ces colorants dont les premiers en date dérivent du *diphényle*, ont reçu le nom de *couleurs de benzidine* et par abréviation celui de *benzos* qui est généralement employé dans les usines de teinture ; on les appelle encore *colorants substantifs*, *couleurs directes*, *couleurs diamines*, etc.

**Préparation.** — Les couleurs de ce groupe se préparent facilement en ajoutant à la base diamidée, dissoute dans la quantité voulue d'acide, la quantité théorique de nitrite, laissant réagir quelque temps et versant ensuite le sel tétrazoïque ainsi formé dans la solution légèrement alcaline du phénol ou la solution de l'amine additionnée d'acétate de soude, de manière à saturer tout l'acide minéral libre.

Dans ces conditions de diazotation, les deux groupes amidés sont attaqués simultanément et l'on ne peut, même en n'employant qu'une seule molécule de diamine, obtenir le dérivé monoazoïque (4).

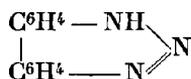
(1) BADISCHE, *D. R. P.* 39 954, 9 novembre 1886.

(2) CASSELLA, *D. R. P.* 40 977-42,992.

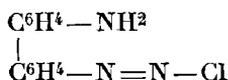
(3) Badische, *D. R. P.* 39934, 9 nov. 1886. — EWER et PICK, *D. R. P.*, 45549-45788, nov. 1887 et fév. 1889.

(4) ERDMANN, *Chemische Industrie* (1887), 425.

*Obtention du dérivé monoazoïque.* — Ce dernier se formerait cependant en petite quantité, en diazotant les chlorhydrates des diamines par le nitrite de soude et l'acide acétique (1). Il se produit un précipité brun insoluble dont la formule serait :



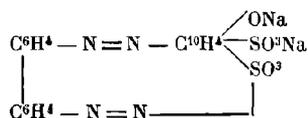
En laissant ce corps en contact avec l'acide chlorhydrique en excès, il s'y dissout en un liquide brun clair qui doit renfermer :



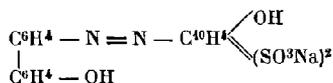
Ces composés, très solubles et très instables, n'ont pu être isolés (2).

**Copulation respective de chaque groupe azoïque.** — Schultz (3) a le premier montré que si l'un des groupes azoïques du *tétrazodiphényle* se copule très rapidement aux phénols et aux amines, il n'en est pas de même du second. En faisant réagir, par exemple, le tétrazodiphényle sur deux molécules de sel R, il se forme de suite un précipité brun et la liqueur contient encore la moitié du sel R.

Ce composé brun n'est pas une matière colorante proprement dite ; on lui attribue la constitution suivante :



Par ébullition avec l'eau, il se transforme en un corps rouge avec dégagement d'azote, et l'on obtient probablement le phénol correspondant :

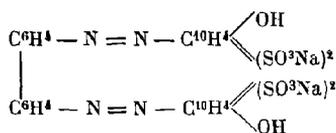


(1) P. A., 8573, 2 mai (1888). H. BAUM, *Monit. scient.* (1889), 467.

(2) F. F. BAYER. — D. R. P., 51576, 3 mai 1888. *Monit. scient.* (1890), 324.

(3) Ber. XVII, p. 462.

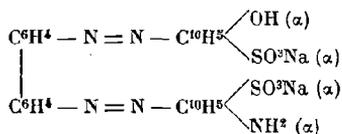
Si on laisse, au contraire, le précipité brun, formé en premier lieu, pendant vingt-quatre heures en contact avec la deuxième molécule de sel R en laissant la température s'élever progressivement, le deuxième groupe azoïque réagit et l'on obtient le *Bleu de benzidine* de Schultz :



Bleu de Benzidine

**Bisazoïques mixtes.** — Cette propriété permet de préparer des colorants bisazoïques mixtes, c'est-à-dire renfermant deux amines ou phénols différents, pour la même molécule diphenylique. Il suffit, en effet, de ne mélanger qu'une seule molécule de phénol ou d'amine avec une molécule de tétrazoïque et de faire réagir sur le produit intermédiaire un autre phénol ou une autre amine.

Exemple : le *Congo Corinthe* préparé avec une molécule de *benzidine diazotée*, une molécule d'*acide naphthionique* et une molécule d'*α naphтол α monosulfonique*.



Congo Corinthe

Cette réaction a reçu de nombreuses applications ; néanmoins à côté du colorant polyazoïque mixte, produit principal de la réaction, il se forme toujours dans la pratique une petite quantité des deux bisazoïques simples, ce dont il est aisé de se rendre compte en examinant attentivement les colorants techniques obtenus par cette méthode.

**Durée de la copulation.** — Dans la préparation des couleurs polyazoïques dérivées des diamines compliquées, on doit toujours tenir compte de la lenteur de la copulation du polyazoïque avec les amines ou phénols. C'est ainsi que les polyazoïques des bases résultant de la condensation de la benzidine ou de ses homologues avec la *formaldéhyde*, se combinent avec une telle lenteur aux amines et aux phénols qu'il faut souvent plusieurs jours pour que la copulation soit complète.

**Nuance des couleurs diamines.** — La nuance des colorants substantifs dérivés des diamines dépend surtout de l'amine ou du phénol que l'on combine au dérivé tétrazoïque.

Le *phénol*, l'*acide sulfanilique*, l'*acide salicylique*, l'*acide crésotinique* donnent des *jaunes* ou des *orangés* ;

La *résorcine* et les *sulfonaphtylamines*, des *orangés* et des *rouges* ;

Les *naphtols* et leurs sulfos, des *violetts* et des *bleus* ;

Les *dioxynaphtalines* et les *amidonaphtols sulfonés*, des *bleus* et des *noirs*.

La  $\beta$  *naphtylamine monosulfonée 2-8* seule fait exception et donne des jaunes peu solides, peut-être un diazoamido instable.

Les *colorants mixtes* dits asymétriques possèdent la nuance résultante de celles que fourniraient les phénols ou amines copulés employés seuls.

**Sensibilité aux acides.** — Un grand nombre de colorants substantifs sont très sensibles aux acides : c'est ainsi que le *Rouge Congo* est tellement sensible qu'on a pu le préconiser comme indicateur alcalimétrique : il vire au bleu avec les acides forts, et au brun, même avec l'acide carbonique atmosphérique.

Les colorants les plus sensibles sont ceux obtenus avec le *phénol*, la *résorcine*, l'*acide naphthionique* ; ceux préparés avec les  $\beta$  *naphtylamines sulfonées* et l'acide salicylique sont un peu moins sensibles, enfin ceux préparés avec les *naphtols sulfonés* et les *amidonaphtols* résistent très bien aux acides.

**Perte de la sensibilité aux acides.** — On arrive à rendre insensibles aux alcalis les colorants obtenus avec le phénol ou la résorcine, en éthérifiant les OH phénoliques. Exemple : le *Jaune brillant (disulfostilbène bisazophénol)* est un colorant très sensible aux alcalis, de jaune qu'il était la moindre trace d'alcali le fait virer au rouge. Une fois transformé en dérivé éthylé, il engendre un colorant très solide aux alcalis : la *Chrysophénine*.

Les colorants polyazoïques dérivés de la benzidine avaient été signalés depuis longtemps, mais le peu d'intérêt que présentaient ces couleurs pour la teinture de la laine et de la soie avait fait renoncer à leur préparation. C'est Carl Böttiger (1) qui reconnut la propriété que possèdent les couleurs de benzidine de teindre directement le coton sur bain alcalin.

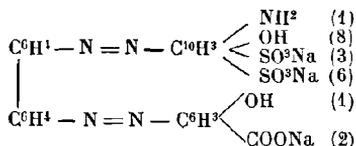
(1) *D. R. P.*, 28753, 27 février 1884. *Monit. scient.* (1884), 842.

Le succès qu'obtinrent le *Rouge Congo* et les colorants qui suivirent, attira l'attention des chimistes sur les couleurs dérivées des diamines, aussi cette classe de colorants est une de celles qui possèdent le plus grand nombre de représentants.

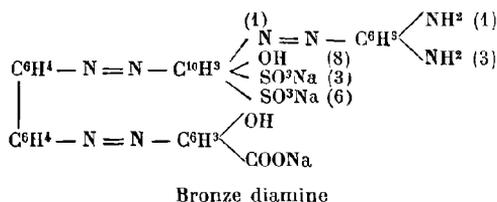
**Préparation des couleurs triazoïques.** — On peut obtenir des couleurs *triazoiques* dérivées du diphenyle.

*Premier procédé.* — En diazotant une couleur *amidobisazoïque*.

*Exemple :* le *Bronze diamine* s'obtient en combinant la *benzidine tétrazotée* avec une molécule d'*amidonaphtoldisulfoné H* et une molécule de *salicylate de sodium*, en liqueur alcaline, on obtient le colorant ci-dessous :

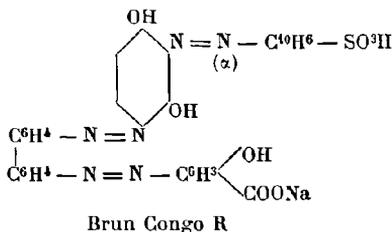


qui est diazoté et copulé à une molécule de *métaphénylène diamine* en solution acide.

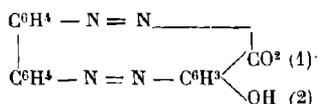


*Deuxième procédé.* — En faisant réagir un sel diazoïque sur une couleur de benzidine.

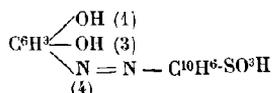
*Exemple :* On prépare le *Brun congo R* en faisant réagir l'*acide diazonaphtionique* sur la couleur obtenue en faisant réagir une molécule de *tétrazodiphényle* sur une molécule de *résorcine* et une molécule de *salicylate de soude* ; la soudure se fait alors avec le noyau de la *résorcine* :



On obtiendrait le même résultat en faisant réagir le composé intermédiaire résultant de l'union du *tétrazodiphényle* avec une molécule d'*acide salicylique*, composé répondant peut-être à la formule de constitution ci-dessous :



sur la couleur préparée en copulant la *résorcine* à l'*acide diazonaph-tionique* :

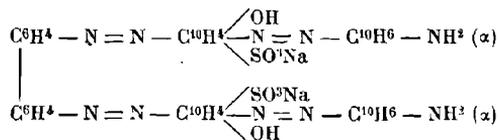


**Préparation des couleurs quaterazoïques.** — On peut enfin obtenir des couleurs renfermant quatre fois la chaîne azoïque.

*Premier procédé.* — En faisant réagir une molécule de *tétrazo-benzidine* sur deux molécules d'une amine ou d'un amidonaphtol : la couleur obtenue est bis diazotée et combinée à des phénols ou des amines.

On engendre, sur fibre même, des couleurs de ce genre, en diazotant les couleurs de diamines renfermant deux molécules des amidonaphtols disulfonés  $\beta$  ou  $\gamma$ .

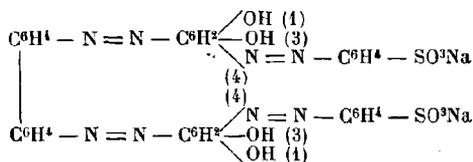
*Exemple :* le *Noir diamine RO* obtenu en copulant deux molécules de  $\gamma$  amidonaphtol sulfoné à une molécule de *tétrazodiphényle* peut être diazoté sur fibre et copulé à l' $\alpha$  naphtylamine par exemple, pour donner un noir bleuâtre, possédant la constitution ci-dessous :



Cette couleur pourra encore être diazotée et donner naissance à des colorants renfermant six fois le groupement azoïque.

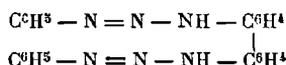
*Deuxième procédé.* — On peut encore combiner une molécule de *benzidine tétrazotée* avec deux molécules d'une couleur azoïque.

C'est ainsi que l'on prépare le *brun de Hesse 2B* en copulant une molécule de *benzidine tétrazotée* avec deux molécules de *chrysoïne* :

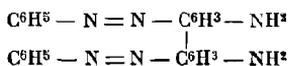


Brun de Hesse 2 B.

*Troisième procédé.* — On peut ne pas diazoter la *benzidine* et faire réagir sur elle les *diazoïques des amines*. Ainsi, avec la *benzidine* et le *chlorure de diazobenzène* on aura le corps :

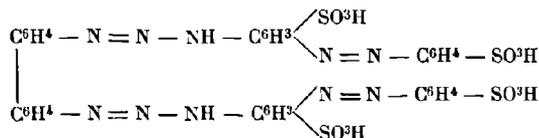


Chauffé en présence d'un excès d'aniline, il subit une transposition moléculaire et donne le composé :



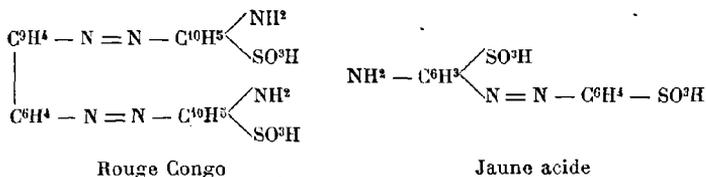
Ce corps diazoté de nouveau et combiné aux amines et aux phénols fournit des couleurs *quaterazoïques*.

**Décomposition d'un dérivé polydiazamidé par l'acide naphthionique.** — Quand on fait agir l'*amidodisulfobenzèneazobenzène sulfonique (Jaune acide)* sur la *benzidine* en présence d'acétate de soude, il se forme un dérivé diazoamidé :



Ce corps est très instable. Abandonné à lui-même, il se décompose facilement. Si on introduit ce dérivé récemment préparé dans une dissolution alcaline d'*acide naphthionique*, il se dédouble : le tétrazo de

la benzidine se sépare et donne avec l'acide naphthionique du *Rouge Congo*, qui se trouve alors mélangé à l'*amidodisulfobenzèneazobenzène sulfonique* (*jaune acide*) qui est régénéré (1) :

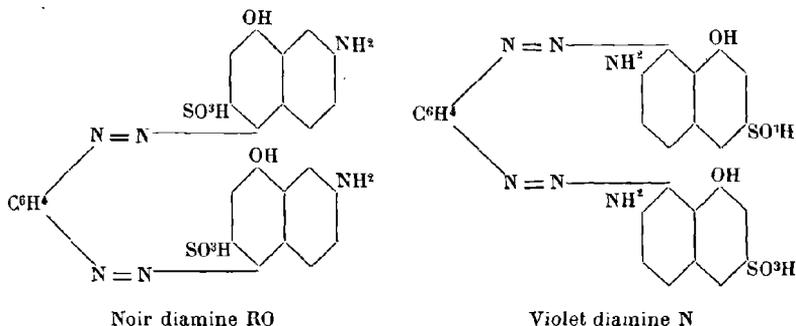


**Copulation des tétrazoïques avec les amidonaphtols.** — Lorsqu'on fait réagir le *tétrazodiphényyle* ou un de ses dérivés sur les *amidonaphtols* renfermant les groupes OH et NH<sup>2</sup> dans deux noyaux différents, on remarque que la soudure de la chaîne azoïque avec le noyau naphtylique se fait de deux façons, suivant les conditions de la copulation.

*Copulation en liqueur alcaline.* — En liqueur alcaline la soudure se fait dans le noyau benzénique renfermant le groupement OH.

*Copulation en liqueur acide.* — En liqueur acide la copulation a lieu avec le noyau benzénique renfermant le groupe NH<sup>2</sup>. On obtient ainsi deux matières colorantes isomères jouissant de propriétés différentes.

En faisant, par exemple, réagir le *tétrazodiphényyle* sur deux molécules de *γ amidonaphtol sulfoné*, on obtiendra en solution alcaline un noir, le *Noir diamine RO* et en solution acide le *Violet diamine N* (1) qui possèdent les deux constitutions suivantes :



(1) A. G. FÜR ANILINE, *D. R. P.* 41362, 27 février 1887. *Mon. scient.* (1887), p. 1080.

(2) CASSELLA. — *D. R. P.* 55640, 5 juin 1890. *Mon. scient.* (1890), p. 1090.

*Diazotabilité sur fibre.* — On remarquera que le *Violet diamine N* renfermant les groupes  $\text{NH}_2$  en position ortho par rapport à la liaison azoïque, suivant la règle que nous avons déjà énoncée (voir colorants amidoazoïques), ne sera pas diazotable tandis que son isomère le *Noir diamine RO* se laissera facilement diazoter sur fibre et engendrera alors de nouvelles matières colorantes par copulation avec les phénols et les amines.

**Diverses théories sur la fixation directe des couleurs diamines sur coton.** — On a émis plusieurs théories pour expliquer la curieuse propriété que possèdent un grand nombre de couleurs des diamines de tirer directement sur coton. R. Mœhlau (1) attribue cette propriété au noyau diphénylique, en se basant sur le fait que le coton, bouilli avec le chlorhydrate de benzidine, fixe cette base en faible proportion. Ce phénomène peut être attribué à la dissociation partielle du chlorhydrate de benzidine sous l'influence de l'ébullition, car on n'arrive à fixer de cette façon qu'une quantité très faible de base et l'on peut fixer d'une façon analogue un certain nombre d'autres bases dont les sels sont facilement dissociés par l'eau bouillante, sans que pour cela les azoïques dérivés de ces bases soient substantifs pour le coton.

Se basant sur la différence de coloration que présentent les dissolutions de certains colorants substantifs à chaud ou à froid, on a cherché à expliquer leur fixation sur le coton à l'état de sels alcalins par la différence de solubilité ou plutôt l'état d'équilibre moléculaire différent que présenteraient leurs solutions à froid et à chaud (2).

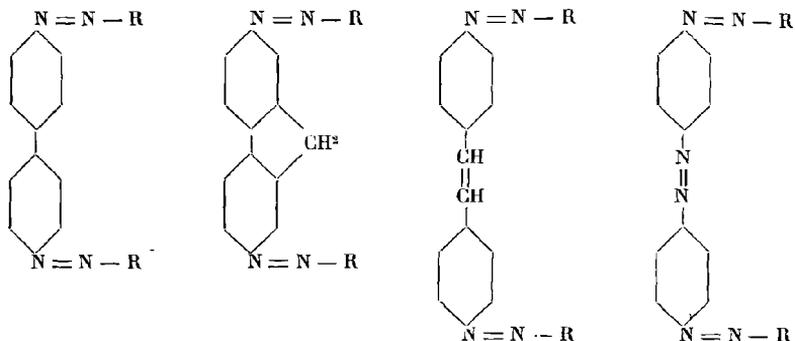
**Relation entre la structure moléculaire et la propriété substantive.** — Toutes ces théories sont insuffisantes, mais ce qui est plus intéressant ce sont les remarques que l'on a faites sur les rapports existant entre la structure moléculaire de ces colorants et la manière dont ils se comportent dans la teinture du coton.

On a remarqué que presque tous les bisazoïques substantifs pour coton renfermaient les deux groupes azoïques en position *para* par rapport à la liaison des deux noyaux benzéniques.

(1) N. MÖHLAU. — *Ber.* (1886) 2014.

(2) Friedlaender : *Die Fortschritte des Theerfarbenfabrikation*, p. 456.

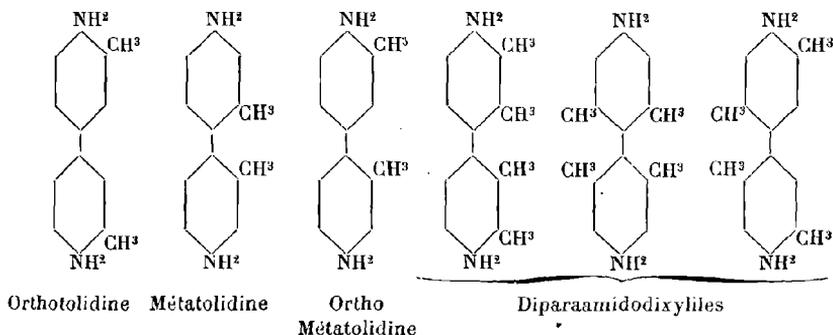
Exemples :



Cette condition n'est cependant pas la seule à laquelle doivent satisfaire ces couleurs pour jouir de la propriété de teindre directement le coton.

*Substitution dans les deux noyaux.* — Ainsi, les substitutions dans les deux noyaux benzéniques viennent influencer d'une façon notable les propriétés tinctoriales.

*L'orthotolidine* donne, par exemple, d'excellents colorants pour coton, tandis que ceux dérivés de son isomère la *métatolidine* ne se fixent que très mal ; il en est de même de l'*orthométatolidine* et des colorants dérivés des *diparaamidodixyliles* découverts par Nœlting et Stricker (1).

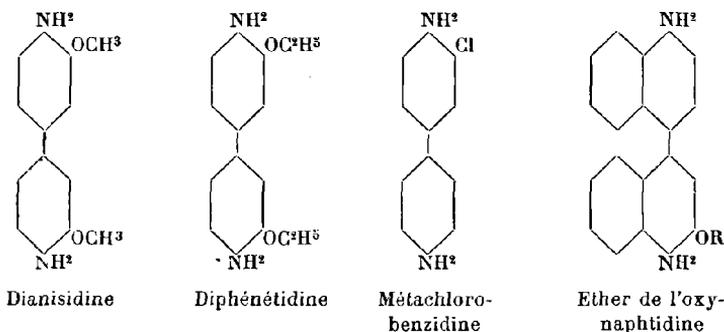


On voit donc que, pour que les colorants dérivés des paradiamines soient de bons colorants pour coton, il faut que les positions ortho par rapport à la liaison commune des deux noyaux benzéniques soient libres.

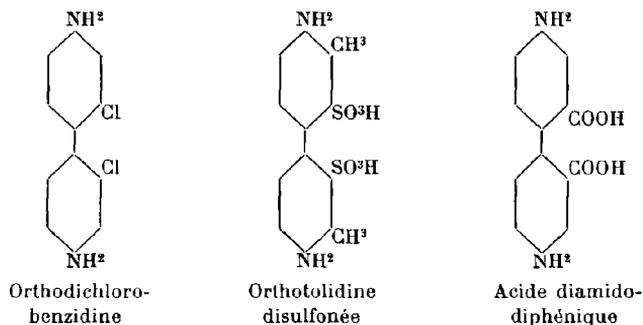
(1) Bull. Soc. Mulhouse (1889), 307.

**Propriétés des couleurs diamines non substantives.** — Il est à remarquer, d'autre part, que les colorants tirant mal sur coton sont d'excellentes couleurs pour laine et qu'inversement les substantifs pour coton sont de mauvais colorants pour cette fibre. En outre, les dérivés tétrazoïques des *diamines orthosubstituées* par rapport à la liaison des deux noyaux benzéniques ne donnent pas comme la benzidine ou la tolidine des *violet*s et des *bleus* avec l' $\alpha$  naphtholmonosulfonique de Neville et Winther mais bien des *rouges*.

Cette règle est générale pour toutes les substitutions faites dans les deux noyaux benzéniques. Ainsi la *dianisidine*, la *diphénétidine*, l'*orthoéthoxybenzidine*, la *métachloro* et *métadibromobenzidine*, l'*acide benzidinemonosulfonique*, les *éthers de l'oxynaphtidine*, etc., donnent des colorants substantifs pour coton.



Tandis que l'*orthodichloro* et *dibromobenzidine*, les *acides orthotolidinedisulfoniques* (1), l'*acide diamidodiphénique ortho* (2), etc., ne donnent que des colorants pour laine.

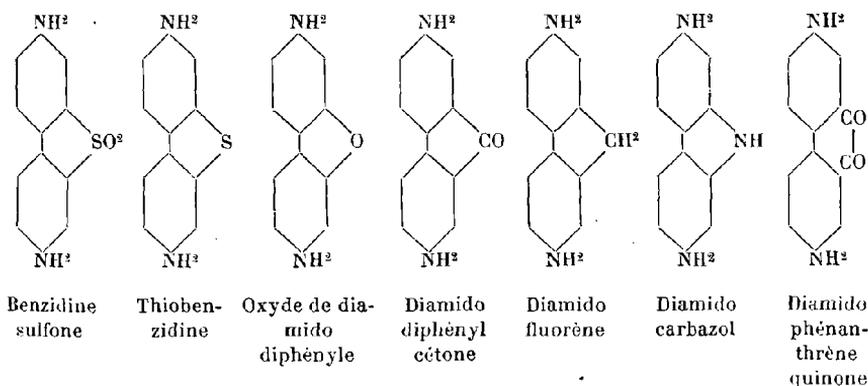


(1) VEREIN. CHEM. FABR. — *D. R. P.*, 29957, 19 février (1884).

(2) A. G. F. ANILIN. — *D. R. P.*, 43100, 18 octobre (1886).

**Cas d'une seule substitution ortho.** — S'il n'y a qu'une place *ortho* occupée, les matières colorantes ont des propriétés tinctoriales intermédiaires entre celles des bases substituées et celles des bases non substituées.

**Substitution commune aux deux noyaux.** — Phénomène curieux, la benzidinesulfone et toutes les bases dans lesquelles les deux positions ortho par rapport à la liaison commune des deux noyaux benzéniques sont substituées par le même atome ou groupe bivalent tels que  $\text{SO}^2$ , S, O, CO, NH, etc., donnent des colorants substantifs pour coton.

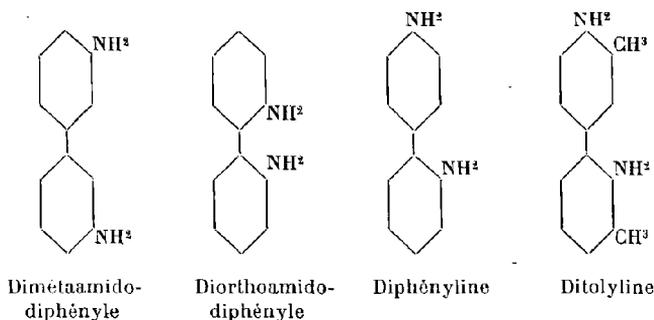


**Couleurs substantives avec le métadiamido diphenyle.** — MM. Brüner et Witt (1) ont montré que la propriété de fournir des colorants substantifs n'appartenait pas exclusivement aux dérivés du paradiamidodiphényle, mais que les colorants dérivés du *métadiamido diphenyle* possédaient également, quoique à un degré moindre, cette propriété.

**Position des groupes amidogènes et propriété substantive.** — Si l'on considère la position des groupes amidogènes dans les deux noyaux benzéniques, on voit que plus ces groupes sont éloignés de la soudure, plus les colorants qui en dérivent possèdent d'affinité pour le coton. C'est ainsi que l'*orthodiamidodiphényle* qui a été obtenu par MM. Nœlting et Polonousky donne des colorants ne tirant presque plus sur coton, il en

(1) *Ber.*, XX, 1028.

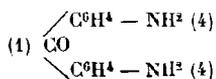
est de même des bases asymétriques telles que la *diphényline*, la *ditolyline* et leurs dérivés de substitution qui donnent de bons colorants pour laine.



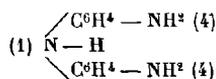
**Bases diverses donnant des couleurs substantives.** — On connaît d'autres bases diamidées que celles dérivées du diphényle, capables de donner des colorants substantifs, telles sont les bases formées par la soudure de deux noyaux benzéniques par un groupement bivalent. On a expérimenté un grand nombre de ces bases renfermant toujours les deux amidogènes dans deux noyaux différents et en *para* par rapport à la soudure des deux noyaux benzéniques.

**Relation entre la constitution et la propriété substantive.** — On a remarqué qu'un certain nombre de ces bases *donnaient naissance à des colorants substantifs*, tandis que d'autres ne donnaient que des colorants n'ayant qu'une affinité très faible pour le coton, sans qu'on ait pu établir de règle générale pour expliquer ces différences de propriété.

La *diamidodiphénylcétone* (1) et la *paradiamidodiphénylamine* (2) donnent des colorants substantifs :



Diamidobenzophénone

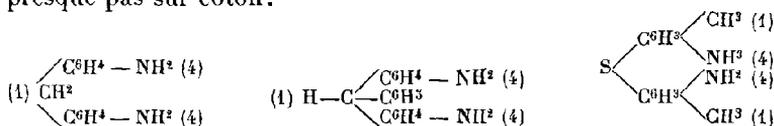


Paradiamidodiphénylamine

(1) WICHELHAUS. — *Ber.* (1886), 135, *D. R. P.* 39958, 6 juillet 1886.

— *D. R. P.*, 40748, 2 février (1887).

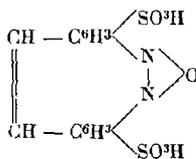
tandis que ceux dérivés du *paradiamidodiphénylméthane* (1) du *paradiamidotriphénylméthane* (2) et de la *thioparatoluidine* (3) ne tirent pas ou presque pas sur coton.



Paradiamidodiphénylméthane    Paradiamidotriphénylméthane    Thioparatoluidine

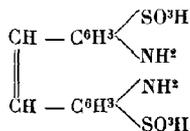
On a préparé des bases diamidées dont les deux noyaux benzéniques sont reliés par une chaîne formée de deux atomes ou groupements d'atomes : plusieurs de ces bases ont donné naissance à d'excellents colorants substantifs qui ont vite trouvé leur place en teinture.

**Colorants substantifs dérivés du diamidostilbène.** — Tels sont les dérivés du *diamidostilbène*. Nous avons vu à l'article *colorants azoxy-* que l'acide *paranitrotoluol sulfonique* chauffé avec les alcalis subissait une condensation et donnait naissance à une matière colorante intéressante le *Jaune soleil*, qui est le sel de sodium de l'acide *azoxystilbènesulfonique*.



Jaune soleil

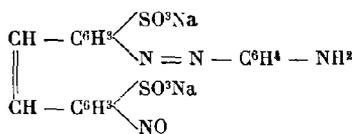
Si dans la cuisson de l'acide *paranitrotoluolsulfonique* avec la soude, on ajoute de la poudre de zinc, l'acide *azoxystilbènesulfonique* est réduit au fur et à mesure de sa formation et l'on obtient, en reprenant par l'eau et précipitant par un acide, l'acide *diamidostilbène disulfonique* (4) :



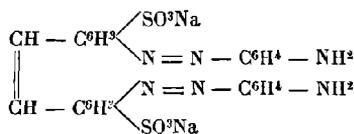
(1) SCHULTZ. — Die chemie des Steinkohlentheers (1888), 261.  
 (2) LEIPZ. ANIL. FABRIK. — D. R. P., 43644, 31 octobre 1887, Mon. scient. (1888), p. 658.  
 (3) DAHL. — D. R. P., 34299, 25 juin (1885).  
 (4) LEONHART. — D. R. P., 38735, 29 janvier 1886.

Ce dérivé diamidé a donné naissance à une série de colorants substantifs pour coton intéressants : le *Jaune brillant*, la *Chrysophénine*, le *Pourpre de Hesse*.

Par une condensation analogue, on a obtenu directement deux colorants azoïques substantifs intéressants qui ont été brevetés par la maison J. R. Geigy de Bâle, l'*Orangé Chicago* (1) qui prend naissance par condensation de deux molécules d'acide paranitrotoluol sulfonique avec une molécule de benzidine en solution alcaline et la *Polychromine B* (2) obtenue par condensation du même acide avec la *paraphénylènediamine*. Ces deux colorants possèdent probablement la constitution suivante (3) :



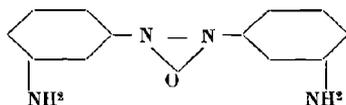
Orangé Chicago



Polychromine B

Ils renferment l'un et l'autre des groupements amidogène libres en position para, ils peuvent être diazotés sur fibre et engendrer avec les phénols ou les amines des couleurs intéressantes.

**Dérivés de l'azoxyaniline.** — La métanitraniline soumise à la réduction par la poudre de zinc en liqueur alcaline, a donné une azoxydiamine : l'*azoxyaniline* dont MM. Rosenstiehl et Nœlting ont dérivé un rouge substantif magnifique, le *Rouge Saint-Denis* (4), qui se distingue par sa grande résistance aux acides.



Azoxyaniline

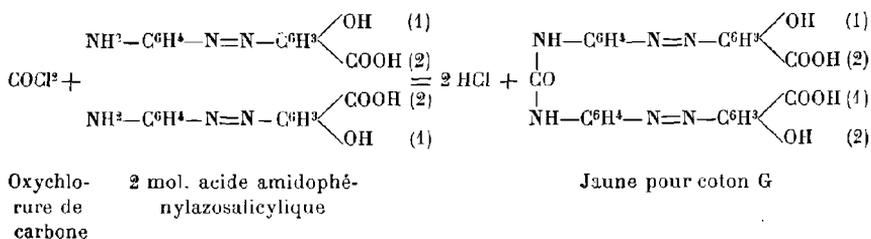
**Dérivés de la Diamidodiphénylurée.** — De bons colorants substantifs dérivés de la *diamidodiphénylurée* ont été obtenus par un procédé original : tel est le *Jaune pour coton G* de la Badische (5) que l'on pré-

(1) J. R. GEIGY. — *D. R. P.*, 75326. *Brev. Franç.* 227271.(2) J. R. GEIGY. — *D. R. P.* 59290. *Brev. Franç.* 208626.

(3) J. R. GEIGY. — Communication aux auteurs.

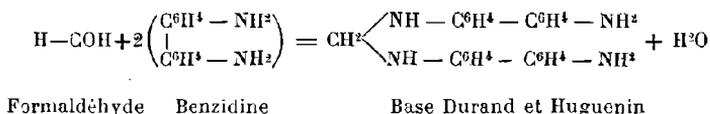
(4) P. A. 3385, 26 juillet 1887. *Monit. Scient.*, (1888). 53. S. A. Mat. Col. Saint-Denis.(5) BADISCHE. — *D. R. P.* 46737, 31 août 1888. *Mon. Scient.* (1889) 181.

pare en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur l'acide amidophénylazosalicyle, préparé lui-même à partir de la diazoacétanilide.



### Condensation des bases diphenyliques avec la formaldéhyde. —

Des bases intéressantes ont été récemment préparées par MM. Durand et Huguenin (1) en condensant les bases diphenyliques, *benzidine*, *tolidine*, *dianisidine*, etc., avec la *formaldéhyde*. La soudure se fait avec deux groupes  $\text{NH}^2$  et on obtient ainsi des bases diamidées méthaniques symétriques ou asymétriques, suivant que l'on a soudé deux molécules d'une même diamine ou de deux diamines différentes.



On peut encore souder une molécule de benzidine avec une molécule d'aniline ou d'orthoamidophénol (2).

Ces bases engendrent des colorants analogues aux dérivés du diphenyle mais sont douées d'une plus grande résistance aux acides.

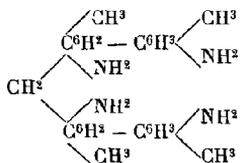
**Action de l'acide sulfurique.** — Suivant Kinzberger (3) on obtiendrait d'autres bases en condensant les amines précédentes avec la formaldéhyde en présence d'un grand excès d'acide sulfurique; la soudure

(1) DURAND et HUGUENIN. — *D. R. P.*, 72.431, 24 juillet 1893.

(2) DURAND et HUGUENIN. — *D. R. P.*, 74.842, 27 octobre 1893.

(3) KINZBERGER. — *D.P.A.*, 11.488, 4 octobre 1894. — *Monit. scient.* (1895), 607.

se ferait alors par les deux noyaux benzéniques eux-mêmes, et les nouvelles bases renfermeraient quatre groupements  $\text{NH}^2$ .



Base obtenue avec la tolidine

**Propriétés tinctoriales.** — Le plus grand emploi des couleurs diamines est la teinture du coton.

*Teinture en bain alcalin.* — Le procédé d'application est des plus simples : il suffit de teindre dans un bain additionné d'un sel alcalin. On a proposé dans ce but un grand nombre de sels : les *carbonates de potasse* et de *soude*, le *phosphate*, le *silicate*, le *stannate*, l'*aluminat de soude*, le *borax*, etc.

On emploie généralement le carbonate de soude ou le phosphate de soude dans la proportion de 1 à 5 % du poids de la fibre, plus 5 % de savon. On ajoute quelquefois un peu de *sulforicinate* qui avive certaines nuances.

*Teinture en bain neutre.* — Certaines couleurs se teignent sur bain neutre additionné de sels tels que *sulfate de soude*, *chlorure de sodium*, même *acétate d'ammoniaque*. Ce procédé est réservé à la teinture des colorants sensibles aux alcalis, comme le *Jaune brillant* ou des colorants ayant une faible affinité pour le coton, ou dont on veut mieux épuiser les bains de teinture.

*Épuisement des bains de teinture.* — Quel que soit le procédé suivi, les bains nécessités pour l'obtention des nuances foncées restent toujours assez chargés en couleur et doivent être conservés.

*Action de la chaleur sur les fibres teintées.* — Il est remarquable que certaines couleurs dont les solutions possèdent une nuance différente à chaud et à froid, donnent des teintures qui soumises à l'essai au fer chaud subissent le virage qu'offrent les solutions aqueuses ; la nuance primitive reparait par refroidissement de l'étoffe. Ce fait plaiderait en faveur de la théorie de la teinture par dissolution d'Otto Witt.

*Teinture en bain acide.* — Certains colorants substantifs peuvent teindre le coton sur bain acidulé par l'acide acétique, mais en général ils teignent mieux en bain neutre ou alcalin. La soie au contraire se teint mieux en bain acide ou neutre qu'en bain alcalin, il en est de même de la laine.

*Teinture des tissus mixtes.* — En faisant varier la composition du bain de teinture, on peut donc augmenter ou diminuer à volonté l'affinité du colorant substantif pour les fibres végétales ou animales, aussi ces couleurs ont-elles rapidement acquis une grande importance pour la teinture des tissus mixtes soie et coton ou laine et coton.

*Mordantage pour les couleurs basiques : remontage.* — Une propriété très curieuse et des plus intéressantes est celle que possèdent ces colorants de mordancer le coton pour les colorants basiques. C'est ainsi que les teintures faites sur coton avec ces couleurs peuvent être nuancées sur bain neutre ou acidulé, avec les colorants basiques tels que *Vert malachite*, *Fuchsine*, *Violet méthyle*, *Auramine*, *Bleu méthylène*, *Safranine*, *Brun Bismark*, etc. Ce genre de teinture a reçu le nom de *remontage* et est très employé pour la teinture des tissus mixtes.

*Solidité des colorants substantifs au lavage et au foulon.* — Les teintures faites avec les colorants substantifs sur coton sont en général d'une très bonne solidité au lavage et au foulon faible.

*Solidité aux acides.* — Nous avons vu que ces couleurs étaient souvent très sensibles aux acides, tels sont la plupart des *rouges substantifs* pour coton, les *jaunes* sont en général moins sensibles et les *bleus* et les *noirs* sont souvent très solides.

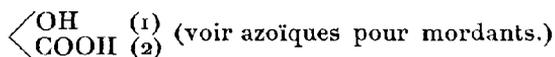
Pour éviter le virage des rouges genre Congo, on a préconisé de mettre sécher les pièces coton sur une solution alcaline de savon ou d'huile pour rouge.

*Solidité à la lumière.* — Un des grands inconvénients d'un assez grand nombre de colorants de cette classe est leur peu de solidité à la lumière, lorsqu'ils sont fixés sur coton. Certains sont même très fugaces. Sur laine et sur soie ils sont, en général, beaucoup plus solides ; quelques-uns sont même d'une solidité remarquable. Exemple : *Chrysamine*, *Chrysophénine*.

*Action des sels métalliques.* — Lorsqu'on veut obtenir des nuances pures avec les colorants substantifs, il faut éviter de teindre dans des récipients métalliques, car un grand nombre de ces couleurs sont très sensibles aux sels de cuivre, de fer, de zinc, etc., et donnent des nuances différentes en présence des sels de ces métaux. On a même utilisé cette propriété pour obtenir des teintures qui, si elles n'offrent pas une nuance aussi vive, possèdent souvent une solidité beaucoup plus grande à la lumière ou aux alcalis.

C'est ainsi que les teintures sur coton obtenues avec la *Benzoazurine*, traitées par les sels de cuivre virent au *bleu vert* et acquièrent une plus grande solidité à la lumière. Celles sur laine obtenues avec la *Chrysamine*, le *Rouge solide diamine F*, le *Rouge d'anthracène*, le *Jaune de carbazol*, etc., acquièrent une grande résistance au foulon par un mordantage aux sels de chrome.

Dans ce cas cette propriété est communiquée à l'azoïque par l'introduction dans la molécule du groupe *tinctorène* :



*Diazotation sur fibre.* — Une propriété qui n'est utilisée que depuis quelque temps est celle que possèdent certaines couleurs de pouvoir être diazotées sur fibre par un traitement en bain de nitrite acidulé, et d'engendrer par un passage dans un bain de phénol alcalinisé ou du sel d'une amine acidulé, des nuances différentes de celles de la matière colorante primitive. Nous avons vu que cette propriété n'appartenait qu'aux couleurs *paramidoazoïques*. On obtient souvent par ce procédé des nuances très foncées d'une grande solidité aux alcalis et aux acides ; aussi ce procédé a-t-il reçu de nombreuses applications et les couleurs diazotables se sont multipliées ces dernières années, telles sont les *noirs*, *bleus* et *bruns diamines* de la Manufacture Lyonnaise, les *diazo bleus*, *diazo bruns* et *diazo noirs* de Bayer, les *couleurs triamines* de la Société chimique de Bâle, etc..

*Développeurs.* — On a préconisé sous le nom de *développeurs* un certain nombre de phénols ou d'amines pour le développement des couleurs diazotées, nous donnons ci-dessous la composition des plus employés :

Développeur	A. . . . .	$\beta$ naphtol.
—	B. . . . .	$\alpha$ naphtol.
—	C. . . . .	résorcine.
—	D. . . . .	chlorhydrate de métaphénylène diamine.

(Diamine en poudre ou liquide).

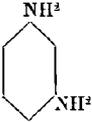
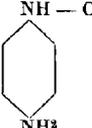
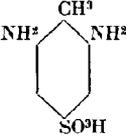
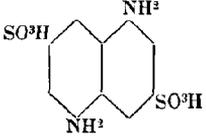
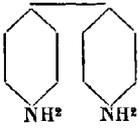
Développeur pour bleu AD Cassella : paramidodiphénylamine.  
 — — AN — : amidonaphtol sulfoné G :  
 $NH^2$ .  $SO^3H$ .  $OH$ .  
 (3) (7) (5)

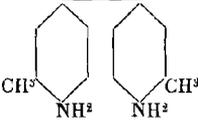
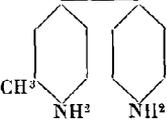
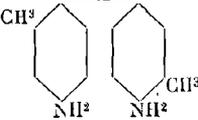
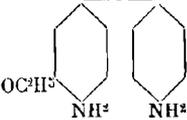
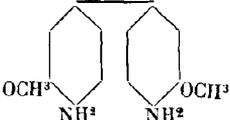
*Enlevage des couleurs diamines.* — Les couleurs dérivées des diamines se laissent généralement bien ronger au zinc ou à l'acétate d'étain.

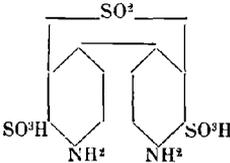
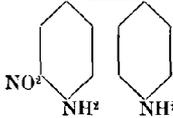
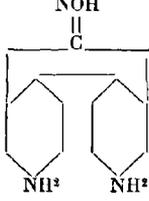
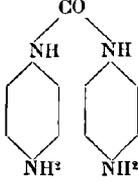
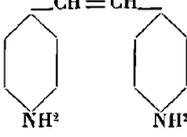
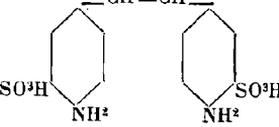
Cette propriété est fréquemment utilisée en impression pour faire des enlevages blanc ou couleur sur le coton. On fera, par exemple, sur fond *Rouge congo* ou *Benzopurpurine*, des enlevages blancs avec l'acétate d'étain, jaunes en additionnant ce rongeur d'extrait de graines de Perse et enfin bleus en imprimant une composition convenable au prussiate d'étain (1).

(1) CASANOVAS : *Bull. Mulhouse* (1888).

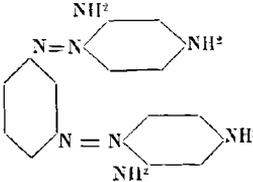
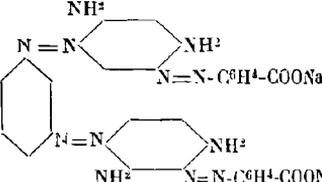
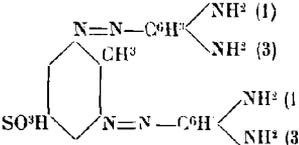
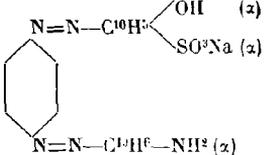
TABLEAU DES PRINCIPALES BASES DIAMINES  
EMPLOYÉES DANS LA FABRICATION DES COULEURS POLYAZOÏQUES

NOM DE LA BASE	FORMULE DE CONSTITUTION	PROCÉDÉ DE PRÉPARATION INDUSTRIEL	LITTÉRATURE
Métaphénylène diamine.		Réduction du métadinitrobenzène avec le fer et l'acide chlorhydrate ou acétique.	HOFMANN. <i>Jahresber.</i> 1861, 512. " 1863, 422.
Acétylparaphénylène diamine.		Action du fer et de l'acide acétique sur l'acétyl paranitroanilide.	NIETZKI. <i>Ber.</i> , 17, 343.
Toluylène diamine sulfonée.		Action de l'acide sulfurique fumant, sur la métatoluylène diamine obtenue par réduction de l'ortho-nitroorthotoluidine.	ULLMANN. <i>Ber.</i> , 17, 1959. WIESINGER. <i>Ber.</i> , 7, 464.
Naphtylène diamine, 1, 5, disulfonée 3, 7.		Réduction du dérivé dinitré de l'acide naphthaline $\beta$ sulfonique 2. 6. de Merz et Ebert.	CASSELLA. <i>P. A. C.</i> , 3641, 25 mai 1894. <i>Monit. Scient.</i> , 1892. <i>Brevets</i> , 112.
Benzidine.		Réduction du nitrobenzène par la poudre de zinc en solution alcoolique, en présence de soude caustique, transposition par HCl et précipitation à l'état de sulfate par le sulfate de soude.	ALEXEJEV. <i>Ztschr. f. Chem.</i> , 1868, 1 ZINN. <i>Journ. f. pr. chem.</i> , 34 HOFMANN. <i>Jahresber.</i> , 1863, 424.

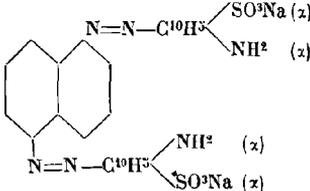
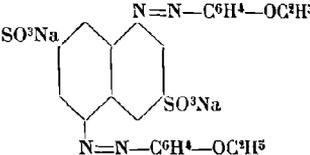
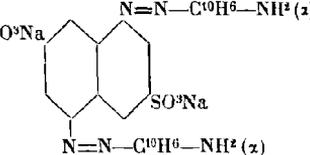
NOM DE LA BASE	FORMULE DE CONSTITUTION	PROCÉDÉ DE PRÉPARATION INDUSTRIEL	LITTÉRATURE
Tolidine.		Même procédé que pour la benzidine, en remplaçant le nitrobenzène par l'orthonitrotoluène.	<p>JANOVSKY. <i>Monatsh. f. chem.</i>, 9, 829.</p> <p>A. SCHULTZ. <i>Ber.</i>, 17, 467.</p>
Méthylbenzidine.		Même procédé que pour les bases précédentes en employant un mélange d'orthonitrotoluène et de nitrobenzène. On sépare la méthylbenzidine par cristallisation fractionnée du mélange des sulfates des bases diphenyliques formées.	<p>R. HIRSCH. <i>D. R. P.</i>, 52839, 23 juillet 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1890), 1032.</p>
Orthométatolidine.		Diazotation de l'amidoazoorthotoluène, ébullition avec alcool pour éliminer le groupe NH <sub>2</sub> , réduction et transposition de l'orthotoluène azométatuène formé, par le chlorure d'étain.	<p>SCHULTZ. <i>Ber.</i>, 1884, 17, 463.</p>
Ethoxybenzidine.		Réduction par l'étain et HCl du benzène azophénétol parasulfonique. On élimine le groupe SO <sub>2</sub> H dans l'éthoxybenzidine sulfonique formée, par chauffage avec l'eau sous pression.	<p>CASSELLA. <i>D. R. P.</i>, 44209, 26 sept. 1887. <i>Monit. Scient.</i> (1888), 962.</p>
Orthodiansidine.		Réduction du nitransol par la poudre de zinc et la soude alcoolique, puis transposition moléculaire.	<p>MÖHLAU. <i>D. R. P.</i>, 38802. <i>Monit. Scient.</i> (1886), 849.</p>

NOM DE LA BASE	FORMULE DE CONSTITUTION	PROCÉDÉ DE PRÉPARATION INDUSTRIEL	LITTÉRATURE.
Benzidine sulfone disulfonique.		Chauffage du sulfate de benzidine avec acide sulfurique fumant à 150°, séparation des divers acides sulfonés par cristallisation fractionnée de leurs sels.	BAYER. <i>D. R. P.</i> , 27934, 5 décembre 1883. <i>Monit. Scient.</i> , 1884, 342.
Mononitrobenzidine.		Nitration de la benzidine par le mélange nitrosulfurique (point de fusion 141-142°).	SOC. IND. CHIM. BALE. <i>D. R. P.</i> , 72867, 22 juill. 1892. <i>Monit. Scient.</i> , 1893, 167.
Diamidodiphényl cétoxime.		Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la diamidodiphénylcétone.	BADISCHE. <i>D. R. P.</i> , 52696, 13 de 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1890), 63
Diamidodiphénylurée symétrique.		Action du phosgène COCl <sub>2</sub> sur la paraphénylène diamine.	BADISCHE. <i>D. R. P.</i> , 42011, 21 fév. 1887. <i>Monit. Scient.</i> , 1887, 1334.
Diamidostilbène.		a Traitement du chlorure de benzyle paranitré par la potasse alcoolique, il se forme du dinitrostilbène que l'on réduit par la poudre de zinc. b Réduction de l'azoxystilbène.	BISCHOFF. <i>Ber.</i> (1888), 21, 2071.  KLINGER. <i>Ber.</i> (1883), 16, 941.
Diamidostilbène disulfonique.		Réduction de l'azoxystilbène disulfonique par la poudre de zinc.	LÉONHARDT. <i>D. R. P.</i> , 38735, 29 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 5

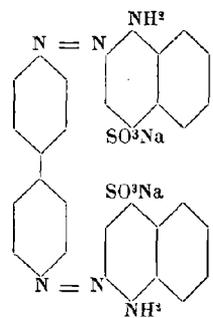
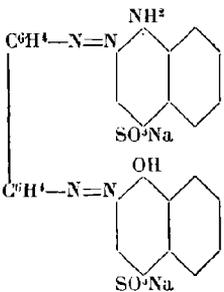
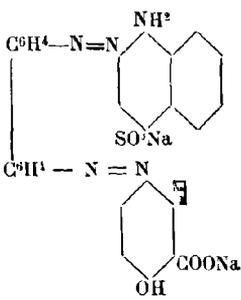
NOM DE LA BASE	FORMULE DE CONSTITUTION	PROCÉDÉ DE PRÉPARATION INDUSTRIEL	LITTÉRATURE
Métaazoxyaniline.		Réduction de la méta-nitraniline par la poudre de zinc et la soude.	POIRRIER et ROSENSTIEHL. <i>D. R. P.</i> , 44045, 26 juillet 1887. <i>Monit. Scient.</i> , 1888, 53.
Métaazoxytoluidine.		Même procédé que précédemment, en employant la nitroortho-toluidine.	Idem.
Acide diamidodiphénique.		Réduction et transposition moléculaire de l'acide ortho-nitrobenzoïque.	BADISCHE. <i>Br. Franc.</i> (1890), 206504.
Diamidocarbazol.		Réduction du dinitro-carbazol.	BADISCHE. <i>D. R. P.</i> , 46438, 23 août 1888. <i>Monit. Scient.</i> , (1889), 173.
Bases polyazoïques Durand et Huguenin.		Action de la formaldéhyde sur l'ortho-toluidine.	DURAND et HUGUENIN. <i>D. R. P.</i> , 66737, 5 avril 1892. <i>Monit. Scient.</i> 1893. <i>Brevet.</i> 37.
Thioparatoluidine.	 Constitution inconnue	Action de 1 molécule de soufre sur 2 molécules paratoluidine en présence de PbO à 120°-140°.	MERZ et WEITZ. <i>Ber.</i> , 4, 393.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
134	a Benzène métabisazo méta- diamidobenzène-métadia- midobenzène. b <b>Vésuvine.</b> Brun Bismark.	Colorant accompagnant toujours le monoazoïque lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux sur la métaphénylène diamine. Cette couleur renferme deux NH <sup>2</sup> diazotables et peut engendrer avec deux nouvelles molécules de métadiazamine le <i>Brun Cachou</i> .	 $C^{18} H^{18} N^8, 4 HCl (?)$
135	b <b>Brun Bismark EE.</b> Brun de Manchester EE.	Obtenu avec la métatolylène diamine.	
136	a Benzène métabisazo méta- diamidobenzène métaazo- benzoate de sodium-méta- diamidobenzène métaazo- benzoate de sodium. b <b>Brun direct J.</b> (Ind. chim. Bâle).	Action de deux molécules du diazo de l'acide métamido benzoïque sur une molécule de Vésuvine.	 $C^{32} H^{31} N^{13} O^4 Na^2$
137	a Parasulfotoluène métabi- sazo metadiazamidobenzène- metadiazamidobenzène. b <b>Brun Tolylène RR.</b>	Action du diazo de la métatolylène diamine sulfonée sur 1 molécule de métaphénylène diamine en liqueur acide. En présence d'acétate de soude, on copule à une deuxième molécule de métaphénylène diamine (renferme deux NH <sup>2</sup> diazotables).	 $C^{13} H^{20} N^8 S O^3 (4 HCl) (?)$
138	a Benzène parabisazo α naph- tylamine — α naphtol α sulfonate de sodium. b <b>Violet noir.</b>	Action du diazo de l'acétyl paraphénylène diamine sur l'α naphtolsulfonate de sodium N. W. Le colorant obtenu est désacétylé par ébullition avec HCl, diazoté et copulé à l'α naphtylamine en liqueur acide.	 $C^{20} H^{18} N^8 SO^4 Na$

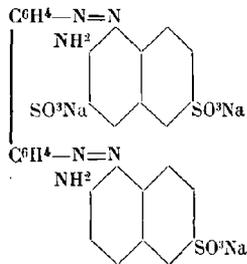
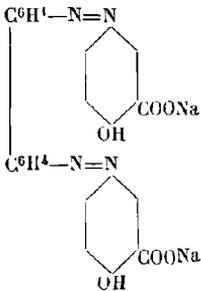
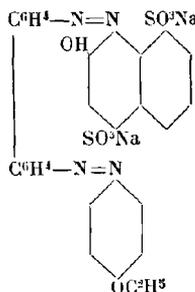
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
GRIESS. <i>Ber.</i> XIX (1886), 313.	Voir caractères analytiques du brun Bismark n° 25.	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales</b></p> Constitue la majeure partie des marques rouges de Brun Bismark (voir ce colorant), possède une légère affinité pour le coton non mordancé. Les colorants encore plus complexes (Brun Cachou) teignent directement le coton.
IND. CHIM. BALE. <i>Brev. franç.</i> 219923, du 7 mars 1892.	Asp. : Poudre brune. H <sup>2</sup> O : Solution brun jaunâtre. Alc. : Peu soluble. HCl : Précipité brun foncé. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> : Solution brune, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Rien.	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> Colorant teignant le coton sur bain alcalin en brun jaunâtre, n'est pas diazotable. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides, et aux alcalis. <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> HCl à 1/2 : Fonce la nuance. NaOH : Rien. C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> bouillant : fibre démontée.
K. OEHLEK. <i>D. R. P.</i> , 65863, 28 décembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 399.	Asp. : Poudre brun foncé. H <sup>2</sup> O : Solution brun rouge. HCl : Précipité brun. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> : Solution brun violacé, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Rien.	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> Teint le coton sur bain de sel marin en brun foncé, se laisse diazotter sur fibre et donne avec la chrysoïdine, le Brun Bismark, la métaphénylène diamine, etc., des bruns solides aux alcalis. Teint le cuir en brun rouge. <b>Solidité</b> : Solidité à la lumière de la Vésuvine. <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> Fibre facilement démontée par l'acide acétique bouillant.
BADISCHE. <i>D. R. P.</i> , 42814, 18 avril 1887. <i>Monit. scient.</i> (1887), 1083	Asp. : Poudre bronzée violet noir. H <sup>2</sup> O : Solution rouge brun violacé. HCl : Précipité violet. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité violet. Alc. caust. : Solution violet rouge C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> : Solution violette.	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> Teint le coton en violet noir foncé sur bain alcalin ou bain de sel, la laine sur bain neutre. Les nuances se laissent facilement remonter avec les couleurs basiques. <b>Solidité</b> : Les teintures sur laine sont solides au foulon, mais très sensibles aux acides et à la lumière. <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> HCl à 1/2 : Fibre bleu noir. NaOH : Violet rouge.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
139	<p>a <i>Naphtalène 1-5 bisazo : <math>\alpha</math> naphtylamine <math>\alpha</math> sulfonate de sodium, <math>\alpha</math> naphtylamine <math>\alpha</math> sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rouge naphtylène.</b></p>	Action du dérivé tétrazoïque de la naphtylène diamine 1. 5. sur deux molécules d'acide naphthionique.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{20} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
140	<p>a <i>Naphtalène 3. 7. disulfonate de sodium 1. 5. bisazo phenetol-phenetol.</i></p> <p>b <b>Jaune d'or diamine.</b></p>	Action du dérivé tétrazoïque de la naphtylène diamine disulfonée 1. 5. 3. 7. sur deux molécules de phénol et éthérisation du colorant obtenu.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{26} H^{22} N^4 S^2 O^8 Na^2</math></p>
141	<p>a <i>Naphtalène 3. 7. disulfonate de sodium 1. 5. bisazo : <math>\alpha</math> naphtylamine — <math>\alpha</math> naphtylamine.</i></p> <p>b <b>Cachou diamine.</b></p>	Action du dérivé tétrazoïque de la naphtylène diamine disulfonée 1. 5. 3. 7. sur deux molécules d' $\alpha$ naphtylamine.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{20} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>BADISCHE. D.R.P., 39954, 9 nov. 1886. <i>Mon. scient.</i> (1887), 345.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge. HCl : Précipité violet noir. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu indigo, par dilution précipité violet noir. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en rouge sur bain alcalin, mais a peu d'emploi, les couleurs de benzidine ayant plus d'affinité pour la fibre. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière et aux acides. HCl à 1/3 : Fibre violet bleu. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> à 1/3 : Rouge violacé sale.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>Monit. scient.</i> (1893), 536.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune d'or. H<sup>2</sup>O : Peu soluble à froid, plus soluble à chaud en jaune. HCl : Précipité jaune brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rouge, par dilution, précipité jaune. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur coton en bain alcalin un jaune d'or, teint la laine sur bain neutre en jaune. <b>Solidité</b> : Ne vire pas aux alcalis comme chrysamine, moins soluble au foulon et aux acides. Insensible aux sels métalliques.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/3 : Fibre jaune brun. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> à 1/3 : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>Monit. scient.</i> (1894), 255.</p>	<p>Asp. : Poudre brun noir. H<sup>2</sup>O : Solution rouge bordeaux. HCl : Précipité bleu violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet bleu, par dilution précipité bleu. Alc. caust. : Précipité rouge brun incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin en grenat brunâtre, la fibre diazotée ne donne que des nuances peu intéressantes avec les développeurs, mais passée en bain acide ou alcalin bouillant après le diazotage, on obtient un brun cachou très solide <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux alcalis et aux acides, assez solide à la lumière surtout les teintures diazotées et décomposées par les acides.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
142	<p>a <i>Diphényle bisazo α naphtylamine α sulfonate de sodium α naphtylamine α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rouge Congo.</b></p>	Action du tétrazodiphényle (benzidine bis diazotée) sur deux molécules d'acide naphthionique.	 <p><math>C^{32} H^{22} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
143	<p>a <i>Diphényle bisazo α naphtylamine α sulfonate de sodium α naphtol α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Congo Corinthe G.</b></p>	Action du tétrazodiphényle, sur une molécule d'acide naphthionique et une molécule d'α naphtol α sulfonate de sodium N.W.	 <p><math>C^{32} H^{21} N^5 S^2 O^7 Na</math></p>
144	<p>a <i>Diphényle bisazo α naphtylamine α sulfonate de sodium orthoxybenzoate de sodium.</i></p> <p>b <b>Benzo orangé R.</b></p>	Action du tétrazodiphényle, sur une molécule d'acide naphthionique et une molécule d'acide salicylique.	 <p><math>C^{29} H^{19} N^5 S^2 O^6 Na^2</math></p>

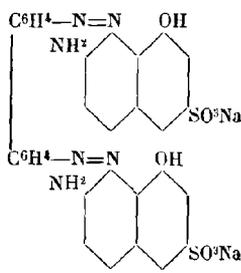
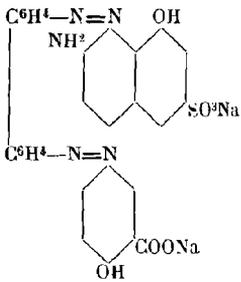
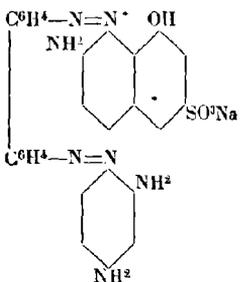
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>P. DÆTTIGER. <i>D.R.P.</i>, 28753, 27 février 1884. <i>Monit. scient.</i> (1884), 842. O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1886), 19, 1749.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge brun. <b>HCl</b> : Précipité bleu noir. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité bleu. <b>Alc. Caust.</b> : Précipité rouge brun <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Précipité bleu violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> La première couleur substantive pour coton ; teint cette fibre en rouge vif sur bain alcalin. <b>Solidité</b> : Résiste mieux au savonnage que tous les autres rouges substantifs, mais est d'une grande sensibilité aux acides, ce qui a fait beaucoup restreindre son emploi. Très peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleue. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> à 1/2 : Fibre bleu violacé. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>A. G. LÜR ANILINE. <i>D.R.P.</i> 39096, 29 août 1886 <i>Monit. scient.</i> (1886), 1234.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir violacé à reflets bronzés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge vineux. <b>HCl</b> : Précipité violet. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité violet foncé. <b>Alc. Caust.</b> : Solution rouge cerise. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en grenat, réserve bien la soie dans les tissus mi-soie. Se laisse facilement ronger à l'acétate d'étain. <b>Solidité</b> : Résiste bien au savonnage, assez sensible aux acides. Peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleue. <b>NaOH</b> : Fibre rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> à 1/2 : Fibre violet bleu. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>FR. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 44757, 23 avril 1887</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune rougeâtre. <b>HCl</b> : Solution violet rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet bleu, par dilution précipité gris violacé. <b>Alc. Caust.</b> : Précipité incomplet brunâtre. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Solution violet gris.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en orangé sur bain alcalin, se laisse facilement ronger à l'étain. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière. Bonne solidité au savonnage. Peu solide aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre gris bleu. <b>NaOH</b> : Fibre ponceau. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre gris violacé. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>

NUMÉROS	a NOMS SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
145	<p>a <i>Diphényle bisazo β naphtylamine 3.6. disulfonate de sodium — β naphtylamine 6. monosulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Congo brillant G.</b></p>	Action du tétrazodiphényle sur une molécule de β naphtylamine disulfonée R (2. 3. 6) et une molécule de β naphtylamine monosulfonée Br. (2. 6.).	 <p><math>C^{32} H^{24} N^6 S^3 O^9 Na^3</math></p>
146	<p>a <i>Diphényle bisazo orthoxybenzoate de sodium — orthoxybenzoate de sodium.</i></p> <p>b <b>Chrysamine G.</b> Flavophénine.</p>	Action du tétrazodiphényle sur deux molécules de salicylate de sodium.	 <p><math>C^{26} H^{16} N^4 O^6 Na^2</math></p>
147	<p>a <i>Diphényle bisazo β naphtol γ disulfonate de sodium — phenetol.</i></p> <p>b <b>Ecarlate diamine B.</b> Rouge direct B.</p>	Action du tétrazodiphényle sur une molécule de β naphtol γ disulfonate de sodium et une molécule de phénol = Congo P; ce colorant éthylé donne l'Ecarlate diamine.	 <p><math>C^{39} H^{22} N^9 S^2 O^8 Na^2</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>A. G. FÜR ANILINE. <i>D.R.P.</i> 41095, 30 mars 1887</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge brun. <b>HCl</b> : Précipité brun violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité brun violacé. <b>Alc. caust.</b> Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Solution rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton et le mi-soie sur bain alcalin, la laine sur sulfate de soude en rouge ponceau. <b>Solidité</b> : Résiste un peu mieux aux acides que R. Congo, peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/3 : Fibre violet noir. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Fibre violet rouge. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i> 31658, 14 juin 1884. <i>Monit. Scient.</i> (1885), 492.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très peu soluble. Solution trouble jaune brun, plus soluble jaune orangé dans le savon. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge brun <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Précipité brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Très employé pour la teinture de la pièce coton et mi-soie, de l'indienne, etc., sur bain alcalin avec savon. Teint la laine sur bain neutre, la soie sur bain acétique. <b>Solidité</b> : Couleur très solide à la lumière sur laine et soie, un peu moins sur coton. Bonne solidité à l'eau, aux alcalis et aux acides. Les nuances virent au jaune brunâtre avec les sels de chrome et deviennent très solides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/3 : Fibre brun sale. <b>NaOH</b> : Fibre ponceau. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i> 54084, 28 juill. 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1891), 492.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline rouge feu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge, cristallise par refroidissement. <b>HCl</b> : Précipité brun violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violette, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> Solution rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin; donne sur laine un bel écarlate. (teinture sur bain neutre) employé dans l'impression sur laine, teint la laine en ponceau brillant. <b>Solidité</b> : Beaucoup plus solide aux acides que les rouges directs précédents, même solidité à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/3 : Fibre brun violacé. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien. Fibre lâche à l'eau bouillante.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE.
148	a <i>Diphényle bisazo oxytoluique-oxytoluique.</i> (Sel de sodium). b <b>Jaune de crésotine G.</b>	Action du tétrazodiphényle sur deux molécules d'acide ortho ou métacrésotinique.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{COONa} \end{array} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{COONa} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array} \end{array}$ $\text{C}^{28} \text{H}^{22} \text{N}^4 \text{O}^6 \text{Na}^2$
149	a <i>Diphényle bisazo métatoluyène diamine sulfonate de sodium — métatoluyène diamine sulfonate de sodium.</i> b <b>Brun toluylène G.</b>	Action du tétrazodiphényle sur deux molécules d'acide métatoluyène diamine sulfonique.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup (\text{NH}_2)^2 \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \\ \diagdown (\text{NH}_2)^2 \end{array} \end{array}$ $\text{C}^{28} \text{H}^{24} \text{N}^8 \text{S}^2 \text{O}^6 \text{Na}^2$
150	a <i>Diphényle bisazo <math>\gamma</math> amidonaphtolsulfonate de sodium — <math>\gamma</math> amidosulfonate de sodium.</i> b <b>Noir diamine RO.</b>	Action du tétrazodiphényle sur deux molécules de $\gamma$ amidonaphtol sulfonate de sodium en solution alcaline.	$\begin{array}{c} \text{SO}^2\text{Na} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{NH}^2 \end{array} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N} \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{NH}^2 \end{array} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N} \end{array}$ $\text{C}^{32} \text{H}^{22} \text{N}^6 \text{S}^2 \text{O}^8 \text{Na}^2$

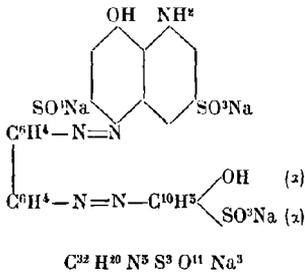
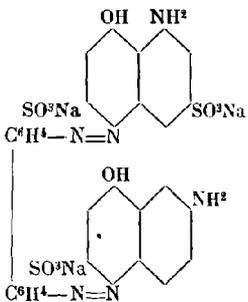
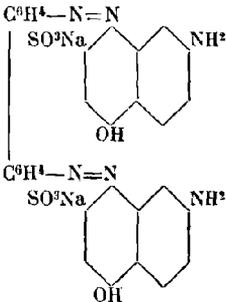
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>K. OEHLER. <i>Monit. Scient.</i> (1892) 431. — — (1893) 260.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble, jaune. <b>HCl</b> : Précipité jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> S'emploie pour la teinture des tissus mixtes, il donne un beau jaune sur coton et réserve assez bien la soie. <b>Solidité</b> : Beaucoup moins solide à la lumière que chrysamine. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Nuance plus brunâtre. <b>NaOH</b> : Fibre jauné orangé. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien.</p>
<p>K. OEHLER. <i>D.R.P.</i> 58637.14 avril 1890. <i>M. nit. Scient.</i> (1892), 430.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution brune. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun rouge, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin, donne un brun jaunâtre assez foncé. Employé pour la teinture du m-soie. <b>Solidité</b> : Résiste assez bien aux acides, peu solide à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> : Rien. Fibre lâche à C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i> 55648, 5 juin 1890. <i>Monit. Scient.</i> (1890) 1090. — — (1891), 492.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noire. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir violacé. <b>HCl</b> : Précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin, s'emploie comme pied sous noir d'aniline, indigo, noir ou campêche. Peut se diazoter sur fibre, avec <math>\alpha</math> naphtylamine éther : gros bleu ; avec résorcine et <math>\beta</math> naphtol : noir noir. <b>Solidité</b> : Les nuances obtenues résistent assez bien au frottement et au foulon, moins bien à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleuit. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
151	<p>a <i>Diphénylèbisazo γ amidonaphtolsulfonate de sodium. γ amidonaphtolsulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Violet diamine N.</b></p>	<p>Isomère du précédent, obtenu en combinant le tétrazodiphényle avec le γ amidonaphtolsulfonique en liqueur acide, puis transformation en sel de soude.</p>	 <p><math>C^{32} H^{22} N^6 S^2 O^8 Na^2</math></p>
152	<p>a <i>Diphénylèbisazo γ amidonaphtolsulfonate de sodium-salicylate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rouge solide diamine F.</b></p>	<p>Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule de salicylate de sodium et 1 molécule de γ amidonaphtol sulfonique en liqueur acide.</p>	 <p><math>C^{24} H^{19} N^5 S O^7 Na^2</math></p>
153	<p>a <i>Diphénylèbisazo γ amidonaphtol sulfonate de sodium, métaphénylène diamine.</i></p> <p>b <b>Brun diamine V.</b></p>	<p>Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule de γ amidonaphtol sulfonique et 1 molécule de métaphénylène diamine en liqueur acide.</p>	 <p><math>C^{32} H^{22} N^7 S O^4 Na</math></p>

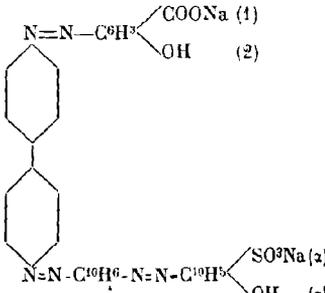
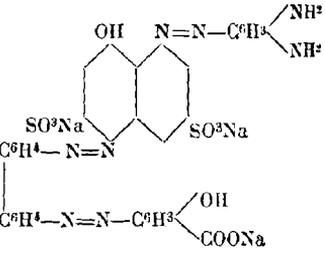
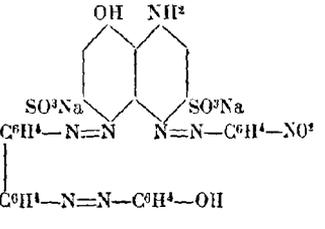
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>L. CASSELLA. <i>D. R. P.</i>, 55648, 5 juin 1890. <i>Mon. scient.</i> (1890), 1090. " (1891), 492.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet rougeâtre. <b>HCl</b> : Précipité violet noir. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité violacé. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton et la laine sur bain de Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> en violet rougeâtre. Pas diazotable. <b>Solidité</b> : Les nuances sur laine sont assez solides à la lumière, celles sur coton beaucoup moins.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre violet bleu. <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D. R. P.</i>, 55648, 5 juin 1890. <i>Mon. scient.</i> (1890), 1090. " (1891), 492.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble en rouge brunâtre. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet bleu, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en bain alcalin en rouge un peu brunâtre, mais est surtout intéressant pour laine qui se teint en bain neutre ou légèrement acide : par un passage en fluorure de chrome bouillant, on obtient des nuances d'une grande solidité au foulon et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre rouge brun. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien. <b>Cendres</b> : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D. R. P.</i>, 55648, 5 juin 1890. <i>Mon. scient.</i> (1890), 1090. " (1891), 492.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun noirâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, soluble à chaud, brun rouge. <b>HCl</b> : Précipité brun violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu violacé, par dilution précipité corinthe. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne un helio foncé sur coton, se laisse facilement diazoter et copuler avec résorcine, naphthol, diamines, brun Bismark, donne ainsi des loutres solides utilisés pour la teinture des velours coton. <b>Solidité</b> : Les teintes diazotées sont solides au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleutée légèrement. <b>NaOH</b> : Rougit fortement. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Brun violacé.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
154	a <i>Diphénylebisazo dioxy-naphtoïque sulfonate de sodium — dioxynaphtoïque sulfonate de sodium.</i> b <b>Gris direct R.</b>	Action du tétrazodiphényle sur 2 molécules d'acide dioxynaphtoïque monosulfoconjugué.	$\begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^{10}\text{H}^3 \begin{cases} \text{SO}^2\text{Na} \\ \text{COONa} \\ \text{OH} \end{cases} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^{10}\text{H}^3 \begin{cases} \text{SO}^2\text{Na} \\ \text{COONa} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases} \end{array}$ $\text{C}^{32} \text{H}^{18} \text{N}^4 \text{S}^2 \text{O}^{14} \text{Na}^4$
155	a <i>Diphényle bisazo amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3. 6. — amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3. 6.</i> b <b>Bleu diamine 2 B.</b>	Action du tétrazodiphényle sur 2 molécules amidonaphtol disulfonate de sodium (acide H) en solution alcaline.	$\begin{array}{l} \text{OH} \quad \text{NH}^2 \\   \quad   \\ \text{SO}^2\text{Na} \quad \text{SO}^2\text{Na} \\   \quad   \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \quad \text{SO}^2\text{Na} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}^2 \\   \quad   \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} \end{array}$ $\text{C}^{32} \text{H}^{20} \text{N}^6 \text{S}^4 \text{O}^{14} \text{Na}^4$
156	a <i>Diphénylebisazo amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3. 6. — a naphtylamine.</i> b <b>Azomauve R.</b>	Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule d'amidonaphtoldisulfoné H et une molécule d' $\alpha$ naphtylamine.	$\begin{array}{l} \text{OH} \quad \text{NH}^2 \\   \quad   \\ \text{SO}^2\text{Na} \quad \text{SO}^2\text{Na} \\   \quad   \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^{10}\text{H}^6\text{NH}^2 \end{array}$ $\text{C}^{32} \text{H}^{22} \text{N}^6 \text{S}^2 \text{O}^7 \text{Na}^4$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ
<p>IND. CHIM. BAILE. <i>Brev. franç.</i> 220468 du 28 mars 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), Br. 28.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris violacé foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violette à chaud, peu soluble à froid. <b>Alc.</b> : Insoluble <b>HCl</b> : Précipité bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution indigo, par dilution précipité bleu grisâtre. <b>Alc. caust.</b> : Précipité violet rougeâtre foncé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint directement le coton en gris violacé. <b>Solidité</b> : Même solidité que Benzo bleu noir.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre gris bleu. <b>NaOH</b> : Fibre gris bleu. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre gris bleu. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : fibre décolorée.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.P.A.</i> 35560, 14 mai 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 201.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleue. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Précipité violet bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre par dilution précipité bleu violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin en nuance analogue à Benzoazurine G. Se laisse diazoter; avec naphtylamine éther donne un bleu indigo cuivré assez solide. <b>Solidité</b> : Les nuances développées sont assez solides au savonnage et au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/2 : Rien. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre facilement décolorée.</p>
<p>K. OEHLER. <i>D.R.P.</i> 70201, 6 déc. 1890. <i>Monit. scient.</i> (1892), 256. — — (1893) Br. 44 — — (1893) 259.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun noir. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet rougeâtre. <b>HCl</b> : Précipité violet bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre par dilution précipité violet bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet rougeâtre sale.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en violet rouge, ne se prête pas à la teinture du mi-soie. La couleur est diazotée sur fibre, avec métaphénylène diamine on obtient un noir solide, avec un mordantage à Cr<sup>+2</sup>F<sup>16</sup>, on obtient une nuance plus bleue et plus solide.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> : Fibre violet bleu. <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge sale. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre violette. <b>Cendres</b> : Quelquefois Cr<sup>+3</sup>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
157	<p>a <i>Diphényle bisazo amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3. 6.</i> — <i>α naph-tolsulfonate de sodium 1.4.</i></p> <p>b <b>Bleu diamine BX.</b></p>	Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule d'amidonaph-toldisulfoné H et 1 molécule d'amidonaphtolsulfonate de sodium de Neville et Winther.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{22} H^{20} N^3 S^3 O^{11} Na^3</math></p>
158	<p>a <i>Diphényle bisazo amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3. 6.</i> — <i>amidonaphtol 2. 8. monosulfonate de sodium 6.</i></p> <p>b <b>Noir diamine BH.</b></p>	Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule d'amidonaph-toldisulfoné H et une molécule de $\gamma$ amidonaphtolsulfonate de sodium en liqueur alcaline.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{32} H^{21} N^6 S^3 O^{11} Na^3</math></p>
159	<p>a <i>Diphénylebisazo amidonaphtol 2. 5. sulfonate de sodium 7.</i> — <i>amidonaphtol 2. 5. sulfonate de sodium 7.</i></p> <p>b <b>Violet d'oxamine.</b></p>	Action du tétrazodiphényle sur 2 molécules d'amidonaphtol 2. 5. sulfonate de sodium 7. en liqueur alcaline.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{31} H^{22} N^6 S^2 O^8 Na^2</math></p>

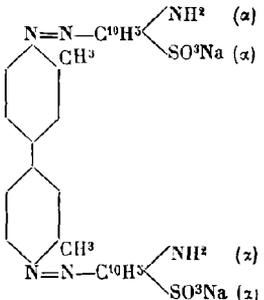
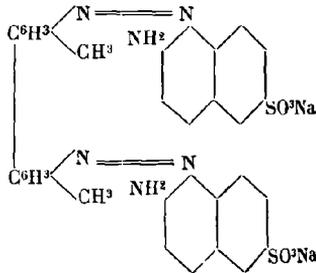
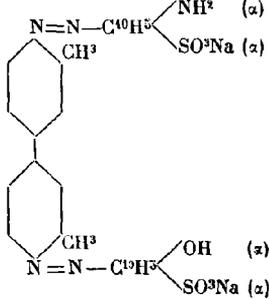
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 63462.30 juin 1894 <i>Mon. scient.</i> (1882), <i>Br.</i> 43</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Précipité bleu violacé incomplet. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité bleu violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en bleu grisâtre, se laisse diazoter sur fibre et donne des bleus foncés avec les développeurs AD et AN. <b>Solidité</b> : Les nuances diazotées sont solides au lavage et au foulon. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre violet bleu. <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 63462.30 juin 1894 <i>Monif. scient.</i> (1893), <i>Br.</i> 43.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet noir. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu légèrement dichroïque. <b>HCl</b> : Précipité violet rouge incomplet. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité violet rouge. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet rouge</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en noir bleu, diazoté sur fibre il donne avec les développeurs, spécialement la m. phénylène diamine et le β naphтол, des noirs solides intéressants pouvant être remontés avec bleu méthylène, etc. <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux alcalis foulonnage et aux acides; solidité à la lumière assez bonne avec couleurs foncées. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/4 : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre rougit. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/5 : Rien.</p>
<p>BADINCHE <i>Brev. franç.</i> 227892, (1893).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noirâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet rouge. <b>HCl</b> : Précipité violet noir. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité violet rouge. <b>Alc. caust.</b> : Précipité incomplet violet rougeâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en violet rouge foncé. Se laisse diazoter et donne avec le chlorhydrate d'éthyl β naphtylamine un bleu violacé assez solide, avec la m. phénylène diamine un brun solide. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière et aux acides, solidité moyenne au lavage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Violet bleu. <b>NaOH</b> : Rougit légèrement. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/5 : Rien.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
160	<p>a <i>Diphényle bisazo salicylate de sodium naphthalène azo α naphthol α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Benzogris R.</b></p>	<p>Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule de salicylate de sodium et 1 molécule d'α naphtylamine, diazotation de la couleur obtenue et copulation avec l'α naphthol sulfonate de sodium NW.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{39} H^{24} N^6 S O^7 Na^2</math></p>
161	<p>a <i>Diphényle bisazo Salicylate de sodium oxynaphthalène disulfonate de sodium azo métaphénylène diamine.</i></p> <p>b <b>Bronze diamine G.</b></p>	<p>Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule d'amidonaphthol disulfonate de sodium H et 1 molécule de salicylate de sodium en liqueur alcaline, diazotation de la couleur obtenue et copulation avec 1 molécule de métaphénylène diamine.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{35} H^{20} N^8 S^2 O^{10} Na^3</math></p>
162	<p>a <i>Diphényle bisazo-phénol-Paranitro benzéneazamidonaphthol 1-8 disulfonate de sodium, 3.6</i></p> <p>b <b>Vert diamine B.</b></p>	<p>Action du tétrazodiphényle sur 1 molécule de phénol en solution alcaline, puis 1 molécule du colorant obtenu en faisant réagir le diazo de la parnitraniline diazotée sur l'amido naphthol disulfoné II en liqueur acide.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{36} H^{22} N^8 S^2 O^9 Na^2</math></p>

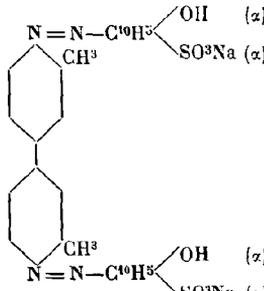
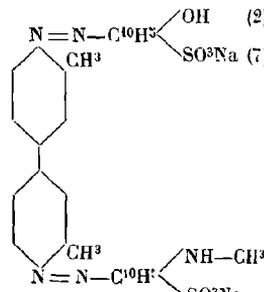
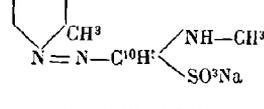
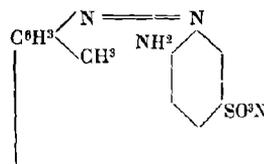
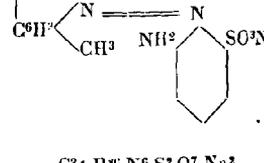
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE ET SOLIDITÉ.
<p>F. F. BAYER D.R.P. 57331, 12 juil. 1890. Monit. scient. (1891), 648. " (1892), 427.</p>	<p>Asp. : Poudre gris noir. H<sup>2</sup>O : Solution brun violacé. HCl : Précipité noir. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu noir, par dilution précipité noir. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en gris violacé sur bain alcalin. Solidité : Solidité moyenne aux acides et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Rien. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Rien. SnCl<sup>2</sup> : Fibre décolorée à l'ébullition.</p>
<p>L. CASSELLA. D.R.P. 66351, 6 juin 1891. Monit. Scient. (1892), 324. " (1893), 263.</p>	<p>Asp. : Poudre bronze. H<sup>2</sup>O : Solution brun verdâtre. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Précipité brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé pour la teinture de la pièce coton et mi-soie, en bronze mode et olive. Solidité : Peu solide à la lumière surtout en couleurs claires.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre brun rouge sale. NaOH : Fibre brun orangé. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Fibre plus rouge. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre jaune sale.</p>
<p>L. CASSELLA. D.R.P. 66351, 6 juin 1891. Monit. Scient. (1892), 324. " (1893), 263.</p>	<p>Asp. : Poudre noir verdâtre. H<sup>2</sup>O : Solution vert jaunâtre. HCl : Solution bleue. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rouge, par dilution bleue. Alc. caust. : Solution jaune verdâtre sale. Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Premier colorant vert azoïque, tire sur coton en bain alcalin, employé pour obtenir sur mi-soie des verts clairs. Solidité : Assez solide aux alcalis, vire facilement aux acides, peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre gris sale. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Vert bleuâtre sale. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre jaune sale.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
163	<p>a <i>Disulfodiphényle bisazo naphthalène azo α naphtol sulfonate de sodium — α naphtol α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Benzbleu noir G.</b></p>	<p>Action du tétrazo de la disulfobenzidine sur 1 molécule d'α naphtylamine, rediazotation et copulation à 2 molécules d'α naphtol sulfonate de sodium NW.</p>	<p style="text-align: right;">OH (2) SO<sup>3</sup>Na (2)</p> <p style="text-align: right;">OH (2) SO<sup>3</sup>Na (2)</p> <p style="text-align: center;">C<sup>12</sup> H<sup>23</sup> N<sup>6</sup> S<sup>4</sup> O<sup>14</sup> Na<sup>4</sup></p>
164	<p>a <i>Mononitrodiphénylebisazo salicylate de sodium α naphtol α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rouge d'Anthracène.</b></p>	<p>Action du tétrazo de la mononitrobenzidine fusible à 141° sur 1 molécule de salicylate de sodium et 1 molécule d'α naphtol sulfonate de sodium NW.</p>	<p style="text-align: right;">OH (1) COONa (2)</p> <p style="text-align: right;">OH (2) SO<sup>3</sup>Na (2)</p> <p style="text-align: center;">C<sup>29</sup> H<sup>17</sup> N<sup>3</sup> S O<sup>9</sup> Na<sup>2</sup></p>
165	<p>a <i>Parasulfobenzène azodiphényle bisazo résorcine — salicylate de sodium.</i></p> <p>b <b>Brun Congo G.</b></p>	<p>Action du diazosulfanilique sur l'orangé pour drap: (tétrazo diphényle sur résorcine et salicylate de sodium).</p>	<p style="text-align: right;">OH (1) SO<sup>3</sup>Na</p> <p style="text-align: right;">OH (1) COONa (2)</p> <p style="text-align: center;">C<sup>31</sup> H<sup>21</sup> N<sup>6</sup> S O<sup>3</sup> Na<sup>3</sup></p>
166	<p>b <b>Brun Congo R.</b></p>	<p>Obtenu avec le diazo de l'acide naphthionique.</p>	<p style="text-align: right;">OH (1) COONa (2)</p> <p style="text-align: center;">C<sup>31</sup> H<sup>21</sup> N<sup>6</sup> S O<sup>3</sup> Na<sup>3</sup></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>F. F. BAYER. <i>D. R. P.</i> 44779, 10 janvier 1887, <i>Friedlaender II.</i> 403. <i>Schulz et Julius</i> (1893), n° 225.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noire. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir bleu. <b>HCl</b> : Précipité noir bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution noir verdâtre, par dilution précipité noir bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin en gris bleuté. Se laisse très facile- ment ronger au zinc ou à l'étain. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, aux acides et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre gris bleu. <b>NaOH</b> : Fibre gris violacé. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre gris bleu. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre facilement décolorée.</p>
<p>IND. CHIM. BALE. <i>D. R. P.</i> 72867, 23 juil- let 1892. <i>Brev. Franç.</i> 223176. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 467. » (1894), 580, 582.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, solu- ble à chaud en rouge. <b>Alc.</b> : Peu soluble. <b>HCl</b> : Précipité rouge flocon- neux. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge cramoisi, par dilution précipité rouge. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Peu d'affinité pour le coton, teint la laine en bain acide, en rouge jaunâtre, par un mordantage subséquent au fluorure de chrome donne des nuances très solides. <b>Solidité</b> : Nuances chromées sur laine, grand teint au foulon, assez solide aux acides et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre plus jaune. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien. <b>Cendres</b> : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE. <i>D. R. P.</i> 46328, 23 juin 1888. <i>Monit. Scient.</i> (1888), 4471.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge brunâtre. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution précipité brun violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain de sel en brun. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides. Vire aux alcalis au brun rouge.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre brun rouge, lâche rouge <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
167	<p>a <i>Orthoditolyle bisazo α naphtylamine α sulfonate de sodium—α naphtylamine α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Benzopurpurine 4 B.</b> Azamine 4 B. Ecarlate solide.</p>	Action du tétrazoditolyle (orthotolidine bis diazotée) sur deux molécules d'acide naphthionique.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{26} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
168	<p>a <i>Orthoditolyle bisazo β naphtylamine β sulfonate de sodium β naphtylamine β sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Benzopurpurine B.</b></p>	Action du tétrazoditolyle sur deux molécules de β naphtylamine monosulfonate de sodium de Brœnner.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{26} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
169	<p>a <i>Orthoditolyle bisazo — α naphtylamine α sulfonate de sodium — α naphtol α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Congo corinthe B.</b></p>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule d'acide naphthionique et une molécule d'α naphtol α sulfonique N W.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{25} N^5 S^2 O^7 Na^2</math></p>

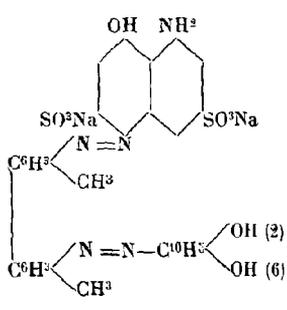
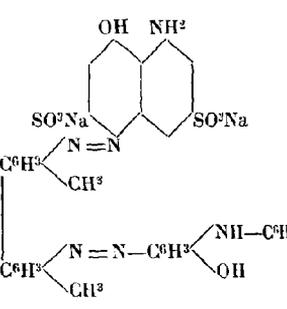
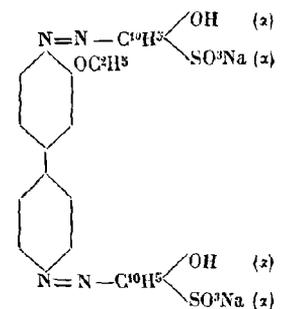
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>A. G. FÜR ANILINE. D.R.P., 35615, 17 mars 1885. <i>Monit. Scient</i> (1885), 1261.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Précipité bleu violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité bleu. Alc. caust. : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O : Précipité brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Couleur d'un grand emploi pour la teinture en rouge de la cotonnade et des tissus mi-soie. Se laisse bien ronger. <b>Solidité</b> : Un peu moins sensible aux acides que Rouge Congo, même fugacité à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/3 : Fibre bleu violacé. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/5 : Fibre brun rouge SnCl<sup>2</sup> : Facilement décolorée à l'ébullition.</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE. D.R.P., 35615, 17 mars 1885. <i>Monit. Scient.</i> (1885), 1261.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge brun. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité brun violacé. Alc. caust. : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O : Solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en rouge un peu plus jaunâtre que 4 B. A plus d'affinité pour la laine et la soie. <b>Solidité</b> : Moins sensible aux acides que 4 B, plus solide au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre brune. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/5 : Fibre rouge brunâtre.</p>
<p>A. G. FÜR ANILINE. D.R.P., 39096, 29 août 1886 <i>Monit. Scient.</i> (1886), 1234</p>	<p>Asp. : Poudre noir violacé à reflets bronzés. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vineux. HCl : Précipité violet. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité violet bleu. Alc. caust. : Solution cerise. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O : Solution rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé pour l'obtention des teintes modes violacées sur tissus coton et mi-soie. <b>Solidité</b> : Assez sensible aux acides, quoique moins que la marque G, fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/4 : Fibre violette. NaOH : Fibre rouge. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/5 : Fibre légèrement plus bleue. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre décolorée.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
170	<p>a <i>Orthoditolyle bisazo α naphtol α sulfonate de sodium — α naphtol α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Azobleu.</b></p>	Action du tétrazoditolyle sur deux molécules d'α naphtol α sulfonate de sodium N W.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{26} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
171	<p>a <i>Orthoditolyle bisazo β naphtylamine δ monosulfonate de sodium méthyl β naphtylamine δ monosulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rosazurine G.</b></p>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule de β naphtylamine δ monosulfonate de sodium et une molécule de méthyl β naphtylamine δ monosulfonate de sodium.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{35} H^{26} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
172	b <b>Rosazurine B.</b>	Obtenu avec deux molécules du dérivé méthylé.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{35} H^{26} N^6 S^2 O^6 Na^2</math></p>
173	<p>a <i>Orthoditolylebisazo β naphtylamine β sulfonate de sodium β naphtylamine α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Deltapurpurine 5 B.</b> Rouge diamine B.</p>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule de β naphtylamine sulfonée de Brænner et une molécule de β naphtylamine δ monosulfonée (acide F).	
174	b <b>Deltapurpurine 7 B.</b> Rouge diamine 3 B.	Obtenue avec 2 molécules d'acide F.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{26} N^6 S^2 O^7 Na^2</math></p>

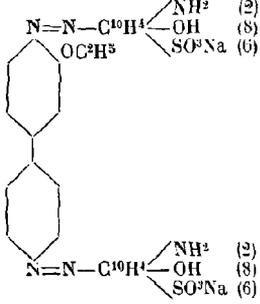
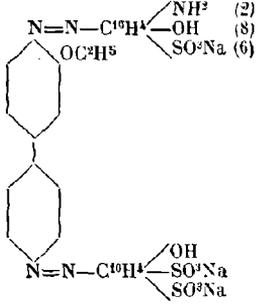
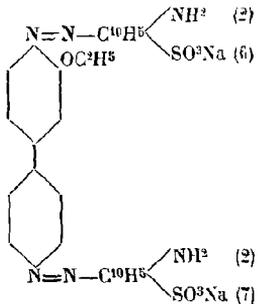
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 33344, 4<sup>e</sup> août 1885. <i>Monit. Scient.</i> (1885), 1261</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violette, plus rouge à chaud qu'à froid. <b>HCl</b> : Précipité violet bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité violet bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge fuchsine. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en bleu violacé. <b>Solidité</b> : Vire facilement aux alcalis et au fer chaud, peu sensible aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre violette. <b>NaOH</b> : Fibre rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/5 : Rien. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 42021, 15 avril 1886 <i>Monit. Scient.</i> (1886).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge fuchsine. <b>HCl</b> : Précipité violet rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité violet rouge. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en rose violacé, est remplacé actuellement par l'Erica. <b>Solidité</b> : Peu solide aux acides, assez aux alcalis, peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre jaune brun pâle. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien. <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Facilement décolorée.</p>
<p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i> 42021, 15 av. 1886. L. CASSELLA ET C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i> 43740, 17 fév. 1887. <i>Monit. Scient.</i> (1888), 47.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution orangé rouge. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution, précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution précipité rouge orangé. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Solution brune.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en rouge très pur sur bain alcalin. <b>Solidité</b> : Solidité aux acides intermédiaire entre Benzopurpurine B et 4 B, assez solide aux alcalis, peu solide à la lumière,</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre brune. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/5 : Fibre décolorée à l'ébullition.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
173	a <i>Orthoditolylebisazo métatolylène diamine sulfonate de sodium — orthoxytoluate de sodium.</i> b <b>Orangé toluylène G.</b>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule de métatolylène diamine sulfonée et une molécule d'acide ortho crésotinique.	  $C^{28} H^{26} N^6 S O^6 Na^2$
176	b <b>Orangé toluylène R.</b>	Obtenu avec 2 molécules de métatolylène diamine sulfonée.	 $C^{28} H^{26} N^6 S O^6 Na^2$
177	a <i>Orthoditolylebisazo amidonaphtolsulfonate de sodium 2.5.7. α naphtol α sulfonate de sodium.</i> b <b>Bleu d'oxamine 3 R.</b>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule d'amidonaphtolsulfon <sup>α</sup> 2. 5. 7. et une molécule d'α naphtol α sulfonique NW.	  $C^{34} H^{25} N^5 S^2 O^7 Na^3$
178	a <i>Orthoditolyle bisazo amidonaphtol 1.8 disulfonate de sodium 3.6 amidonaphtol 1.8 disulfonate de sodium 3.6.</i> b <b>Bleu diamine 3 B.</b>	Action du tétrazoditolyle sur deux molécules d'amidonaphtol disulfonate de sodium (acide H) en solution alcaline.	  $C^{34} H^{24} N^6 S^4 O^{11} Na^4$

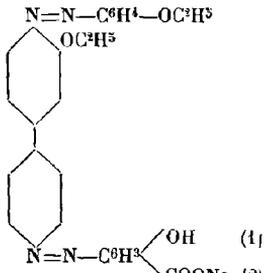
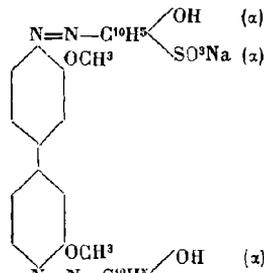
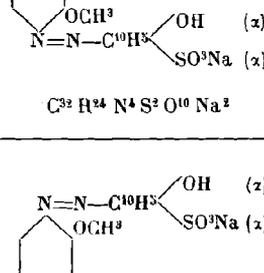
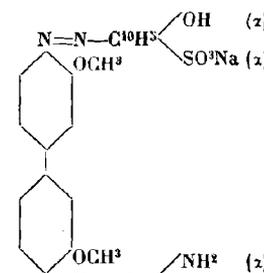
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>K. OEHLER D.R.P. 47233, 25 avr. 1888. <i>Monit. scient.</i> (1888), 1357.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune orangé. H<sup>2</sup>O : Solution jaune brun. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge fuchsine, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution rouge orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Très employé pour la teinture des tissus mi-soie, teinture sur bain alcalin ou sel marin, réserve bien la soie. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides, moins au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante. HCl à 1/2 : Fibre brun rouge. NaOH : Fibre rouge orangé.</p>
<p>BADICHE <i>Brev. franç.</i> 227892 (1893)</p>	<p>Asp. : Poudre noirâtre. H<sup>2</sup>O : Solution violette. HCl : Précipité gris violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilu- tion précipité héliotrope. Alc. caust. : Solution rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint directement le coton sur bain alcalin en bleu violacé, se laisse diazoter sur fibre, mais donne des nuances moins intéressantes que le violet d'oxamine. <b>Solidité</b> : Même solidité.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Rien. NaOH : Rougit légèrement. C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup> : Bleuît légèrement.</p>
<p>L. CASSELLA. D.R.P., 63462, 30 juin 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 42.</p>	<p>Asp. : Poudre gris bleu. H<sup>2</sup>O : Solution bleue. HCl : Solution violet bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité bleu violacé. Alc. caust. : Précipité violet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en bleu, se laisse diazoter sur fibre, donne des nuances plus bleues que la marque 2 B. <b>Solidité</b> : Même solidité.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Rien NaOH : Fibre rougit légèrement. C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup> : Fibre verdit un peu.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
179	a <i>Orthoditolyle bisazo amidonaphtol 1.8 disulfonate de sodium 3.6 dioxynaphtaline 2.6.</i> b <b>Naphtazurine.</b>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule d'amidonaphtol disulfoné H et une molécule de dioxynaphtaline 2.6	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{26} N^5 S^2 O^9 Na^2</math></p>
180	a <i>Orthoditolyle bisazo amidonaphtol 1.8 disulfonate de sodium 3.6 métaoxydiphénylamine.</i> b <b>Azoblu noir</b>	Action du tétrazoditolyle sur une molécule d'amidonaphtol disulfoné H et une molécule de métaoxydiphénylamine.	
181	a <i>Ethoxydiphényle bisazo α naphtol α sulfonate de sodium — α naphtol α sulfonate de sodium.</i> b <b>Bleu diamine 3 R.</b>	Action du dérivé tétrazoïque de l'éthoxybenzidine (obtenue par réduction de l'acide benzolazo paraphénétol sulfonique et élimination du groupe sulfo) sur 2 molécules d'α naphtol sulfonate de sodium N.W.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{24} N^4 S^2 O^9 Na^2</math></p>
182	b <b>Bleu diamine B.</b>	La marque B est obtenue avec une molécule d'acide N W, et une molécule de β naphtol δ disulfonique.	

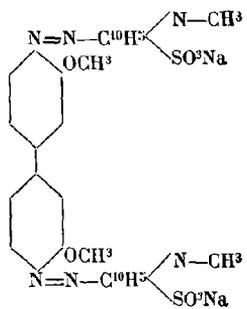
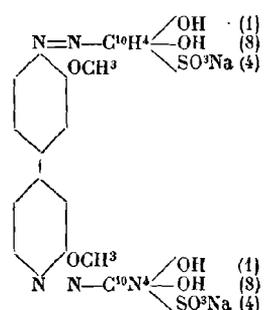
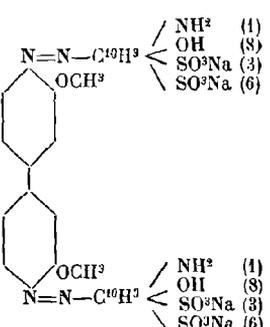
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>K. OEHLER. D. R. P., 70201, 6 décembre 1890. Monit. scient. (1893), 14. Monit. scient. (1893), 259.</p>	<p>Asp. : Poudre noir bleu. H<sup>2</sup>O : Solution violet bleu. HCl : Précipité bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité bleu. Alc. caust. : Précipité bleu incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur coton un bleu analogue à la benzo-azurine, les bains de teinture s'épuisent mieux. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, assez solide au savonnage et aux acides faibles.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Rien. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> 1/5 : Rien. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>K. OEHLER. D. R. P., 70201, 6 décembre 1890. Monit. scient. (1893), 14. Monit. scient. (1893), 259.</p>	<p>Asp. : Poudre noir brun. H<sup>2</sup>O : Solution violet bleu. HCl : Précipité bleu noir. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité noir bleu. Alc. caust. : Précipité noir bleu.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin en gris violacé ou bleu noir, couleur diazotable. Acquiert de la solidité avec Cr<sup>2</sup>F<sup>6</sup>. Craint les sels métalliques. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, bonne solidité aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre plus bleue. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/5 : Rien. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre chamois.</p>
<p>L. CASSELLA. D. R. P., 46134, 12 octobre 1887. Brev. Franc., 186566. Monit. scient. (1888), 1467</p>	<p>Asp. : Poudre bleu violacé à reflets cuivrés. H<sup>2</sup>O : Solution bleue à froid viollette à chaud. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu indigo, par dilution précipité bleu violacé. Alc. caust. : Solution violet rouge</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en bleu rougeâtre analogue à Azobléu R. <b>Solidité</b> : Très peu solide à la lumière devient rouge violacé. Assez solide aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Rien. NaOH : Fibre rouge. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/5 : Rien. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Très facilement décolorée.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
183	a <i>Ethoxydiphényle bisazo γ amidonaphtol sulfonate de sodium</i> — <i>γ amidonaphtol sulfonate de sodium</i> , b <b>Noir diamine BO.</b>	Action du tétrazoéthoxydiphényle sur 2 molécules de <i>γ</i> amidonaphtol sulfonate de sodium en solution alcaline.	 <p style="text-align: right;"> <math>\begin{matrix} \text{NH}_2 &amp; (2) \\ \text{OH} &amp; (8) \\ \text{SO}_3\text{Na} &amp; (6) \end{matrix}</math>  <math>\begin{matrix} \text{NH}_2 &amp; (2) \\ \text{OH} &amp; (8) \\ \text{SO}_3\text{Na} &amp; (6) \end{matrix}</math> </p> <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{24} \text{H}^{26} \text{N}^6 \text{S}^2 \text{O}^9 \text{Na}^2</math></p>
184	a <i>Ethoxydiphényle bisazo β naphhtol δ disulfonate de sodium γ amidonaphtolsulfonate de sodium</i> . b <b>Noir bleu diamine E.</b>	Action du tétrazoéthoxydiphényle sur une molécule de <i>β</i> naphhtol δ disulfonate de sodium et une molécule de <i>γ</i> amidonaphtolsulfonate de sodium en solution alcaline.	 <p style="text-align: right;"> <math>\begin{matrix} \text{NH}_2 &amp; (2) \\ \text{OH} &amp; (8) \\ \text{SO}_3\text{Na} &amp; (6) \end{matrix}</math>  <math>\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}</math> </p> <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{34} \text{H}^{24} \text{N}^5 \text{S}^3 \text{O}^{12} \text{Na}^3</math></p>
185	a <i>Ethoxydiphénylebisazo — β naphhtylamine 6. sulfonate de sodium β naphhtylamine 7. sulfonate de sodium</i> . b <b>Rouge diamine NO.</b>	Action du tétrazoéthoxydiphényle sur 1 molécule d'acide <i>β</i> naphhtylamine sulfonique II de D <sup>1</sup> et 1 molécule d'acide <i>β</i> naphhtylamine δ sulfonique (acide F).	 <p style="text-align: right;"> <math>\begin{matrix} \text{NH}_2 &amp; (2) \\ \text{SO}_3\text{Na} &amp; (6) \end{matrix}</math>  <math>\begin{matrix} \text{NH}_2 &amp; (2) \\ \text{SO}_3\text{Na} &amp; (7) \end{matrix}</math> </p> <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{34} \text{H}^{26} \text{N}^0 \text{S}^2 \text{O}^7 \text{Na}^2</math></p>

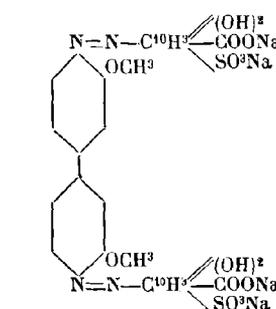
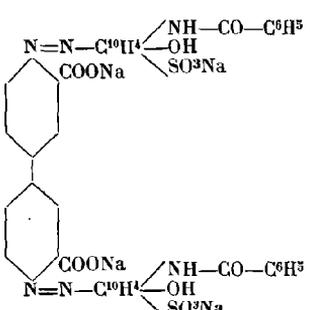
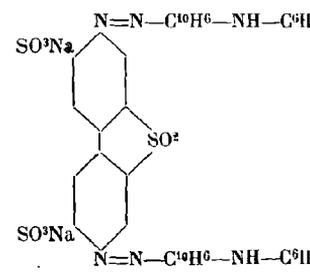
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 55648, 13 octobre 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 1090.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noire. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir bleu. <b>HCl</b> : Précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu noir, par dilution précipité bleu foncé. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur coton un noir plus bleuté que la marque R. Se laisse facilement diazoter et développer : noir bleu avec β naphтол et résorcine ; noir noir avec méta phénylène diamine. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, très solide aux acides et au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre noir bleu. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 55648, 13 octobre 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1890), 1090</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre grise. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir bleu. <b>HCl</b> : Précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu noir, par dilution précipité bleu. <b>A.c. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en bain alcalin en noir bleu, se laisse diazoter et développer avec β naphтол, on obtient un noir bleu très solide. Se laisse ronger. <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux alcalis et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre noir bleu. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 46134, 12 oct. 1887. <i>Bres. franç.</i>, 486566. <i>Monit. scient.</i> (1888), 1467.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline verdâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge. <b>HCl</b> : Précipité violet sale. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu indigo, par dilution précipité violet noir. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur coton en bain alcalin un très beau rouge analogue au rouge diamine 3 B. <b>Solidité</b> : Même solidité que 3 B.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre violet noir. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre rouge brun.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
186	a <i>Ethoxydiphénylèbisazo — phénétol — salicylate de sodium.</i> b <b>Jaune diamine N.</b>	Action du tétrazoéthoxydiphényle sur une molécule de phénol et une molécule d'acide salicylique. La couleur obtenue est éthyliée.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{29} H^{25} N^4 O^5 Na</math></p>
187	a <i>Diméthoxydiphénylèbisazo α naphtol α sulfonate de sodium — α naphtol α sulfonate de sodium.</i> b <b>Benzo azurine G.</b>	Action du dérivé tétrazoïque de l'orthodianisidine, sur 2 molécules d'α naphtol sulfonate de sodium NW.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{32} H^{24} N^4 S^2 O^{10} Na^2</math></p>
188	b <b>Benzo azurine 3 G.</b>	La marque 3 G. est un isomère obtenu avec l'acide de Clève, peu employée.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{32} H^{24} N^4 S^2 O^{10} Na^2</math></p>
189	a <i>Diméthoxydiphénylèbisazo α naphtol α sulfonate de sodium — α naphtylamine α sulfonate de sodium.</i> b <b>Azo violet.</b>	Action du tétrazo de l'o. dianisidine sur 1 molécule d'α naphtol sulfonate de sodium NW et 1 molécule d'acide naphthionique.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{25} N^5 S^2 O^9 Na^2</math></p>

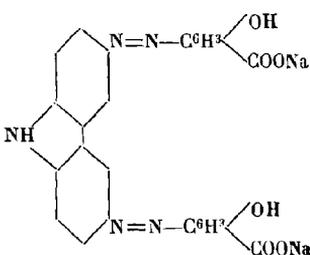
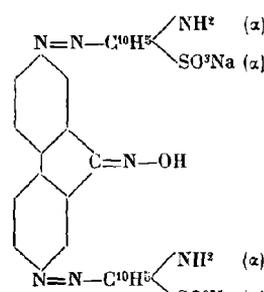
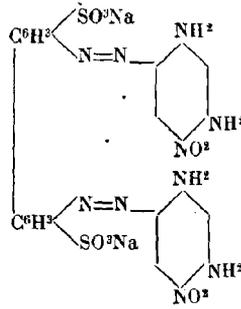
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 46134, 12 oct. 1887. <i>Brev. franç.</i>, 186566. <i>Monit. scient.</i> (1883), 1467.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble en jaune. <b>HCl</b> : Précipité verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violette, par dilution précipité gris verdâtre. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaune orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint directement le coton en jaune. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides, vire aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre jaune sale. <b>NaOH</b> : Fibre orangée. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre jaune verdâtre.</p>
<p>F.-F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 38802, 19 nov. 1883 <i>Monit. scient.</i> (1886), 849.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé, plus violette à chaud qu'à froid. <b>HCl</b> : Précipité violet. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution précipité violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge vineux.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Très employé pour la teinture des tissus mixtes mi-soie, réserve bien la soie en bain alcalin. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides et au lavage, très peu solide à la lumière. Un traitement aux sels de cuivre fait virer la nuance au bleu vert et rend la couleur plus solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleu rougeâtre. <b>NaOH</b> : Fibre rouge violacé. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre bleutée.</p>
<p>F.-F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 40247, 9 fév. 1886.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet rouge, plus rouge à chaud qu'à froid. <b>HCl</b> : Précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution, précipité bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge fuchsine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en violet bleu. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, vire facilement aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleutée. <b>NaOH</b> : Fibre rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Fibre bleutée.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
190	<p>a <i>Diméthoxydiphénylebisazo méthyl β naphtylamine δ monosulfonate de sodium — méthyl β naphtylamine δ monosulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Héliotrope.</b></p>	Action du tétrazo de l'o. dianisidine sur 2 molécules de méthyl β naphtylamine δ monosulfonée.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{26} H^{30} N^6 S^2 O^8 Na^2</math></p>
191	<p>a <i>Diméthoxydiphénylebisazo dioxynaphtalène 1. 8. sulfonate de sodium 4. dioxynaphtalène 1. 8. sulfonate de sodium 4.</i></p> <p>b <b>Azurine brillante 5 G.</b></p>	Action du tétrazo de l'o. dianisidine sur 2 molécules de dioxynaphtalène sulfonée 1. 8. 4.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{34} H^{24} N^4 S^2 O^{12} Na^2</math></p>
192	<p>a <i>Diméthoxydiphénylebisazo amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3 6. — amidonaphtol 1. 8. disulfonate de sodium 3. 6.</i></p> <p>b <b>Bleu pur diamine A. FF.</b></p>	Action du tétrazo de l'o. dianisidine sur 2 molécules d'amidonaphtol disulfonate de sodium (acide H) en liqueur alcaline.  La marque FF est le produit le plus pur.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{32} H^{24} N^6 S^4 O^{16} Na^4</math></p>

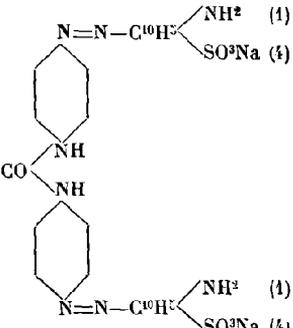
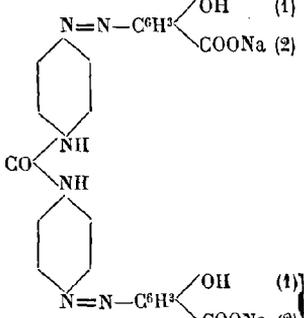
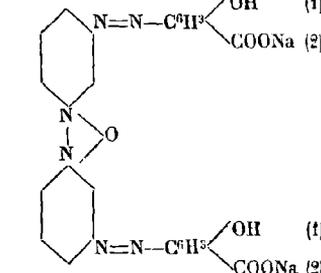
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>F.-F. BAYER. D.R.P., 43204, 8 juin 1887.</p>	<p>Asp. : Poudre brun violacé. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vineux. HCl : Précipité violet. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité violet bleu. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en héliotrope. <b>Solidité</b> : Assez solide aux alcalis, sensible à la lumière et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre violette. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/5 : Fibre bleutée.</p>
<p>F.-F. BAYER. D.P.A., 4295, 19 août 1889.</p>	<p>Asp. : Poudre gris bleu. H<sup>2</sup>O : Solution bleue. HCl : Précipité bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleu verdâtre, par dilution, précipité noir bleu. Alc. caust. : Solution rouge vineux.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en bleu pur, employé pour obtenir des ciels. <b>Solidité</b> : Un peu plus solide à la lumière que Benzoazurine, vire facilement aux alcalis, bonne solidité aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre bleu grisâtre. NaOH : Fibre rouge violacé. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. D.P.A., 3556, 14 mai 1892. Monit. scient. (1893), 201.</p>	<p>Asp. : Poudre gris violacé. H<sup>2</sup>O : Solution bleue. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution vert bleuâtre, par dilution bleue. Alc. caust. : Vire au bleu violacé Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint directement le coton en bleu très pur. Employé pour obtenir des tons ciel sur pièces coton misoie. Se laisse diazoter sur fibre; avec éthyl <math>\alpha</math> naphthylamine donne un bleu solide. <b>Solidité</b> : Très solide aux acides, les nuances diazotées sont très solides aux alcalis. Solidité à la lumière de l'Azurine brillante.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Rien. NaOH : Bleu violacé. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Rien. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre décolorée.</p>

NUMÉROS	a NOMS SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
193	<p>a <i>Diméthoxydiphényl-bisazo α naphtol α sulfonate de sodium — dioxynaphtoïque sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Bleu direct B.</b> (Ind. chim. Bâle.)</p>	Action du tétrazo de l'o. diazidine sur 1 molécule d'α naphtol sulfonate de sodium N. W. et 1 molécule d'acide dioxynaphtoïque monosulfoné.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{36} H^{22} N^4 S^2 O^{16} Na^4</math></p>
194	<p>a <i>Diphényle dicarboné bisazo benzoyl-1, amido-8, naphtol-5, sulfonate de sodium benzoyl-1, amido-8, naphtol-5, sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Bleu naphtyle 2B.</b></p>	Action du tétrazo de l'acide diamidodiphénique (obtenu par réduction et transposition de l'acide orthonitrobenzoïque) sur 2 molécules de benzoylamidonaphtol sulfonate de sodium 1.8.5	 <p style="text-align: center;"><math>C^{48} H^{28} N^6 S^2 O^{14} Na^4</math></p>
195	<p>a <i>Diphénylesulfone disulfonate de sodium, bisazo — phényle β naphtylamine — phényle β naphtylamine.</i></p> <p>b <b>Sulfone azurine.</b></p>	Action du dérivé tétrazoïque de la benzidine sulfone disulfonée sur 2 molécules de phényle β naphtylamine.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{14} H^{28} N^6 S^3 O^8 Na^2</math></p>

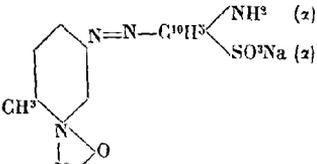
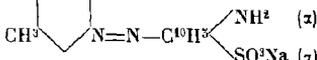
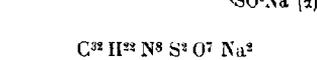
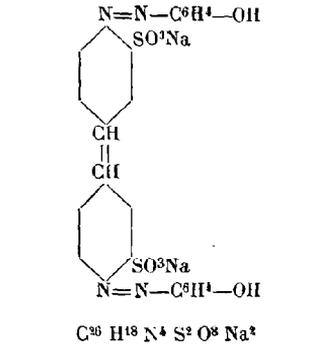
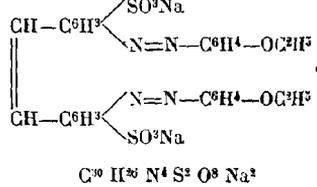
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>IND. CHIM. BALE. <i>Brev. franç.</i>, 220468, du 28 mars 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), Br. 28.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris foncé, léger reflet métallique. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge bleuâtre. <b>Alc.</b> : Peu soluble. <b>HCl</b> : Précipité bleu noir. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution, précipité noir bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en nuances analogues à la Benzo azurine. Même solidité.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre bleu gris. <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>
<p>BADISCHE. <i>Brev. Franç.</i> 206501, (1890).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre marine violacée. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Précipité bleu violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité bleu rou- geâtre. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en bleu violacé. <b>Solidité</b> : Même solidité que Benzo- azurine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre violet rouge. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>
<p>F.-F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 27954, 5 décem- bre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 342.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris marine. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble en bleu foncé à chaud, se prend en gelée à froid. <b>HCl</b> : Précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violette, par di- lution, précipité noir bleu. <b>Alc. caust.</b> :</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine sur bain légèrement acide ou même neutre en bleu marine. A moins d'affinité pour le coton, entre dans la compo- sition des couleurs ni-laine. <b>Solidité</b> : Très solide aux acides et au foulon, assez solide à la lu- mière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre jaune citron.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
196	<p>a <i>Diphényle imide bisazo — salicylate de sodium, salicylate de sodium.</i></p> <p>b <b>Jaune de Carbazol.</b></p>	<p>Action du dérivé tétra-azoïque du diamido carbazol (obtenu par réduction du dinitro-carbazol) sur 2 molécules de salicylate de sodium.</p> <p>Taüber a obtenu un isomère en chauffant sous pression avec les acides dilués, la métadiamido-benzidine. Cette base donne aussi un jaune substantif.</p>	 <p><math>C^{26} H^{15} N^3 O^6 Na^2</math></p>
197	<p>a <i>Diphényle cétoxime bisazo — α naphtylamine α sulfonate de sodium α naphtylamine α sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Bordeaux pour coton.</b> (Badische.)</p>	<p>Action du dérivé tétra-azoïque de la diamidodiphényle cétoxime (obtenue par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la diamido diphényle cétone) sur 2 molécules d'acide naphthionique.</p>	 <p><math>C^{33} H^{21} N^7 S^2 O^7 Na^2</math></p>
198	<p>a <i>Disulfodiphényle bisazo — nitrométhaphénylène diamine — nitrométhaphénylène diamine.</i></p> <p>b <b>Orangé Pyramine.</b></p>	<p>Action du dérivé tétra-azoïque de l'acide benzidine disulfonique sur la nitrométhaphénylène diamine.</p>	 <p><math>C^{34} H^{18} N^{10} O^{10} Na^2</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>BADISCHE. D. R. P., 46438, 23 août 1888. Brev. franç., 193212. Monit. scient. (1889), 178.</p> <p>TAÜBER. D. R. P., 58165, 16 mars 1891. Monit. scient. (1891), 884.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune brun. H<sup>2</sup>O : Peu soluble à froid, plus soluble à chaud en jaune brun. HCl : Précipité brun verdâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violette, par dilution, précipité brun verdâtre. Alc. caust. : Solution orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en jaune sur bain alcalin. La laine chromée sur bain neutre. <b>Solidité</b> : Les nuances sur laine chromée sont très solides à la lumière et au foulon, virent au vert olive avec les acides énergiques.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre vert olive. NaOH : Fibre orangée. Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>BADISCHE D.R.P. 52596, 13 décembre 1889. Mon. scient. (1890), 652.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution rouge vineux. HCl : Précipité bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité bleu. Alc. caust. : Précipité rouge vineux.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en rouge bordeaux. <b>Solidité</b> : Assez sensible aux acides, peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre bleu violacé. NaOH : Fibre rouge violacé. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/3 : Fibre violet rouge.</p>
<p>BADISCHE. Brev. Franç., 238340 (1893)</p>	<p>Asp. : Poudre jaune orangé. H<sup>2</sup>O : Solution brun orangé. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution cerise, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Précipité incomplet brun rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en orangé. <b>Solidité</b> : Comme orangé Toluylène.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre rouge brun. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/3 : Rien.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
199	<p>a <i>Diphénylurée bisazo <math>\alpha</math> naphtylamine <math>\alpha</math> sulfonate de sodium — <math>\alpha</math> naphtylamine <math>\alpha</math> sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Rouge saumon.</b></p>	Action de $\text{COCl}^2$ sur la combinaison azoïque de l'acétylparaphénylène diamine avec l'acide naphthionique.	 <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{33}\text{H}^{24} \text{N}^8 \text{S}^2 \text{O}^7 \text{Na}^2</math></p>
200	<p>a <i>Diphénylurée bisazo salicylate de sodium — salicylate de sodium.</i></p> <p>b <b>Jaune pour coton G.</b> (Badische.)</p>	Action de $\text{COCl}^2$ sur la combinaison azoïque de l'acétylparaphénylène diamine avec l'acide salicylique préalablement désacétylée par un traitement sodique.	 <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{27} \text{H}^{18} \text{N}^6 \text{O}^7 \text{Na}^2</math></p>
201	<p>a <i>Méta azoxydiphényle bisazo — salicylate de sodium — salicylate de sodium.</i></p> <p>b <b>Jaune foulon.</b> (Poirrier.)</p>	Action du tétrazo de la méta azoxyaniline sur deux molécules de salicylate de sodium.	 <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{26} \text{H}^{16} \text{N}^6 \text{O}^7 \text{Na}^2</math></p>

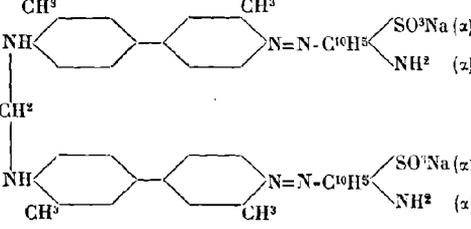
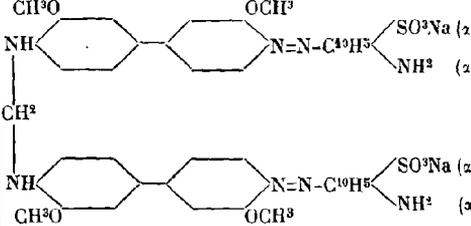
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 47902, 13 janvier 1889. <i>D.R.P.</i>, 50852, 20 août 1889 <i>Monit. Scient.</i> (1889), 608. <i>Monit. Scient.</i> (1890), 326. <i>Monit. Scient.</i> (1891), 491.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution orangée. <b>HCl</b> : Précipité bleu violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge fuchsine, par dilution précipité bleu violacé. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en bain alcalin en rouge saumon, la laine sur bain d'acétate d'ammoniaque. <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière, sensible aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre violet bleu. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre rouge violacé.</p>
<p>BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 47902, 13 janvier 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 608 <i>Monit. Scient.</i> (1891), 491</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune d'or. <b>H<sup>2</sup>O</b> ; Solution jaune. <b>HCl</b> : Précipité brun violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution ponceau, par dilution précipité violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution orangée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en bain alcalin en jaune, la laine chromée sur bain neutre. <b>Solidité</b> : Les nuances chromées sont très solides au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre brune. <b>NaOH</b> : Fibre orangée. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au 1/3 : Rien. <b>Cendres</b> : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>POIRRIER et ROSENSTIEHL. <i>D.R.P.</i>, 54529, 13 mars 1890 <i>D.R.P.</i>, 58160, 6 juin 1890. <i>Monit. Scient.</i> (1890), 4298 <i>Monit. Scient.</i> (1891), 651. <i>Monit. Scient.</i> (1891), 489.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune, trouble à froid. <b>HCl</b> : Précipité jaune sale. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution précipité jaune. <b>Alc. caust.</b> : Solution jaune orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin en jaune. Surtout employé sur laine en bain neutre ou légèrement acide. <b>Solidité</b> : Les nuances sur laine sont assez solides à la lumière et au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Grise la nuance. <b>NaOH</b> : Fibre jaune orangé. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien. <b>Cendres</b> : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
202	a <i>Métaazoxyditolyle bisazo</i> : <i>α naphtol α sulfonate de sodium α naphtol α sulfonate de sodium.</i>  b <b>Rouge Saint-Denis</b> n° 2.	Action du tétrazo de la métaazoxy orthotoluidine sur deux molécules d'acide naphthionique.	
203	b <b>Rouge Saint-Denis</b> n° 4.	Dérivé de la métaazoxyaniline.	
204	b <b>Rouge Saint-Denis</b> n° 3.	Dérivé de la métaazoxyparatoluidine.	
205	b <b>Rouge Saint-Denis</b> n° 1.	Dérivé de la métaazoxyxylylidine.	 C <sup>32</sup> H <sup>22</sup> N <sup>8</sup> S <sup>2</sup> O <sup>7</sup> Na <sup>2</sup>
206	a <i>Stilbène disulfonate de sodium bisazo-phénol-phénol.</i>  b <b>Jaune brillant.</b> (Leonhardt).	Action du tétrazostilbène disulfonique sur deux molécules de phénol.	 C <sup>30</sup> H <sup>18</sup> N <sup>4</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> Na <sup>2</sup>
207	a <i>Stilbène disulfonate de sodium bisazo phénol-phénol.</i>  b <b>Chrysophénine G.</b>	Ether mono ou diéthylique du jaune brillant.	 C <sup>30</sup> H <sup>26</sup> N <sup>4</sup> S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> Na <sup>2</sup>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>Poirrier et Rosenstiehl. <i>D.R.P.</i>, 34529, 13 mars 1890 <i>Monit. Scient.</i> (1890), 1298 <i>Monit. Scient.</i> (1891) 489.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très peu soluble, rouge orangé. <b>HCl</b> : Précipité rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge, par dilution précipité rouge. <b>Alc. caust</b> : Solution rouge brun, puis précipité incomplet rouge brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalinisé par la soude caustique et fortement additionné de sel, en rouge vif. Se laisse ronger à l'étain. <b>Solidité</b> : Très solide aux alcalis et aux acides. Assez fugace à la lumière, les nuances traitées aux sels de cuivre résistent mieux.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Fibre rouge cerise. <b>NaOH</b> : Fibre rouge orangé. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> au <math>\frac{1}{5}</math> : Rien.</p>
<p>Léonhardt et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i>, 38733, 29 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 24.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très soluble en jaune brun. <b>HCl</b> : Précipité violet. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution précipité violet. <b>Alc. caust</b> : Solution ponceau. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain de sel marin en jaune, la soie sur avivage. Employé en impression à cause de sa bonne solubilité. Se laisse facilement ronger au zinc. Craint les sels de cuivre. <b>Solidité</b> : Les nuances sur soie sont assez solides à la lumière, mais sensibles aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Fibre jaune brun. <b>NaOH</b> : Fibre lâche cerise. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>
<p>Léonhardt et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i>, 42466, 16 novembre 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 1231. Mayer et Schaeffer. <i>Ber.</i>, 27, 3355.</p>	<p><b>Asp</b> : Poudre jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, plus soluble à chaud, jaune orangé. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust</b> : Solution orangée, précipité jaune incomplet. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en jaune d'or, la soie sur bain acide. Substitut du jaune au chromate. <b>Solidité</b> : Les nuances sont solides à la lumière, aux acides et ne virent pas aux alcalis ni aux sels de cuivre. Résiste bien au chlore.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Fibre jaune brun. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien. <b>CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
208	<p>a <i>Stilbène disulfonate de sodium bisazo β naphtylamine β naphtylamine.</i></p> <p>b <b>Pourpre de Hesse N.</b></p>	Action du tétrazo-stilbène disulfonique sur 2 molécules de β naphtylamine.	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^6-\text{NH}^2 (\beta) \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH} \\    \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \\   \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^6-\text{NH}^2 (\beta) \end{array}$ <p><math>\text{C}^{14} \text{H}^{14} \text{N}^6 \text{S}^2 \text{O}^6 \text{Na}^2</math></p>
209	<p>a <i>Stilbène disulfonate de sodium bisazo salicylate de sodium — salicylate de sodium.</i></p> <p>b <b>Jaune de Hesse.</b></p>	Action du tétrazo-stilbène disulfonique sur 2 molécules de salicylate de sodium.	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{OH} (1) \\ \text{COONa} (2) \end{cases} \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH} \\    \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \\   \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{OH} (1) \\ \text{COONa} (2) \end{cases} \end{array}$ <p><math>\text{C}^{28} \text{H}^{16} \text{N}^4 \text{S}^2 \text{O}^{12} \text{Na}^2</math></p>
210	<p>a <i>Stilbène disulfonate de sodium bisazoamidobenzène — amidobenzène.</i></p> <p>b <b>Polychromine B.</b></p>	Action d'une lessive de soude caustique bouillante sur 2 molécules de paranitrotoluolsulfonique et de paraphénylene diamine.	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}^2 \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH} \\    \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}^2\text{Na} \\   \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}^2 \end{array}$ <p><math>\text{C}^{26} \text{H}^{20} \text{N}^6 \text{S}^2 \text{O}^6 \text{Na}^2</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>LÉONHARDT et C<sup>ie</sup>. D.R.P., 38735, 29 janv. 1886 Mon. scient. (1887), 24.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brique. H<sup>2</sup>O : Solution rouge cerise. HCl : Précipité bleu noir. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité bleu noir. Aic. caust. : Précipité rouge. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Précipité violet noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain de sel marin en rouge pourpre. <b>Solidité</b> : Colorant très sensible aux acides, fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/3 : Violet sale. NaOH : Rien. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Violet.</p>
<p>LÉONHARDT et C<sup>ie</sup>. D.R.P., 38735, 29 janv. 1886 Monit. scient. (1887), 24.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune brun. H<sup>2</sup>O : Solution jaune. HCl : Précipité violet sale. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rouge, par dilution précipité violet. Aic. caust. : Solution orangée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin en jaune, la laine chromée sur bain neutre. <b>Solidité</b> : Solidité moyenne à la lumière sur coton, bonne sur laine, solide aux alcalis, moins aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre brun sale. NaOH : Fibre ponceau. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> au 1/3 : Fibre jaune sale.</p>
<p>J.-R. GEIGY. D.R.P., 50290, 3 octobre 1890. Brev. Franc., 208626. Engl. Pat., 15671. Amer. Pat., 435952. Monit. scient. (1891), 631.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution brun jaunâtre. HCl : Précipité noir violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution grenat, par dilution précipité marine violacé. Aic. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton sur bain alcalin ou neutre en brun, se laisse diazoter et donne avec <math>\beta</math> naphтол un grenat, avec métaphénylène un brun violacé, avec résorcine un gris. <b>Solidité</b> : Les nuances diazotées sur fibre sont solides au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre bleu violacé. NaOH : Fibre rouge violacé. C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> : Rien.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
211	<p>a <i>Bisimido ditolyle azo α naphtylamine α sulfonate de sodium méthane.</i></p> <p>b <b>Azopurpurine 4 B.</b> Rouge polyazoïque.</p>	<p>Action du dérivé tétrazoïque de la base obtenue en condensant la tolidine avec la formaldéhyde sur 2 molécules d'acide naphthionique.</p>	
212	<p>a <i>Bisimido diméthoxydiphenyle azo α naphtol α sulfonate de sodium méthane.</i></p> <p>b <b>Métazurine brillante.</b></p>	<p>Action du dérivé tétrazoïque de la base obtenue en condensant la dianisidine avec la formaldéhyde sur 2 molécules d'α naphtol α sulfonate de sodium NW.</p>	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>L. DURAND et HUGUENIN. <i>D.R.P.</i>, 66737, 5 avril 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 37. <i>Brev.</i></p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge orangé. <b>HCl</b> : Précipité noir bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu noir, par dilution précipité noir bleu. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun gélatineux incomplet.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en rouge un peu plus jaunâtre que Benzo purpurine 4 B. <b>Solidité</b> : Même solidité.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Bleu noir. <b>NaOH</b> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup></b> au <math>\frac{1}{5}</math> : Fibre brune.</p>
<p>L. DURAND et HUGUENIN. <i>D.R.P.</i>, 68920, 2 mai 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 133 <i>Brev.</i></p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu noir. <b>HCl</b> : Précipité bleu incomplet. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution précipité bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet bleu,</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton sur bain alcalin en bleu verdâtre. <b>Solidité</b> : Plus solide à la lumière que Benzoazurine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre violet bleu. <b>C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>

COLORANTS POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS DES DIAMINES  
N'AYANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE OU D'UN EMPLOI TRÈS RESTREINT

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
213	Jaune de sulfanile. Parasulfurine S.	Tétrazodiphényle sur 2 mol. acide sulfanilique (diazamide peu stable).	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D. R. P.</i> 40954, 28 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 726.
214	Azorseilline.	» 2 mol. $\alpha$ naphтол $\alpha$ sulfonique.	VER. CHEM. FABR. — <i>D. R. P.</i> 26012, 27 février 1883. <i>Monit. Scient.</i> , (1883), 920.
215	Congo violet. Bordeaux extra. Bordeaux COV.	» 2 mol. $\beta$ naphтолmonosulfonique B.	F. F. BAYER, — <i>D. R. P.</i> 30077, 1 <sup>er</sup> mars 1884. <i>Monit. Scient.</i> (1884), 856.
216	Bleu de benzidine.	» 2 mol. sel R.	SCHULTZ. — <i>Ber.</i> , 47, (1884), 461.
217	Naphtocyanine.	» 2 mol. dioxynaphtaline 1.5. sulfonique.	EWER ET PICK. — <i>Brev. franç.</i> 190065, <i>Schultz et Julius</i> (1891), n <sup>o</sup> 477.
218	Congo GR.	» 2 mol. $\alpha$ naphtylamine 3. sulfonique.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D. R. P.</i> 40954, 28 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 726.
219	Jaune Congo en pâte.	» {1 mol. acide sulfanilique. 1 mol. phénol.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D. R. P.</i> 40954, 28 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 726.
220	Congo P.	» {1 mol. $\beta$ naphтолdisulfonique G. 1 mol. phénol.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D. R. P.</i> 40954, 28 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> , (1887), 926.
221	Congo orangé.	» {1 mol. $\beta$ naphtylamine disulfo 3.6. 1 mol. phénétol.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D. R. P.</i> 44095, 29 mars 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 719.
222	Orangé pour drap.	» {1 mol. résorcine. 1 mol. acide salicylique.	F. F. BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 44797, 23 avril 1887. <i>Friedländer II</i> , 349.
223	Brun pour drap, rougeâtre.	» {1 mol. acide naphthionique. 1 mol. acide salicylique.	F. F. BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 44797, 23 avril 1887. <i>Friedländer II</i> , 349.
224	Brun pour drap, jaunâtre.	» {1 mol. dioxynaphtaline ? 1 mol. acide salicylique.	F. F. BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 44797, 23 avril 1887. <i>Friedländer II</i> , 349.
225	Brun garance.	» {1 mol. acide phénylsalicylique. 1 mol. $\beta$ naphтол disulfonique G.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D. R. P.</i> 19 janvier 1891. <i>Monit. Scient.</i> (1892), 44.
226	Rouge Brahma B.	» {1 mol. sulfodiphénylamine. 1 mol. acide naphthionique.	TH. DIEHL. G. C. ZIMMER. — <i>Brev. angl.</i> , 15134, 1 <sup>er</sup> Schultz et Julius (1891) n <sup>o</sup> 474.

NUMÉRO	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
227	Rouge Brahma 6 B	Tétrazodiphényle sur {1 mol. sulfo phénylnaphtylamine. 1 mol. acide naphthionique.	TH. DIEHL. G. C. ZIMMER. — <i>Brev. angl.</i> , 45154, 1887. <i>Schultz et Julius</i> (1891), n° 174.
228	Orangé Brahma.	» {1 mol. sulfodiphénylamine. 1 mol. acide salicylique.	TH. DIEHL. G. C. ZIMMER. — <i>Brev. angl.</i> , 45154, 1887. <i>Schultz et Julius</i> (1891), n° 174.
229	Rouge alcalin.	» {1 mol. $\alpha$ naphtylamine disulfonée. 1 mol. acide naphthionique.	DAHL. — <i>D. R. P.</i> , 41957, 4 septembre 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 1334.
230	Congo rubine.	» {1 mol. $\beta$ naphtol monosulfonique 8. 1 mol. acide naphthionique.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 40954, 28 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 726.
231	Deltapurpurine G.	» {1 mol. $\beta$ naphtylamine sulfonée 2.7. 1 mol. $\beta$ naphtylamine sulfonée 2.6.	F. F. BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 42021, 15 avril 1886, <i>Friedlaender II</i> , 479.
232	Brun de Hesse BB.	» 2 mol. Chrysoïne.	LÉONHARDT. — <i>D.P.A.</i> , 5179, 3 janvier 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 1477.
233	Benzo brun B.	Diazonaphthionique sur Brun Bismark sulfoné.	BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 46804, 9 novembre 1887.
234	Benzo brun J.	Diazosulfanilique sur Brun Bismark.	BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 46804, 9 novembre 1887.
235	Benzoolive.	» {1 mol. acide salicylique. 1 mol. $\alpha$ naphtylamine diazotation. + Amidonaphtol disulfoné H.	F. F. BAYER. — <i>D.R.P.</i> , 57912, 3 août 1890. <i>Monit. Scient.</i> (1891), 778.
236	Chrysamine R.	Tétrazoditolyle sur 2 mol. acide salicylique.	F. F. BAYER. — <i>D.R.P.</i> , 31658, 14 juin 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1885), 192.
237	Benzopurpurine 5 B.	{1 mol. acide $\beta$ naphtylamine $\delta$ monosulfonique. 1 mol. acide $\beta$ naphtylamine $\beta$ monosulfonique B.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 35615, 17 mars 1885. <i>Monit. Scient.</i> (1885), 1042.
238	Benzopurpurine 6 B.	» {2 mol. acide $\beta$ naphtylamine sulfonique L.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 35615, 17 mars 1885. <i>Monit. Scient.</i> (1885) 1042.
239	Benzopurpurine 7 B.	» {2 mol. acide $\beta$ naphtylamine $\delta$ monosulfonique.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 35615, 17 mars 1895. <i>Monit. Scient.</i> (1885), 1042.
240	Congo brillant R.	» {1 mol. $\beta$ naphtylamine disulfonée R. 1 mol. $\beta$ naphtylamine monosulfonée B.	A. G. FÜR ANILINE. — 41362, 27 février 1887. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 1080.
241	Jaune de crésotine R.	» {2 mol. acide ortho ou méta crésotinique.	K. OEHLEK. — <i>Monit. Scient.</i> (1892), 431 (1893), 260.

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
242	Azomauve B.	Tétrazoditolyle sur { 1 mol. $\alpha$ naphtylamine. 1 mol. amidonaphtol disulfoné H.	K. OEHLER. — <i>D.R.P.</i> , 70201, 257 6 décembre 1890. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 14.
243	Purpurine brillante.	" { 1 mol. acide naphthionique. 1 mol. $\beta$ naphtylamine disulfonée 3 6.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 258 41362.27 février 1887. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 1080.
244	Congo orangé R.	" { 1 mol. phénol (puis éthérification). 1 mol. $\beta$ naphtylamine disulfonée R.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> 259 41362.27 février 1887. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 1080.
245	Gris direct B.	" { 2 mol. acide dioxynaphtoïque mono-sulfonique.	IND. CHIM. BALE. — <i>Brev. Franc.</i> , 220468, 28 mar 1892. <i>Monit. Scient.</i> (1893) 28. <i>Brev.</i> 260
246	Brun de Hesse MM.	" 2 mol. de Chrysoïne.	LEONHARDT. — <i>D.P.A.</i> , 517 3 janvier 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 1477. 261
247	Benzobleu noir R.	" { 1 mol. $\alpha$ naphtylamine diazotation, + 2 mol. $\alpha$ naphtholsulfoné N. W.	F. F. BAYER. — <i>D.R.P.</i> , 57354 12 juillet 1890. <i>Mon. Scient.</i> (1891), 648. 262
248	Congo 4 R.	" { 1 mol. acide naphthionique. 1 mol. résorcine.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> 41362.27 février 1887. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 1080. 263
249	Rouge coton.	Tétrazo d'ortho métatolidine sur 2 mol. acide naphthionique.	BADISCHE. — <i>D.R.P.</i> , 545 22 mars 1889. <i>Monit. Sci.</i> (1889), 1480. 264
250	Jaune direct.	Tétrazo phényltolyle sur 2 mol. acide salicylique.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> 53986, 6 décembre 18 <i>Monit. Scient.</i> (1890), 321 265
251	Rouge direct.	" 2 mol. acide naphthionique.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> 53986, 6 décembre 18 <i>Monit. Scient.</i> (1890), 321 266
252	Rouge direct Geigy.	Tétrazo de la méthylethoxy benzidine sur 2 mol. acide naphthionique.	J. R. GEIGY. — <i>D.R.P.</i> , 420 21 février 1887. <i>Mo. Scient.</i> , 1887, 844.
253	Benzopurpurine 10 B.	Tétrazo de dianisidine sur 2 mol. acide naphthionique.	F. F. BAYER. — <i>D. R. I.</i> 38802, 19 novembre 188 <i>Monit. Scient.</i> , 1886, 81
254	Diazurine.	" 2 mol. $\alpha$ naphtylamine sulfonée 1.5. de Clève.	
255	Thio-rubine.	Thio-paratoluidines sur 2 mol. de sel R.	DAHL. — <i>D. R. P.</i> , 3279 24 juin 1885. <i>Monit. Sci.</i> (1885), 1042.
256	Pourpre de Hesse brillant B.	Tétrazostilbène disulfoné sur 2 mol. $\beta$ naphtylamine sulfonée B.	LEONHARDT ET C <sup>ie</sup> — <i>D.R.</i> 38735, 29 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 24.

NUMÉRO	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
237	Pourpre de Hesse P.	Tétrazostilbène disulfoné sur 2 mol. acide naphthionique.	LEONHARDT ET C <sup>ie</sup> . — <i>D.R.P.</i> , 38735, 29 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 24.
238	Pourpre de Hesse N.	Tétrazostilbène disulfoné sur 2 mol. $\beta$ naphtylamine $\delta$ sulfonée.	LEONHARDT ET C <sup>ie</sup> . — <i>D.R.P.</i> , 38735, 29 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 24.
239	Violet de Hesse.	Tétrazostilbène disulfoné sur { 1 mol. $\alpha$ naphtylamine. 1 mol. $\beta$ naphtol.	LEONHARDT ET C <sup>ie</sup> . — <i>D.R.P.</i> , 38735, 27 janvier 1886. <i>Monit. Scient.</i> (1887), 24.
240	Rouge de stilbène G.	Tétrazostilbène sur 2 mol. acide naphthionique.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 47026, 14 septembre 1888. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 194.
261	Rouge de stilbène.	" { 1 mol. acide naphthionique. 1 mol. $\beta$ naphtylamine disulfonée 2. 3. 6.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 47026, 14 septembre 1888. <i>Monit. Scient.</i> (1889), 194.
252	Azo corinthe.	Tétrazo ditolye sur { Amidophénol sulfoné III. Résorcine azo $\alpha$ naphthalène sulfonique.	K. OEHLER. — <i>D.R.P.</i> , 71182, 12 août 1892 <i>Monit. Scient.</i> (1893), 171. <i>Brev.</i>
253	Métazurine B.	Tétrazo de la méthanal dianisidine sur { 2 mol. $\alpha$ naphtol sulfonate de sodium.	L. DURAND HUGUENIN. — <i>D.R.P.</i> 68920, 2 mai 1892. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 133. <i>Brev.</i>
264	Azo Farne. Grenat pour coton.	Tétrazo de la méthanal tolidine sur { 2 mol. $\alpha$ naphtol $\alpha$ sulfonate de sodium.	L. DURAND HUGUENIN. — <i>D.R.P.</i> 68920, 2 mai 1892. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 133. <i>Brev.</i>
255	Jaune mékong. Jaune polyazoïque.	Tétrazo de la méthanal tolidine sur 2 mol. acide salicylique.	L. DURAND HUGUENIN. — <i>D.R.P.</i> 68920, 2 mai 1892. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 133. <i>Brev.</i>
266	Orangé polyazoïque.	Tétrazo de la méthanal benzidine sur { 1 mol. acide naphthionique. 1 mol. acide salicylique.	L. DURAND HUGUENIN. — <i>D.R.P.</i> 68920, 2 mai 1892. <i>Monit. Scient.</i> (1893), 133. <i>Brev.</i>

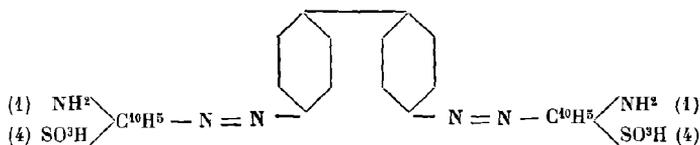
MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES  
DÉRIVÉES DES DIAMINES

---

1<sup>er</sup> TYPE DE PRÉPARATION :

**Diphényle bisazo  $\alpha$  naphtylamine  $\alpha$  sulfonate de sodium  
 $\alpha$  naphtylamine  $\alpha$  sulfonate de sodium**

*Rouge congo*



Littérature : *Voyez tableaux* : N° 142

**Préparation.** — On l'obtient par action de l'acide naphthionique sur le dérivé tétrazoïque de la benzidine (tetrazodiphényle).

On emploiera les réactifs suivants :

- 10 gr. Benzidine ;
- 8 gr. Nitrite de soude ;
- 20 cc. Acide chlorhydrique ;
- 200 cc. Eau ;
- 20 gr. Acide naphthionique ;
- 6 gr. Soude caustique dissoute dans 100 cc. d'eau.

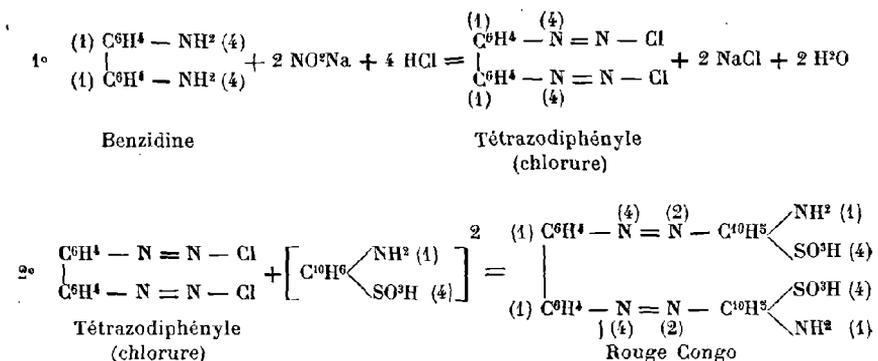
La benzidine, placée dans une capsule de 100 cc. environ, sera dissoute à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, on ajoutera ensuite l'eau, puis on filtrera la solution.

Celle-ci placée dans un vase à précipiter d'un litre environ, sera refroidie aux environs de 0° par addition directe de glace, en agitant constamment pendant le refroidissement, de façon à obtenir le chlorhydrate de benzidine en tout petits cristaux. La benzidine sera diazotée à la façon habituelle en ajoutant peu à peu le nitrite de soude et suivant la marche de la diazotation par du papier iodoamidonné.

La diazotation terminée, on ajoutera au dérivé diazoïque l'acide naphthionique dissous dans la lessive de soude.

On obtiendra aussitôt une solution rouge foncé. On la saturera par le sel en poudre qui précipitera la couleur sous forme d'une poudre rouge qui sera recueillie sur un filtre en calicot, lavée à l'eau salée, essorée sur brique, puis séchée à l'étuve vers 40°-50°.

**Equations de la réaction :**



**Caractères. Voir tableaux : N° 142**

Les couleurs obtenues avec le Rouge congo sont peu solides à la lumière et virent au bleu par les acides les plus faibles, ce qui est un inconvénient pour l'emploi de cette couleur.

Cette dernière propriété est moins accentuée dans la Benzopurpurine B.

## MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES DIAMINES

---

### 2° TYPE DE PRÉPARATION

#### Noir diamine et Violet diamine

*L'acide amidonaphtol G en solution alcaline, forme avec la benzidine, l'éthoxybenzidine ou la dianisidine, des matières colorantes noires appelées Noirs diamines. Dans ce cas, le groupe azoïque se fixe dans le noyau où se trouve l'oxyhydre et en position para par rapport à celui-ci : l'amidogène se trouve donc dans un autre noyau que les groupes—*

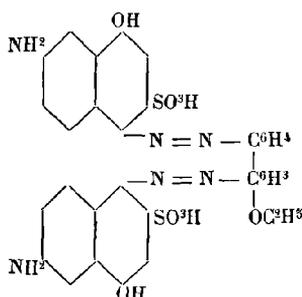
azoïques. Par suite de cette position de l'amidogène, ce groupe est diazotable, et il est possible d'effectuer cette *diazotation sur la fibre même, teinte en noir diamine*.

En plongeant ensuite cette fibre dans la solution alcaline d'un phénol ou dans une amine, on obtient des nuances différant notablement du Noir diamine.

L'*Amidonaphтол G* réagissant en solution acide sur la *benzidine*, l'*éthoxybenzidine* ou la *dianisidine* donne des matières colorantes violettes, ce sont les *Violettes diamines*. Le groupe azoïque s'est fixé, dans ce cas, dans le noyau où est substitué l'amidogène, et la position para n'étant pas libre, la soudure a lieu en ortho par rapport à ce groupe  $\text{NH}^2$  qui ne peut plus être alors diazoté.

**Diphénylbisazo  $\gamma$  amidonaphhtolsulfonate  
de sodium- $\gamma$  amidonaphhtol sulfonate de sodium**

*Noir diamine RO*



Littérature : *Voyez tableaux* : N° 150

**Préparation.** — S'obtient par l'action de l'*acide amidonaphhtolsulfonique G* en solution alcaline, sur le dérivé tétraazoïque de l'*éthoxybenzidine*.

On emploie les réactifs suivants :

- 5 gr. *Ethoxybenzidine*
- 3 gr.5 *Nitrite de soude*
- 8 cc. *Acide chlorhydrique*
- 14 gr. *Amidonaphhtolsulfonique G*
- 11 gr. *Carbonate de soude Solvay*

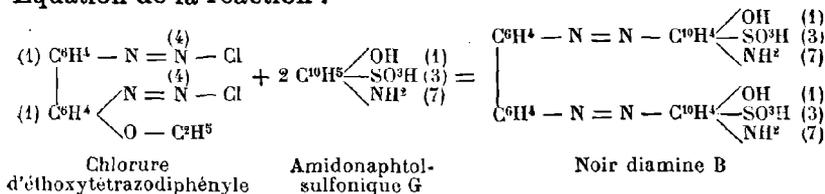
L'éthoxybenzidine sera dissoute à chaud dans l'acide chlorhydrique. Après dissolution, on ajoutera 100 cc. d'eau. On filtrera, lavera le filtre avec 20 cc. d'eau, puis on refroidira la solution vers 0°, par addition directe de glace, et on versera ensuite dans la liqueur le nitrite de soude en solution concentrée et refroidie vers 0°. Le dérivé tétrazoïque de couleur brune prend naissance. Le composé ainsi formé sera versé dans l'amidonaphtolsulfonate de sodium G.

Ce dernier sera préparé en dissolvant à l'ébullition l'amidonaphtolsulfonique dans 400 cc. d'eau renfermant le carbonate de soude. La solution filtrée sera abandonnée au refroidissement en agitant constamment pour obtenir le sel cristallisé à l'état très divisé. On terminera le refroidissement par addition directe de glace. Lorsque sa température se sera abaissée vers 4 à 5° on y versera le dérivé tétrazoïque. Comme on emploie un composé peu soluble, la copulation n'est pas immédiate. On s'assurera de la fin de la réaction en faisant bouillir le mélange préalablement acidulé et constatant qu'il ne se dégage plus d'azote.

Une matière colorante bleu noir se formera et se précipitera en partie sous forme d'une poudre noire. On saturera la solution par le sel marin, puis on la filtrera sur un filtre en toile, on essorera le précipité sur brique, puis on le séchera à l'étuve vers 40-50°

Caractères : Voyez tableaux : N° 150.

Equation de la réaction :



Formation de matières colorantes en diazotant le noir diamine sur fibre

On fera à chaud une solution aqueuse de noir diamine renfermant :

- Eau . . . . . 250 gr.
- Noir diamine . . . . . 0 gr. 2
- Sulfate de soude. . . . . 1 gr.
- Carbonate de soude. . . . . 0 gr. 1

La solution filtrée sera maintenue au bain-marie bouillant, et on y teindra un échantillon de 2 grammes de coton préalablement bouilli quelques minutes dans l'eau. On opérera dans les conditions habituelles jusqu'à ce que la couleur ne se fonce plus. Le coton sera tordu, lavé à grande eau et rincé jusqu'à ce qu'il ne dégorge plus. On obtiendra un noir bleu grisâtre. La couleur ainsi obtenue sera diazotée sur fibre.

*Diazotation du noir diamine sur fibre.* — On fera une solution de nitrite de soude renfermant :

*Eau.* . . . . . 1 litre  
*Nitrite de soude.* 3 grammes

puis on y ajoutera lentement en agitant :

*Acide sulfurique* : 21 grammes à 2 %.

L'écheveau de coton humide teint au noir diamine sera divisé en cinq parties à peu près égales. On en conservera une comme type et l'on maintiendra les autres environ 15 minutes dans le bain de diazotation. Les écheveaux seront ensuite rincés à l'eau froide et plongés respectivement, pendant cinq minutes, dans les quatre bains suivants :

*Bains de développement*

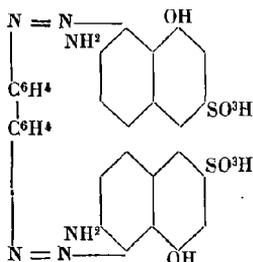
<p>a) <i>Phénol</i> . . . . . 1 gr. <i>Soude à 40° B.</i> . . . . . 1 gr.5 <i>Eau</i> . . . . . 800 gr.</p>	<p>c) <math>\beta</math> <i>Naphtol</i> . . . . . 2 gr. <i>Soude à 40° B.</i> . . . . . 2 gr. <i>Eau</i> . . . . . 800 gr.</p>
<p>b) <i>Résorcine</i> . . . . . 1 gr. <i>Soude à 40° B.</i> . . . . . 2 gr.5 <i>Eau</i> . . . . . 800 gr.</p>	<p>d) <i>Métaphénylène diamine (chlorydrate)</i>. 2 gr.5 <i>Acide chorhydrique</i> 1 gr. <i>Eau.</i> . . . . . 800 gr.</p>

On comparera les couleurs obtenues après avoir rincé à grande eau les écheveaux et les avoir séchés. On obtiendra les résultats suivants :

Avec <i>Phénol</i> . . . . .	Couleur <i>noir bleuté</i>
— <i>Résorcine</i> . . . . .	— <i>noir verdâtre</i>
— $\beta$ <i>Naphtol</i> . . . . .	— <i>noir bleu foncé</i>
— <i>Métaphénylène diamine</i> . . . . .	— <i>noir foncé</i>

Diphénylbisazo  $\gamma$  amidonaphtol sulfonate de sodium  $\gamma$   
 amidonaphtol sulfonate de sodium

*Violet diamine*



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 151.

**Préparation.** — Le *Violet diamine* sera préparé d'une façon analogue au *Noir diamine* : on remplacera seulement l'éthoxybenzidine par le poids correspondant de *benzidine*, et l'*amidonaphtol G* au lieu d'être dissous dans 400° d'eau renfermant deux molécules de carbonate de soude, sera dissous dans ce même volume de liquide, mais sans addition d'alcali.

On aura ainsi finalement, au lieu d'une solution noir bleu, une liqueur violet rouge. On suivra la marche de la copulation comme pour le *Noir diamine*. La réaction terminée, on précipitera la liqueur par le sel et on séchera sur briques, puis à l'étuve vers 40°-50°, le précipité violet ainsi obtenu.

**Caractères.** — *Voyez tableaux* : N° 151.

**Essais de diazotation sur fibre.** — Tous les essais de teinture par diazotation directe faits avec le *Noir diamine* seront répétés en même temps avec le *Violet diamine* et on comparera les résultats obtenus dans chaque cas particulier. On remarquera que la couleur initiale violette que donne sur coton le *Violet diamine*, n'est modifiée dans aucun cas par l'action du nitrite de soude et les divers bains alcalins ou acides utilisés pour le développement. Nous avons vu plus haut quelle conclusion il fallait tirer de cette propriété négative relativement à la constitution du *Violet diamine*.

## APPENDICE AUX COULEURS AZOÏQUES

## FORMATION DIRECTE DES AZOÏQUES SUR FIBRE

Dans la teinture et dans l'impression, on produit aujourd'hui directement sur fibre un certain nombre de matières colorantes azoïques. Plusieurs d'entre elles possèdent une solidité au savonnage comparable à celle des couleurs d'alizarine. On peut produire ces couleurs de plusieurs façons.

*1° Par diazotation sur fibre des colorants amidoazoïques et copulation avec les amines ou les phénols*

Un premier procédé de formation de ces matières colorantes consiste à utiliser des colorants substantifs renfermant des groupes amidogènes libres, susceptibles d'être diazotés par le nitrite de soude et pouvant alors produire sur la fibre une nouvelle matière colorante, par immersion dans une amine ou la solution alcaline d'un phénol.

Le type de ce genre de couleurs est le *Noir diamine RO* que nous avons étudié plus haut. Nous verrons plus loin, à propos de la *primuline* (voir *dérivés thiobenzényliques*) que les composés azoïques ne sont pas seuls à jouir de cette propriété.

*2° Par précipitation sur fibre de couleurs azoïques insolubles.*

Un deuxième procédé repose sur la précipitation sur fibre de matières colorantes insolubles. On utilise surtout dans ce but le  $\beta$  *naphтол*.

Les fibres sont imprégnées d'une solution alcaline de ce phénol, puis séchées et plongées dans la solution aqueuse du composé diazoïque. Le  $\beta$  *naphтол* paraît former avec les fibres des combinaisons analogues à celles que fournit le tannin.

On ne peut naturellement employer que des diazoïques insolubles, ainsi aucun sulfoconjugué et il n'est pas possible d'invertir l'ordre des opérations. Par exemple, si l'on imprègne le coton de diazoïque et qu'on le plonge ensuite dans la solution alcaline du phénol, la matière colorante n'adhère plus à la fibre.

Voici les dérivés diazoïques les plus employés pour la production directe des azoïques sur fibre.

*Para et métanitrodiazobenzène.*

*Diazonaphtalènes.*

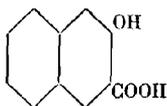
*Diazoazobenzène.*

*Dérivé tétrazoïque de la benzidine.*

» *de la tolidine.*

» *de la dianisidine.*

A la place du  $\beta$  naphтол on utilise souvent le  $\beta$  naphтолcarboxylé (2. 3)



fondant à 216°, qui avec la dianisidine donne une matière colorante bleue.

Nous prendrons, par exemple, la formation de ce *bleu de dianisidine* comme type des couleurs obtenues par ce procédé.

**Bleu de dianisidine.** — Pour produire cette matière colorante, on formera le dérivé tétrazoïque de la *dianisidine*, à partir de 2 gr. de cette base.

On plongera pendant 5 minutes environ, un morceau de calicot, préalablement bouilli avec l'eau pour enlever l'apprêt, dans une solution alcaline à 1 o/o de  $\beta$  naphтол carboxylé, puis on séchera.

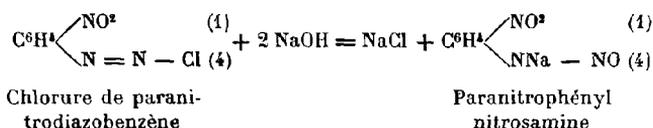
Le coton sera ensuite immergé cinq minutes dans la solution du dérivé diazoïque, puis finalement dans une dissolution de carbonate de soude à 5 o/o. On obtiendra une teinture en bleu, on rincera l'étoffe à grande eau et on constatera que la matière colorante ne dégorge pas au savonnage. On vérifiera qu'en intervertissant l'ordre des opérations, c'est-à-dire plongeant d'abord le coton dans le dérivé diazoïque puis dans le  $\beta$  naphтол, la matière colorante n'adhère plus à la fibre.

3° Par vaporisation des fibres imprégnées de Nitrosamines  
et de Phénols.

Depuis quelque temps, on utilise pour la production directe des azoïques sur fibre, les dérivés nitrosés des amines, préparés à partir des composés diazoïques, d'une stabilité beaucoup plus grande que ceux-ci.

Exemple :

Le chlorure de paranitrodiazobenzène  $C^6H^4 \begin{cases} NO^2 \\ N=N-Cl \end{cases}$  donne le dérivé sodique de la nitrophénylnitrosamine  $C^6H^4 \begin{cases} NO^2 \\ NNa-NO \end{cases}$  lorsqu'on le traite par une solution concentrée de soude :



Ce corps mélangé à une solution sodique de  $\beta$  naphтол, ne donne pas de matière colorante. Si on imprime ce mélange sur coton, la matière colorante peut être développée par simple vaporisation.

La couleur ainsi préparée, le *Rouge de nitrosamine*, est identique à celle préparée avec le paranitrodiazobenzène et le  $\beta$  naphтол.

**Rouge de Nitrosamine.** — Pour former le Rouge de nitrosamine sur fibre, on préparera d'abord le dérivé diazoïque de la paranitraniline, en diazotant à la façon habituelle : 5 gr. de paranitraniline.

Le paranitraniline étant peu soluble dans l'eau froide, on la dissoudra dans 250 cc. d'eau chaude additionnée de la quantité théorique d'acide chlorhydrique. On filtrera, on refroidira le liquide filtré, on agitera constamment pendant le refroidissement pour obtenir de petits cristaux, afin qu'ils puissent être plus facilement diazotables.

Le nitrite de soude sera ajouté lentement, en agitant chaque fois, de façon que la nitraniline se dissolve et se diazote au fur et à mesure sans perte d'acide nitreux. Le nitrite de soude fonce la couleur de la solution, puis le dérivé diazoïque se précipite peu à peu sous forme de flocons jaunes.

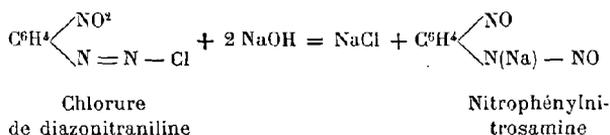
*Transformation du dérivé diazoïque en nitrosamine.* — Le dérivé formé sera traité par la quantité théorique de soude (3 grammes, 2 moléc.) Celle-ci sera ajoutée directement dans la solution du dérivé diazoïque de la nitriline où elle se dissoudra ; la couleur de la solution ne sera pas sensiblement modifiée. On vérifiera qu'au début il donne une coloration rouge avec le  $\beta$  naphтол en solution alcaline ; en outre, il se décompose avec dégagement d'azote, quand on fait bouillir sa solution.

On constatera que l'intensité de coloration fournie avec le  $\beta$  naphтол diminue progressivement jusqu'à devenir complètement nulle.

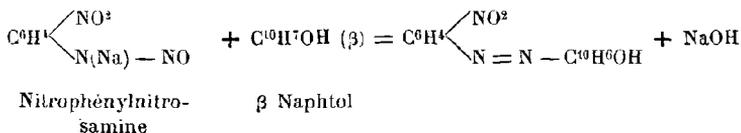
Le dégagement d'azote produit par l'ébullition de la solution diminue également et finalement ne se produit plus, après une demi-heure environ.

Lorsque ce point aura été atteint, la réaction sera terminée : le dérivé diazoïque instable se sera alors transformé en un composé très stable, la *nitrophénylnitrosamine*.

*Equation :*



**Formation du Rouge de nitrosamine sur fibre.** — On mélangera la solution de nitrosamine ainsi formée avec la quantité théorique de  $\beta$  naphтол en solution alcaline : aucune réaction colorée ne se produira. On plongera alors dans le mélange un morceau de calicot préalablement bouilli dans l'eau. On l'égouttera, puis on le placera au-dessus d'un jet de vapeur : la matière colorante rouge se développera peu à peu. Elle se formera d'après l'équation suivante :



Lorsque la couleur n'augmentera plus d'intensité, on lavera le calicot à l'eau et on le séchera.

4° *Par l'action de la lumière sur les fibres imprégnées de diazo et tétrazosulfites alcalins additionnés de phénols ou d'amines.*

Les dérivés diazoïques et tétrazoïques sont susceptibles de former avec le sulfite de soude des combinaisons moléculaires de la forme :



dans lesquelles la propriété de former des matières colorantes azoïques avec les phénols ou les amines ne subsiste plus.

Feer (1) a le premier remarqué que des mélanges de ces combinaisons diazoïques sulfitées avec des amines ou des phénates alcalins se colorent à la lumière en donnant une couleur identique à celle que fournit le composé diazoïque non sulfité avec ces mêmes amines ou phénols. Il a même basé sur cette propriété un procédé photographique.

Ces réactions ont été reprises et étudiées d'une façon plus complète par A. et L. Lumière et Seyewetz (2) qui ont pu isoler un grand nombre de *diazo* et *tétrazosulfites alcalins*, corps très stables cristallisant facilement et dont ces auteurs ont indiqué les principales propriétés.

Ces corps, de même que les *nitrosamines*, nous offrent un procédé simple et commode de production des azoïques sur fibre en impression, qui permet de former photographiquement des dessins colorés sur tissus.

Il suffit de dissoudre le dérivé *diazo* ou *tétrazosulfité* dans l'eau, d'ajouter à cette solution le phénol ou l'amine à copuler, d'y foularder le tissu, de le sécher et de l'exposer à la lumière sous un cliché ou un écran transparent sur lequel est tracé le dessin à reproduire. Dans le cas où le mélange des réactifs donne des combinaisons insolubles, ce qui se produit dans grand nombre de cas avec les tétrazosulfites, on foularde d'abord le tissu dans le bain de dérivé sulfité, puis dans la solution de phénate alcalin ou d'amine.

On élimine la substance non impressionnée par la lumière, en passant quelques minutes le tissu dans l'eau bouillante qui dissout complètement les parties non décomposées.

(1) FEER. — *D. R. P.* 5 octobre 1889. — *Photographic News* 1891, p. 98.

(2) A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ. — *Bulletin de la Société française de photographie*, mars 1896.

On peut produire de cette façon sur fibre des dérivés azoïques et bisazoïques variés, car il y a un grand nombre de ces combinaisons sulfitées qui se colorent à la lumière en présence des amines et des phénols.

Nous prendrons, par exemple, la formation de la matière colorante rouge obtenue avec le *tétrazosulfite de la tolidine et le  $\beta$  naphтол en solution alcaline*, comme type de préparation de ces couleurs.

**Production d'un Rouge avec les tétrazosulfites.** — On formera sur fibre une matière colorante rouge avec le *tétrazosulfite de soude dérivé de la tolidine et le  $\beta$  naphтол en solution alcaline*.

Pour préparer la combinaison tétrazosulfitée, on formera le dérivé tétrazoïque de la tolidine à partir de 2 grammes de cette base, en opérant la diazotation dans les conditions habituelles, puis dans cette solution refroidie vers 3° ou 4° on ajoutera une solution aqueuse concentrée et froide de :

5 gr. de sulfite de soude (sel anhydre)

Ce poids de sulfite correspond à 4 molécules de sel pour 1 molécule de diamine. Théoriquement 2 molécules seulement sont nécessaires, mais la transformation en dérivé sulfité est bien plus rapide avec cette proportion, un plus grand excès de sulfite tend à former un dérivé hydrazinique.

Dans ces conditions, la combinaison est complète après un quart d'heure environ et on n'obtient plus de réaction colorée avec les amines ou les phénols. La solution finale est jaune clair. Pour l'isoler, on sature la liqueur par le sel marin : elle précipite sous forme d'un corps jaune brun, que l'on essore, sèche sur briques puis à l'étuve et que l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Pour former une matière colorante rouge sur fibre avec cette matière colorante, on fera une solution renfermant :

<i>Eau</i> . . . . .	100 cc.
<i>Tétrazosulfite dérivé de la tolidine.</i> . . . . .	2 gr.
<i><math>\beta</math> Naphтол</i> . . . . .	0 gr. 75
<i>Soude.</i> . . . . .	0 gr. 2

On obtiendra un liquide jaune brun, dans lequel on plongera un morceau de calicot préalablement bouilli avec l'eau pour enlever l'apprêt.

Après 2 ou 3 minutes d'immersion le morceau de calicot sera retiré du bain, puis mis à sécher dans l'obscurité. On constatera qu'une portion de ce calicot exposée à la lumière donne un rouge vif très solide au savonnage; en protégeant de l'action de la lumière par un écran opaque une partie du calicot, celle-ci ne se colorera pas et on pourra enlever le liquide jaune qui l'imprègne, par simple passage à l'eau bouillante.

*5° Divers procédés basés sur la décomposition des azoïques  
par la lumière*

Il existe enfin un certain nombre de procédés basés sur la décomposition par la lumière d'azoïques stables à la température ordinaire. Ces procédés ne constituent pas à proprement parler de nouveaux modes de fixation directe des azoïques sur fibre, car ils dérivent du deuxième procédé que nous avons cité ci-dessus, mais ils peuvent être utilisés en impression pour obtenir photographiquement des dessins colorés.

L'action de la lumière est utilisée pour décomposer le diazoïque. Cette décomposition a lieu en recouvrant le tissu, imprégné du diazoïque et séché, d'un cliché ou d'un écran transparent où sont tracées les images à reproduire, et à travers lequel on impressionne le tissu.

Pour la production de la couleur, on peut alors soit développer les parties qui ont subi la décomposition par la lumière (1), soit celles qui en ont été protégées (2). Dans le premier cas, on plongera le tissu dans la solution d'un diazoïque qui avec le phénol formé par la décomposition du diazoïque sur fibre donnera une matière colorante, tandis que les parties non décomposées se dissoudront simplement.

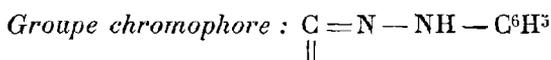
Dans le deuxième cas, on développe en immergeant le tissu dans un phénate alcalin ou une amine qui donne une matière colorante seulement avec les parties qui n'ont pas été décomposées par la lumière.

1) A. G. FÜR ANILINE. — *D. R. P. A.* 3905, 25 mai 1894, 18 avril 1895. *Monit. Scient.* (1895), p. 113, *Brev.*

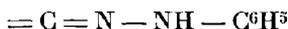
(2) A. G. FÜR ANILINE. — *Brev. N° 23902*, 4 juin 1894, 23 octobre 1894. *Monit. Scient.* (1895), p. 80, *Brev.*

## IV<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES HYDRAZONIQUES

---



**Définition.** — Les hydrazines en réagissant sur les corps cétoniques engendrent des combinaisons qui ont reçu le nom d'*hydrazones*. La soudure a lieu entre le carbone du groupement cétonique et l'azote de l'amidogène de la phénylhydrazine : il s'élimine ainsi H<sup>2</sup>O et le composé résultant renferme le résidu :



**Principales hydrazones colorantes.** — Quelques-uns de ces corps constituent des matières colorantes, tels sont les composés obtenus en faisant réagir la *phénylhydrazine*, ses dérivés de substitution et ses homologues supérieurs sur l'*acide dioxytartrique* (1), la *phénantrène quinone* (2), l'*isatine* (3), la *méthylisatine*, le *benzile* (4).

**Hydrazones dérivées de l'acide dioxytartrique.** — Les couleurs dérivées de l'*acide dioxytartrique* seules ont trouvé des applications.

Lorsqu'on fait réagir la *phénylhydrazine* sur l'*acide dioxytartrique*, corps renfermant deux fois le groupe CO. on obtient, à basse température, un dérivé *monohydrazinique* qui n'a qu'un pouvoir tinctorial très faible. A chaud, une deuxième molécule de phénylhydrazine se soude au deuxième groupe carbonyle et on obtient une matière colorante jaune, peu soluble dans l'eau, possédant la propriété de se fixer sur mordant de chrome.

(1) BADISCHE. — *D. R. P.*, 34294, 18 juin 1885. *Monit. Scient.* (1885), 1045.

(2) A. G. FÜR ANILINE. — *D. R. P.*, 40745, 27 janvier 1887. *Monit. Scient.* (1887), 723.

(3) A. G. FÜR ANILINE. — *D. R. P.*, 40746, 27 janvier 1887. *Monit. Scient.* (1887), 723.

(4) R. MEYER. — *D. R. P.*, 45272, mars 1888 et juin 1889. *Monit. Scient.* (1889), 188.

**Hydrazones mixtes.** — Cette propriété que possèdent les dicétones de ne fixer à basse température qu'une molécule de phénylhydrazine permet d'obtenir des composés mixtes.

Ainsi on obtient une matière colorante de ce type en faisant réagir à chaud la *métaphénylène hydrazine carbonique* :



sur le dérivé monohydrazinique résultant de l'action d'une molécule de *phénylhydrazine sulfonique* sur une molécule d'*acide dioxytartrique*.

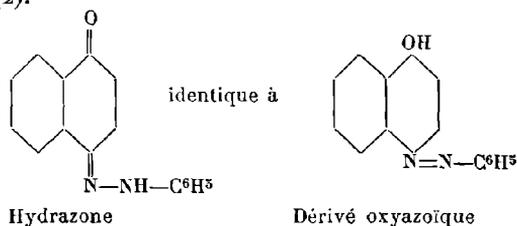
**Formation du dérivé dihydrazonique.** — L'action sur ce dernier corps de deux molécules de *phénylhydrazine sulfonique*, donne naissance à chaud à une matière colorante jaune verdâtre très soluble, la *tartrazine*, qui teint la laine et la soie en bain acide; les nuances obtenues sur laine offrent une solidité exceptionnelle à la lumière et résistent assez bien au lavage.

La *Nitroxylylhydrazine sulfonée* donne un jaune très verdâtre moins résistant que la tartrazine, le *Jaune de nitrazine* (1). Seule la tartrazine a une importance technique.

**Analogie entre les hydrazones et les composés oxyazoïques.** — Les hydrazones présentent de grandes analogies avec les composés oxyazoïques. Ils donnent tous deux des produits de réduction de même nature. Le groupe hydrazonique se scinde par les réducteurs en deux amidogènes dont l'un est relié au groupement phénylique et l'autre au résidu quinonique.

On a même pu préparer quelques hydrazones de quinones aromatiques identiques aux colorants résultant de l'action des phénols sur les oxyazoïques.

*Exemple :* Par l'action de l'*α naphthoquinone* sur la *phénylhydrazine*, on obtient le même corps qu'en faisant réagir l'*α naphtol* sur un sel de *diazobenzène* (2).



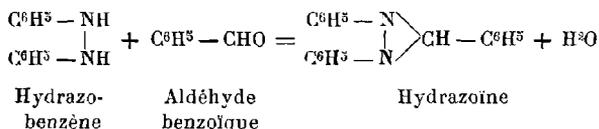
(1) K. GEHLER. — *D. P. A.*, 1238, 16 novembre 1889. *Monit. Scient.* (1890), 861.

(2) ZINCKE et BINDEWALD. — *Ber.* XVII, p. 3026.

Cette réaction permet dans une certaine mesure de considérer comme des dérivés des quinones, les composés oxyazoïques dont l'oxhydrile phénolique est en position para par rapport au groupe azoïque et qui, nous l'avons vu, ne possèdent aucune des propriétés des phénols.

**Hydrazoïnes.** — Les corps *aldéhydiques* chauffés avec l'*hydrazobenzène* se condensent d'une façon analogue qu'avec la phénylhydrazine : il s'élimine H<sup>2</sup>O. Ces composés ont reçu le nom d'*hydrazoïnes*. Leurs dérivés sulfoniques teignent directement la soie et la laine sur bain neutre :

Exemple : En chauffant l'*hydrazobenzène* avec l'*aldéhyde benzoïque* on a la réaction.



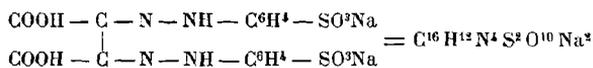
La seule matière colorante hydrazonique qui soit employée actuellement dans l'industrie est la *tartrazine*.

## MATIÈRES COLORANTES HYDRAZONIQUES

### TYPE DE PRÉPARATION :

#### Sulfophénylhydrazone dioxytartrique (sel de sodium)

##### *Tartrazine*



Littérature. — BADISCHE : *D. R. P.*, 33294, 18 juin 1895.  
 » *Monit. Scient.* (1885), 1045.

**Préparation.** — S'obtient par l'action de la *phénylhydrazine monosulfonate de sodium* sur l'*acide dioxytartrique*. On préparera d'abord la *phénylhydrazine monosulfonique*.

(1) CORNELIUS et HOMOLKA. — *B.* XIX, 2239. — *D. R. P.*, 39944, 7 Avril 1886. *Monit. Scient.* 1887, p. 507.

*Préparation de la phénylhydrazine monosulfonique.* — On emploiera les réactifs suivants :

10 gr. phénylhydrazine ;  
60 gr. acide sulfurique ordinaire.

On chauffera le mélange au bain-marie dans une petite capsule de porcelaine de 200 cc., jusqu'à ce qu'un échantillon de la masse, étendu de son volume d'eau, traité par un excès de soude et agité avec de l'éther, ce dernier n'abandonne plus de gouttes huileuses de phénylhydrazine par évaporation.

Ce point ayant été atteint, on versera le mélange dans son poids d'eau, il se précipitera de fines aiguilles brillantes de *phénylhydrazine sulfonique* qu'on recueillera sur filtre, lavera avec un peu d'eau froide, essorera sur brique et séchera vers 100° à l'étuve.

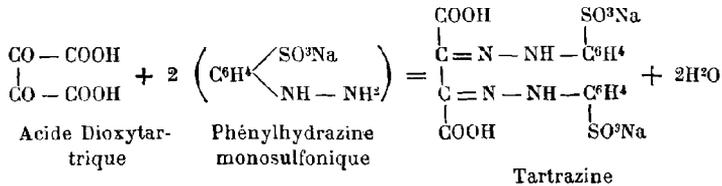
*Transformation de la phénylhydrazine sulfonique en Tartrazine.* — On emploiera les réactifs suivants :

10 gr. phénylhydrazine monosulfonique.  
4 gr. soude caustique dissoute dans  
15 gr. eau.  
6 gr. 5 dioxytartrate de soude dissous dans  
10 gr. eau, additionnée de 10 cc. d'acide chlorhydrique.

On placera la phénylhydrazine sulfonique dans une capsule de 250 cc chauffée au bain-marie et on lui ajoutera la lessive de soude.

On chauffera la capsule au bain-marie jusqu'à ce que la dissolution soit complète, puis on ajoutera le *dioxytartrate de soude* dissous dans l'*acide chlorhydrique*. Ce dernier est en quantité plus que suffisante (3 cc. d'excès) pour libérer l'acide dioxytartrique, qui est plus soluble dans l'eau acide que dans l'eau seule. L'excès de soude employée pour dissoudre la phénylhydrazine monosulfonique servira à neutraliser cet acide. Dès que les réactifs ont été mélangés, il se sépare un produit jaunâtre qui est le produit *monohydrasonique* mélangé à l'excès de phénylhydrazine sulfonique à l'état très divisé. On chauffe alors le mélange au bain-marie bouillant, jusqu'à redissolution complète du précipité (environ une heure). La liqueur devient jaune brun et il se dépose par refroidissement une masse orangée cristalline, constituée par de la *Tartrazine*. On recueille le produit sur filtre, on l'essore sur brique et on le sèche à l'étuve vers 50°-60°.

Equation de la réaction :



Caractères analytiques :

*Asp.* — Poudre jaune d'or.

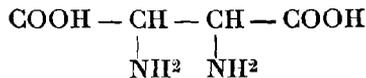
*H<sup>2</sup>O.* — Solution jaune.

*HCl.* — Rien.

*SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.* — Solution jaune, par dilution rien.

*Alc. caust.* — Solution orangée.

L'amalgame de sodium la réduit en donnant de l'acide diamidosuccinique (1) :



**Propriétés tinctoriales.** — La tartrazine est un colorant pour laine et teint cette fibre, en bain légèrement acide, en un jaune très pur. La soie se teint sur bain fortement acide.

**Solidité.** — Les nuances sur laine ont la solidité de la *Gaude* à la lumière, elles résistent bien aux acides et au lavage. Celles sur soie sont très peu solides à l'eau.

Caractérisation sur fibre :

*HCl* à 1/2. — Rien.

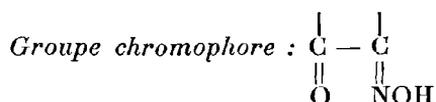
*NaOH.* — Fibre orangée.

*SnCl<sup>2</sup>* bouillant. — Fibre décolorée, devenant rapidement rouge à l'air

(1) TAFEL. — B. XX, 244.

## V<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES NITROSÉES OU QUINONES OXIMES

---



**Historique.** — Les dérivés nitrosés des phénols ont fait l'objet de nombreuses publications, mais jusqu'en 1882 on n'avait pas songé à les utiliser comme matières colorantes. A cette époque, Ch. A. Seltzer, de Bâle (1), montra que quelques-uns de ces corps pouvaient, à l'état de sels alcalins, teindre les fibres animales à la façon des dérivés nitrés : le *Disulfo nitroso  $\alpha$  naphтол* fut préconisé dans ce but. En effet, il teint la laine et la soie en jaune, mais les teintures ainsi obtenues sont dépourvues de solidité et d'éclat.

Ce n'est qu'à la suite des travaux de Kostanecki sur les matières colorantes tirant sur mordant (2), que ces couleurs entrèrent dans la pratique.

**Identité des dérivés nitrosés avec les quinones oximes.** — Les recherches de Goldschmidt et Schmidt (3) ont montré que les dérivés nitrosés des phénols ne possédaient pas la constitution qu'on leur avait attribuée, mais étaient des *quinones oximes* (dérivés isonitrosés).

En effet, par l'action de l'*hydroxylamine* sur les *quinones* on peut obtenir des *nitrosophénols*.

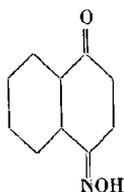
C'est ainsi que l'action de l'*acide nitreux* sur l' *$\alpha$  naphтол* donne l' *$\alpha$  nitroso  $\alpha$  naphтол* qui est identique à l' *$\alpha$  naphтоquinone oxime* obtenue

(1) CH. A. SELTZER. — *D. R. P.*, I, 2869, 19 janvier 1882. *Monit. scient.*, II (1882), 497.

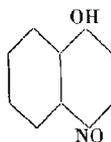
(2) KOSTANECKI. — *Soc. Ind. Mulhouse*, 28 décembre 1887, t. LVIII, p. 528. (1888).

(3) GOLDSCHMIDT et SCHMIDT. — *Ber.* 17 1884, 2060. *Monit. Scient.* (1885), 610.

en faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique sur l' $\alpha$  naphtoquinone. Le corps possède la formule I au lieu de la formule II admise antérieurement.



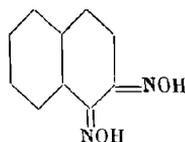
I



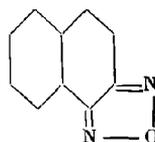
II

**Position des groupes carbonyles.** — Les seules quinones dont les groupes carbonyles sont en ortho vis-à-vis l'un de l'autre sont susceptibles de fixer deux groupes oximidiques = N — OH.

Les deux *nitrosonaphtols*  $\beta\alpha$  et  $\alpha\beta$  donnent avec le *chlorhydrate d'hydroxylamine*, un même corps que l'on peut considérer comme l'anhydride de la naphtalène dioxime.



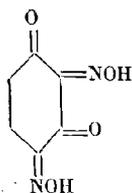
Naphtalène dioxime



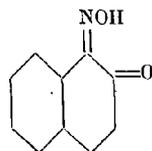
Anhydride de la naphtalène dioxime

**Teinture des mordants métalliques.** — Dans le travail cité plus haut, Kostanecki a montré que les nitrosophénols possédaient la propriété de teindre les mordants métalliques toutes les fois qu'ils étaient des *orthoquinones oximes*.

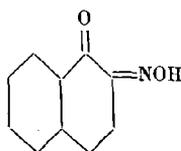
Exemple : La *binitroso résorcine* découverte par Fitz (1), le  $\beta\alpha$  et l' $\alpha\beta$  *nitroso naphtol* teignent les mordants tandis que l' $\alpha$  *nitroso  $\alpha$  naphtol* et le *nitrosophénol* ne sont pas des matières colorantes douées de cette propriété.



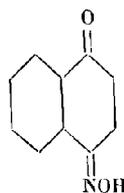
Dinitrosorésorcine



$\beta\alpha$  et  $\alpha\beta$  Nitrosonaphtol



Nitroso-  
phénol



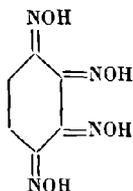
$\alpha$  Nitroso-  
 $\alpha$  Naphtol

(1) Ber. (1875) 8.614. Monit. Scient. (1876), 42.

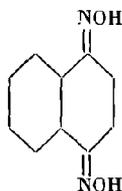
On voit donc que c'est la position ortho du groupe salifiable NOH par rapport à l'oxygène quinonique, qui détermine la propriété tinctoriale pour les mordants que Kostanecki appelle *fonction tinctorène*.

**Cas des orthodioximes.** — Ce savant a d'autre part montré que les orthodioximes de Goldschmidt, Schmidt et Ilinski possédaient également la fonction tinctorène.

La *para nitroso benzènedioxime* de Nietzki et Kehrman et la *Benzol téroxime* de Goldschmidt et Strauss teignent les mordants, tandis que la *Paranaphtalène dioxime* de Nietzki et Guitermann n'est pas une matière colorante.



Benzènetéroxime

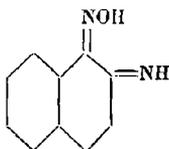


Paranaphtalènedioxime

Ces dioximes n'ont pas reçu d'applications industrielles.

Suivant un récent brevet de Kalle (1) il paraîtrait que le groupe oxime imidique NOH NH serait également un chromophore tinctorène.

En faisant réagir l'ammoniaque sous pression sur l' $\alpha$  nitroso  $\beta$  naphtol on obtiendrait une *nitroso naphtylamine* teignant les mordants.

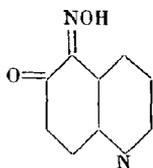


Nitrosonaphtylamine

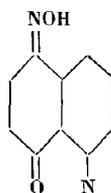
**Nitrosophénols dérivés de la quinoléine.** — Les nitrosophénols de la série quinoléique obéissent à la même loi : L'*orthonitroso para*

1) D. R. P. 58851, 8 mai 1891, *Monit. Scient.* (1892), *Brev.* 79.

*oxyquinoléine* teint les mordants, tandis que la *para nitroso orthoxyquinoléine* ne les teint pas (1).



Orthonitrosoparaoxyquinoléine



Paranitroso orthoxyquinoléine

Parmi tous ces composés un petit nombre de nitrosophénols seuls ont reçu des applications industrielles.

**Modes de formation.** — Le mode de formation de ces composés est assez simple, on fait réagir l'*acide azoteux* ou le *sulfate de nitrosyle* sur le *phénol*.

*1<sup>er</sup> Procédé.* — *Emploi du nitrite de soude et d'un acide.* On verse lentement dans la solution du phénol acidulée refroidie avec de la glace, du nitrite de soude : la matière colorante formée est précipitée par le sel.

Lorsque le phénol est peu soluble dans l'eau, on le dissout dans un alcali avec la quantité théorique de nitrite de soude ; puis on verse lentement cette solution dans une liqueur acide refroidie : l'*acide nitreux* mis en liberté réagit sur le phénol et le dérivé nitrosé est précipité par le sel marin.

*2<sup>me</sup> Procédé.* — *Emploi du nitrite de soude et d'un sel métallique.* — Le second procédé dû à H. Köhler (2), et à Henriques et Ilinski (3) consiste à éviter l'emploi des acides minéraux. Pour cela, on chauffe en solution alcoolique le phénol avec du nitrite de soude et un sel métallique, spécialement le chlorure de zinc. Il se forme un nitrite métallique dont l'*acide nitreux* est déplacé par le phénol lui-même. On obtient ainsi le sel métallique du nitrosophénol que l'on transforme en sel de soude, ce dernier décomposé par les acides donne le nitrosophénol libre.

*3<sup>me</sup> Procédé.* — *Emploi du sulfate de nitrosyle.* — On peut enfin au lieu de faire réagir l'*acide nitreux*, utiliser le sulfate de nitrosyle obtenu

(1) KOSTANECKI. *Ber.* 24, 151.(2) H. KÖHLER. — *D. R. P.*, 25460, 31 mai 1883, *Monit. Scient.* (1883), 923.(3) HENRIQUES ET ILINSKY. — *Ber.* XVIII, 704, *Monit. Scient.* (1885), 1206.

en absorbant de l'acide nitreux dans l'acide sulfurique concentré ou en dissolvant du nitrite de sodium dans ce même acide.

**Propriétés.** — Les nitrosophénols employés en teinture sont des corps cristallisant en général assez facilement dans l'alcool, ils sont colorés en jaune, jaune brun ou jaune verdâtre, en général peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, très solubles dans l'acide acétique. Lorsqu'ils ne sont pas parfaitement purs, ils s'altèrent assez facilement surtout à l'état humide. Secs, ils détonnent ou fusent sous l'influence de la chaleur.

**Action des sels métalliques.** — Leur propriété la plus saillante est la facilité avec laquelle ils donnent des sels colorés avec certains sels métalliques. Les *sels de fer* sont généralement colorés en *vert*, ceux de *nickel* en *jaune* ou en *vert*, ceux de *cobalt* en *brun* ou *rouge*, ceux d'*urane* en *jaune*, de *chrome* et de *cérium* en *bronze* ou en *brun*.

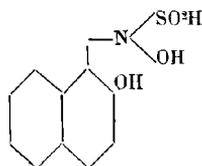
**Séparation du nickel et du cobalt.** — Ilinski et Knorr (1) ont fondé sur ces propriétés un procédé de séparation du nickel et du cobalt. Suivant ces auteurs, si l'on ajoute à une solution froide de sel de cobalt acidulée par l'acide chlorhydrique, du *nitroso β naphтол sodique* dissous dans un excès d'acide acétique, on obtient un précipité insoluble pourpre, qui renferme trois molécules de nitroso β naphтол pour une de cobalt. Dans des conditions analogues, c'est-à-dire en liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique, les sels de nickel ne précipitent pas. Il suffit donc de recueillir le précipité de sel de cobalt, de le laver à l'acide chlorhydrique à 12 o/o à froid, puis à l'eau bouillante, sécher, calciner en présence d'acide oxalique, réduire par l'hydrogène et peser le cobalt à l'état métallique.

**Combinaisons avec le bisulfite de soude.** — Les nitrosophénols peuvent, grâce à leur constitution quinonique, fixer les éléments du bisulfite de soude, les produits ainsi engendrés sont des matières colorantes. La *binitroso résorcine* traitée à froid par le *bisulfite de soude* a donné à F. Binder (2) une solution brune teignant la laine chromée et le coton imprimé aux sels de chrome en brun. A cette classe de couleurs appartient également la *Naphtine S*, nouveau colorant obtenu en faisant

(1) ILINSKY et KNORR. — *Ber.* XVIII, 699, *Monit. Scient.* (1885), 1207.

(2) *D. P. A.* 11761, 16 mars 1891.

réagir le bisulfite de soude sur le *nitroso β naphtol* (S. A. Mat. Col-Saint-Denis) (1). Il possède probablement la constitution suivante :

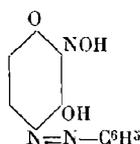
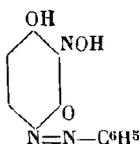


Naphtine S

**Action de l'hydrosulfite de soude.** — L'action de l'hydrosulfite de soude sur la dinitroso résorcine a donné également naissance à une matière colorante, l'*Essaéine* (Kendall) (2).

**Introduction du groupe NOH dans les colorants oxyazoïques.** — Kostanecki (3) a eu l'idée d'essayer si quelques-unes des matières colorantes azoïques phénoliques ne se laisseraient pas transformer en colorants tirant sur mordants, par l'introduction du groupe isonitrosé NOH.

En faisant réagir l'*acide nitreux* sur le *benzène azorésorcine*, il a obtenu une matière colorante cristallisant dans l'alcool et répondant à l'une des deux formules isomériques.



Nitrosophényl azorésorcine

Cet azoïque nitrosé est doué de propriétés tinctoriales pour les mordants métalliques.

En essayant l'action de l'acide nitreux sur les dérivés bisazoïques de la résorcine, il n'a pu obtenir de dérivé nitrosé, ce qui semble prouver que l'introduction du groupe azoïque rend le phénol moins actif vis-à-vis de

(1) S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS. — *Brev. Franc.* 23910, (1894).

(2) KENDALL. — *D. R. P.*, 54615, 30 juin 1890, *Monit. Scient.* (1890), 1296.

(3) KOSTANECKI. — *Bull. Soc. Mulhouse*, 31 octobre 1888, t. LIX, 307.

l'acide nitreux, le *benzène bisazophénol* ne donne pas non plus de dérivé nitrosé.

**Action des diazoïques sur les nitroso phénols.** — En faisant réagir le *chlorure de diazobenzène* sur la *mononitroso résorcine*, Kostanecki a pu obtenir une matière colorante probablement isomérique de la précédente, qu'il désigne sous le nom de *phénylazonitroso résorcine* : elle teint également les mordants, mais moins énergiquement et se comporte à la teinture plutôt comme un azoïque, tandis que son isomère la *nitroso phénylazo résorcine* plutôt comme un colorant nitrosé.

**Nouveaux azoïques nitrosés.** — Cette question des colorants azoïques nitrosés a été reprise récemment par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis qui vient de lancer sous le nom de *Brun Naphtine* un azoïque obtenu en faisant réagir les diazos d' $\alpha$  ou de  $\beta$  *naphtylamine* sur le *nitroso  $\beta$  naphtol sulfiné* (*Naphtine S*) (1).

En faisant réagir la *phénylhydrazine* sur l'*oxynaphto quinone* en solution étendue, Kostanecki (2) a obtenu un azoïque de la *naphtorésorcine* qui soumis à l'action de l'acide nitreux a donné la *phénylazo nitroso naphto résorcine* colorant teignant les mordants.

**Propriétés tinctoriales.** — Ces couleurs sont *polygénétiques*, c'est-à-dire qu'elles engendrent plusieurs couleurs suivant les mordants employés.

**Mordants.** — Les mordants les plus usités sont ceux de *fer*, de *chrôme*, de *cobalt* et de *nickel*.

**Soie.** — La soie mordancée avec un sel basique de *peroxyde de fer* se teindra sur bain neutre avec la *binitroso résorcine* en *vert foncé*.

**Laine.** — La laine se teindra après un mordantage en *couperose* et *tartre*. Les teintures ainsi obtenues sont très solides au lavage, au foulon et à la lumière.

**Coton.** — Le coton se teint après une bruniture au *sumac* et au *pyro-lignite de fer*, les nuances sont moins solides que sur laine.

Le *Vert naphtol* qui est un sel de fer soluble, teint directement la laine en bain acide, mais les nuances obtenues ne résistent pas au lavage.

(1) S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS. — *Brev. Franc.* 239100 (1894).

(2) *Ber.* XXII, 1342-3163.

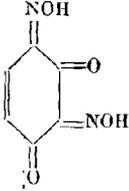
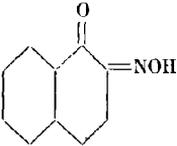
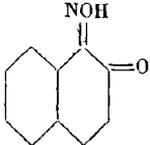
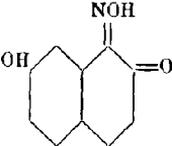
*Emploi en impression.* — En impression, on utilise fréquemment des couleurs nitrosées qui peuvent être associées aux couleurs d'alizarine. Certaines couleurs peuvent être employées en impression combinées avec le mordant, telle est la *Naphtine S* qui donne avec les *sels de fer* un *vert*, avec ceux de *cobalt* un *orangé* complémentaire du vert obtenu avec le fer, avec les sels de *nickel* on a un *jaune*, un *bronze* avec ceux de *chrôme* et un *gris* avec les mordants d'urane.

La laine chromée donne des nuances solides avec certains colorants nitrosés : *Dioxine*, *Gambine*, *Brun Naphtine*.

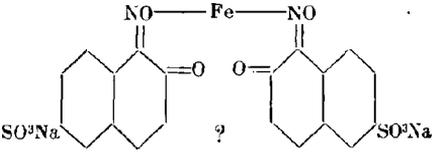
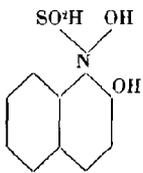
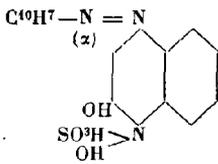
On peut encore rendre solides certains azoïques nitrosés, tels que le *Brun Naphtine*, par un passage en sels de cuivre.

*Solidité.* — Les colorants nitrosés possèdent en général une bonne solidité à la lumière et aux alcalis.

---

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
267	a <i>Benzoquinone dioxime</i> ( <i>Binitroso résorcine.</i> ) b <b>Chlorine.</b> Vert solide. Vert foncé. Vert d'Alsace. Vert Russe.	Action de l'acide azoteux sur la résorcine.	 $C^6 H^4 N^2 O^4$
268	a <i>Naphtoquinone β oxime.</i> b <b>Gambine R.</b> Vert d'Alsace J.	Action du nitrite de soude sur une solution alcoolique bouillante d'α naphtol, en présence de chlorure de zinc. Décomposition du sel de soude par un acide.	 $C^{10} H^7 N O^2$
269	a <i>β Naphtoquinone α oxime.</i> b <b>Gambine G.</b> Vert d'Alsace B.	Action du nitrite de soude sur une solution alcoolique de β naphtol en présence de chlorure de zinc. Décomposition du sel de soude par HCl.	 $C^{10} H^7 N O^2$
270	a <i>β Oxy β naphtoquinone α oxime.</i> b <b>Dioxine.</b>	Action de l'acide azoteux sur la β dioxy-naphtaline 2.7 fus. à 186°.	 $C^{10} H^7 N O^3$

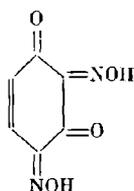
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>FILL. <i>Ber.</i>, 8 (1873), 631.</p> <p>GOLDSCHMIDT et STRAUSS. <i>Ber.</i>, 20 (1887), 1607.</p> <p>V. KOSTANECKI. <i>Bull. Mulhouse</i> (1887), 528.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline jaune verdâtre ou pâte brun verdâtre.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, plus soluble à chaud en brun.</p> <p><b>HCl</b> : Rien.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun sale, par dilution décoloration.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Solution jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Employé pour la teinture et l'impression du coton mordancé au fer. Comme fond pour la teinture en noir de la soie et la teinture du drap.</p> <p><b>Solidité</b> : Les nuances vert foncé ainsi obtenues sont assez solides à la lumière et au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p><b>Cendres</b> : Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Fibre brun olive.</p> <p><b>HCl</b> à 1/2 : Rien.</p> <p>Fibre résiste au savon bouillant.</p>
<p>FUCHS. <i>Ber.</i>, 8 (1875), 1026.</p> <p>GOLDSCHMIDT. <i>Ber.</i>, 17 (1884), 213. 801.</p> <p>GOLDSCHMIDT et SCHMIDT. <i>Ber.</i>, 17 (1884), 2065.</p> <p>HENRIQUES et ILINSKI. <i>Ber.</i>, 18 (1885), 706.</p> <p>KOSTANECKI. <i>Ber.</i>, 20 (1887), 3146.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte jaune verdâtre, pur aiguilles jaunes fus. 152°.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble en jaune sale.</p> <p><b>HCl</b> : Rien.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun rouge, par dilution solution jaunâtre.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Solution jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine mordancée au sulfate de fer et à l'acide oxalique en vert plus jaune que Chlorine, la laine chromée donne un brun jaunâtre.</p> <p><b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p><b>Cendres</b> : Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> ou Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p> <p><b>HCl</b> à 1/2 : Nuance verdit ou brun.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Fibre se dissout en brun olive, la dissolution étendue d'eau se trouble et devient jaune brun par les alcalis.</p>
<p>FUCHS. <i>Ber.</i>, 8 (1875), 1026.</p> <p>STENHOUSE et GROVES. <i>Ann.</i> (1877), 189, 145.</p> <p>H. KOEHLER. <i>D.R.P.</i>, 25469, 31 mai 1883. <i>Monit. Scient.</i> (1883), 923.</p> <p>KOSTANECKI. <i>Ber.</i>, 20 (1887), 3147.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte vert olive.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble en jaune sale.</p> <p><b>HCl</b> : Rien.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun foncé, par dilution jaune sale.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Fluorescence jaune verdâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Donne sur laine avec les mordants de fer et de chrome des nuances plus sombres que la marque R. Même solidité.</p> <p>Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>LÉONHARDT et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i>, 55204, 26 octobre 1889. <i>Monit. Scient.</i> (1891), 204.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte rougeâtre.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Presque insoluble.</p> <p><b>Alc.</b> : Solution jaune rougeâtre.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution vert sale, par dilution précipité rouge.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Solution brun rouge</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine mordancée au fer en vert très jaunâtre, celle mordancée au chrome en brun.</p> <p><b>Solidité</b> : Les teintures sont très solides au foulon et à la lumière quoique moins que Céruléine et Brun d'anthracène.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p><b>HCl</b> à 1/4 : Peu changée.</p> <p><b>NaOH</b> : Fibre teinte au fer, devient brun noirâtre.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
271	a <i>Sel ferreux de la β naphthoquinone α oxime β sulfonate de sodium.</i> b <b>Vert naphtol B.</b>	Action de l'acide azoteux sur le β naphtol β sulfonique de Schæfer et transformation en sel de fer par Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> , dissolution dans la soude caustique et cristallisation dans l'alcool.	 <p style="text-align: center;"> <math>(C^{10} H^5 S O^3 Na)^2 Fe</math> ou  <math>(C^{10} H^5 S O^3 Na)^3 Fe</math> </p>
272	a β <i>Naphthoquinone oxime sulfine.</i> b <b>Naphtine S.</b>	Traitement du nitroso β naphtol par une solution de bisulfite de soude à froid.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{10} H^7 S O^4</math></p>
273	a <i>Naphtalene azo β naphthoquinone α oxime sulfine.</i> b <b>Brun naphtine α.</b>	Action du diazo de l'α naphtylamine sur le nitroso β naphtol sulfiné (naphtine α).	 <p style="text-align: center;"><math>C^{10} H^7 - N = N</math> (α)</p> <p style="text-align: center;"><math>C^{10} H^{13} N^2 S O^5</math></p>
274	b <b>Brun naphtine β.</b> Cachou d'anthracène.	Obtenu avec le diazo de la β naphtylamine.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES. CARACTÉRISATION SUR FIBRE. SOLIDITÉ.
<p>O. HOFFMANN. <i>Ber.</i>, 13 (1885), 46.</p> <p>L. CASSELLA et C<sup>ie</sup>. <i>D.R.P.</i>, 28063, 19 janvier 1884. <i>Monit. Scient.</i> (1884), 837. <i>Monit. Scient.</i> (1884), 855.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre vert sombre. <b>Chaleur</b> : Brûle en lançant des étincelles. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution vert jaunâtre. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun jaunâtre, par dilution, solution jaune sale donnant un précipité bleu avec ferrocyanure. <b>Alc. caust.</b> : Solution vert bleuâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint directement la laine sur bain légèrement acide en vert foncé, l'addition de FeSO<sup>4</sup> favorise la teinture. Sert à nuancer les noirs sur laine. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, ne résiste pas au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>Cendres</b> : Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Fibre se dissout en brun sale, la solution diluée et traitée par les alcalis devient verte.</p>
<p>ASHWORTH et BERGER. Soc. A. M. COL. ST-DENIS. <i>D.R.P.</i>, 239100, 6 juin 1894. <i>Monit. Scient.</i> (1895), Br. 92</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte jaune brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution peu colorée, jaune verdâtre. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Dégagement de HCl et SO<sup>2</sup> solution brun violacé, par dilution solution verte puis jaune. <b>Alc. caust.</b> : Solution brun rougeâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> <i>Couleur destinée à l'impression du coton, donne un vert avec le fer, un acajou avec les sels de cobalt, un jaune avec ceux de nickel, un vert sombre avec ceux de chrome et un bronze avec ceux d'urane.</i> <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>Cendres</b> : Métalliques. <b>HCl</b> à 1/2 : Peu changée. <b>NaOH</b> : Peu changée.</p>
<p>ASHWORTH et BERGER. Soc. A. M. COL. ST-DENIS. <i>D.R.P.</i>, 239100, 6 juin 1894. <i>Monit. Scient.</i> (1895), Br. 92</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge brun. <b>HCl</b> : Précipité brun chocolat. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte devenant rouge brun par dilution. <b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge brun</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Substitut du brun d'anthracène pour la teinture de la laine et des feutres. Donne un brun solide avec les sels de chrome et de cuivre. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière et au foulon.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>Cendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> ou CuO. <b>HCl</b> à 1/2 : Rien. <b>NaOH</b> : Fibre brun rouge.</p>

## COULEURS DÉRIVÉES DES QUINONES OXIMES

TYPE DE PRÉPARATION :

**Benzo quinone dioxime***Chlorine*Littérature. — *Voyez Tableaux* : N° 267

**Préparation.** — S'obtient en faisant réagir l'acide azoteux sur la résorcine.

On emploie les réactifs suivants :

- 20 gr. résorcine ;*
- 800 gr. d'eau ;*
- 45 gr. d'acide chlorhydrique ordinaire ;*
- 100 gr. sel marin.*

On dissoudra la résorcine dans l'eau. On ajoutera l'acide chlorhydrique et le sel marin. Cette dissolution sera refroidie vers 0° par addition directe de glace pilée, puis on versera très lentement dans cette liqueur au moyen d'un entonnoir à robinet et en agitant constamment, la solution suivante :

- 25 gr. 5 nitrite de soude ;*
- 100 gr. d'eau.*

L'introduction de cette dissolution de nitrite devra durer une demi-heure environ et la température ne devra pas dépasser 8°, ce qui est facile à régler en ajoutant, de temps à autre, une petite quantité de glace.

Le mélange doit montrer une réaction franchement acide, ce que l'on reconnaît facilement à l'aide d'un papier de safrosine.

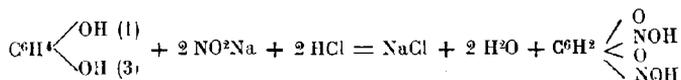
Après une heure de repos, on filtre à la trompe, on lave à l'eau très froide pour éliminer l'acide et le sel marin, on sèche le précipité sur brique, puis à l'étuve à une température qui ne doit pas dépasser 100°, la binitroso résorcine s'enflammant avec déflagration vers 115°-120°.

**Propriétés.** — On obtient ainsi 36 gr. de produit sec qui se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune brun, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool dans lequel on peut la faire cristalliser, très soluble dans l'acide acétique.

La binitrosorésorcine possède les réactions d'un acide énergique et déplace l'acide carbonique des carbonates de soude et de chaux pour donner des sels alcalins cristallisables, brun jaunâtre.

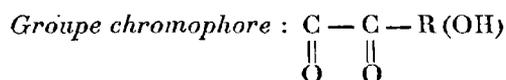
Elle précipite les proto et les per sels de fer en vert, ceux de cobalt en brun, de nickel en vert jaunâtre.

**Equation de la réaction :**



**VI<sup>e</sup> Classe. — OXYQUINONES**  
**(Couleurs dérivées de l'anthracène)**

---



Vu l'importance des couleurs de ce groupe, nous consacrerons quelques lignes à l'histoire de l'alizarine et de ses dérivés, première synthèse d'une couleur autrefois extraite du règne végétal et préparée, actuellement, uniquement par voie artificielle.

**Historique.** — L'*Alizarine*, la principale matière colorante de la garance, fut isolée en 1826 par COLIN et ROBIQUET (1).

Jusqu'en 1867, on lui attribua la formule brute  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^3$ . Les premières recherches sur sa constitution datent de 1848 : SCHUNCK (2) montra que par oxydation, l'alizarine de la garance donnait un acide qu'il appela *acide alizarique* ; peu après GERHARDT et LAURENT (1849) (3), puis WOLFF et STRECKER (1850) (4) identifièrent ce corps avec l'acide phtalique dérivé de la naphthaline et montrèrent l'étroite parenté de l'alizarine avec l'*acide chloroxynaphtalique*  $\text{C}^{10}\text{H}^3\text{ClO}^3$  (5) qui donne également de l'acide phtalique par oxydation.

L'*acide chloroxynaphtalique* était une matière colorante et fut alors considéré comme de l'alizarine chlorée.

Partant de cette idée, les efforts des chimistes se portèrent sur la transformation de cet acide chloroxynaphtalique en alizarine

(1) *Ann. chim. Phys.* (1826), 225.

(2) SCHUNCK. — *Ann.* (1848), 174.

(3) GERHARDT. — *Comptes rendus* (1849), 222.

(4) WOLFF et STRECKER. — *Ann.* (1850), 1.

(5) LAURENT. — *Ann. Chim. Phys.* (1835), 37.

ROUSSIN (1) crut avoir résolu le problème. Par réduction de la *dinitronaphtaline*, il obtint une matière colorante présentant quelques analogies avec l'alizarine et teignant également les mordants métalliques. MARTIUS et GRIESS (2) crurent également avoir réussi, en préparant l'*oxynaphtoquinone*. Sur ces entrefaites, STRECKER (3) puis LIEBERMANN (4) montrèrent que l'alizarine possédait la formule brute  $C^{14}H^8O^4$  au lieu de  $C^{10}H^6O^3$  formule considérée comme exacte jusqu'alors. Ce dernier montra également que la *Naphtazarine* de ROUSSIN possédait la formule  $C^{10}H^6O^4$  et n'était nullement identique à l'alizarine.

A la même époque GRÆBE (5), à la suite de travaux remarquables sur les quinones, arrivait à élucider la question de la constitution de l'acide chloroxynaphtalique. GRÆBE et LIEBERMANN unirent leurs efforts et arrivèrent bientôt à montrer que l'alizarine était un dérivé de l'*anthracène*, fait démontré par la production de ce carbure par réduction à la poudre de zinc, méthode qui avait été inaugurée par Bæyer.

Ce point acquis et la formule brute de l'alizarine étant déterminée, il s'agissait de savoir si ce corps était le *tétraoxyanthracène* ou la *bioxyanthraquinone*.

SCHÜTZENBERGER ayant montré que l'alizarine donnait un dérivé dibenzoylé (6) et les analogies de ce corps avec les acides quinoniques connus, portèrent ces savants à chercher la réalisation du problème au moyen des produits de substitution chlorés ou bromés.

Le 18 décembre 1863 ils avaient réussi et prenaient un brevet en Angleterre pour la préparation de l'alizarine par fusion alcaline de la *dibromo anthraquinone* obtenue par oxydation du *tétrabromanthracène*.

Le procédé industriel laissait à désirer, ils s'entendirent avec la Badische Anilin und Soda Fabrik pour l'étude et l'exploitation du procédé.

Le 25 juin 1833 H. CARO, GRÆBE et LIEBERMANN prenaient un brevet en Angleterre, pour la préparation industrielle de l'alizarine à partir de la *disulfo anthraquinone* obtenue par chauffage de l'anthraquinone à 200° avec l'acide sulfurique. PERKIN, à la suite d'essais entrepris depuis déjà quelques mois, déposait également un brevet le 26 du même mois.

La maison MEISTER et LUCIUS arrivait aussi en peu de temps à pré-

(1) ROUSSIN. — *Comptes rendus* (1861), 1034

(2) MARTIUS et GRIESS. — *Ann.* (1864), 375.

(3) STRECKER. — *Traité de chimie*, 7<sup>e</sup> édition I, 816.

(4) LIEBERMANN. — *Ann.* CLXII, 328.

(5) GRÆBE. — *Ann.* (1867), I.

(6) SCHUTZENBERGER. — *Traité des matières colorantes*, II, p. I.

parer l'alizarine par un procédé qui fut tenu secret et qui consistait à partir des *nitro anthraquinones*.

D'autres procédés prirent naissance, parmi lesquels on peut citer ceux de BRÜNNER et GUTZKOW (1) et AUERBACH et GESSERT (2) BÖTTGER et PETERSEN (3). PERKIN montre en 1871 que la fusion du mélange des *acides sulfoniques* donnait à côté de l'alizarine une nouvelle matière colorante, l'*Anthra-purpurine* (4). ROSENSTIEHL (1872) fait un beau travail sur les différentes matières colorantes de la garance (5) en particulier la *Purpurine* que de LALANDE (6) arrive à préparer artificiellement par oxydation de l'alizarine. Puis viennent l'*Orangé d'alizarine* découvert par STROBEL (7) et ROSENSTIEHL (8). L'*Anthragallol* de SEUBERLICH (9). Le *Bleu d'alizarine* découvert par PRUDHOMME (10) et dont BRUNCK étudia la fabrication et GRÆBE, la constitution. BOHN, en traitant ce corps par l'acide sulfurique fumant à haute température obtint des dérivés plus hydroxylés intéressants (11) : *Bleu indigo* et *Vert d'alizarine*. Enfin, cette réaction appliquée à l'alizarine et à ses homologues et isomères a donné toute une série de *polyoxyanthraquinones* intéressantes (les *Bordeaux d'alizarine* et *Alizarines cyanines*) (12).

## GÉNÉRALITÉS

**Pouvoir colorant des quinones.** — Ainsi que nous l'avons vu dans les CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES, les *quinones* dans lesquelles les groupes quinoniques sont en position ortho ou para, appartiennent à la classe des meilleurs chromogènes et peuvent être facilement transformées en matières colorantes, par l'introduction de groupes auxochromes.

**Substitution de groupes hydroxyles.** — Comme le groupe quinonique appartient à la classe des *chromophores acides* et que l'introduction de

(1) J. BRÜNNER et GUTZKOW. — *Pat. angl.*, 28 mai 1869, n° 1642.

(2) AUERBACH et GESSERT. — *Brev. Franc.* 102979.

(3) BÖTTGER et PETERSEN. — *Ann.* (1871), 145.

(4) PERKIN. — *Journ. of chem. Soc.*, VII, (1871), 143.

(5) ROSENSTIEHL. — *Bull. Mulhouse* (1874), 144.

(6) De LALANDE. — *Brev. Franc.*, 104146, 6 juillet 1874. *Monit. Scient.* (1874), 1149.

(7) STROBEL. — *Bull. Mulhouse*. (1875), 631.

(8) ROSENSTIEHL. — — (1877), 484.

(9) SEUBERLICH. — *Ber.* (1877) 38.

(10) PRUDHOMME. — *Bull. Mulhouse* (1878), 667.

(11) BOHN (BADISCHE). — *D.R.P.*, 46654.

(12) F.-F. BAYER. — *D.R.P.*, 61919, 13 mars 1891, *Monit. Scient.*, 1892, 46.

groupes hydroxyles augmente notablement les propriétés acides du chromophore, le caractère colorant se manifeste particulièrement dans les *oxyquinones*.

Toutes les oxyquinones sont plus ou moins colorées et donnent des sels plus colorés qu'elles. Certaines se fixent directement sur les fibres textiles, mais les teintures ainsi obtenues sont très faibles et n'offrent aucun intérêt pratique.

**Oxyquinones et oxydes métalliques.** — Le véritable caractère colorant n'apparaît que dans les combinaisons de certains de ces corps avec divers oxydes métalliques. En d'autres termes, les oxyquinones appartiennent à la classe des colorants *teignant les mordants métalliques*.

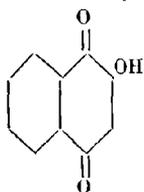
**Oxyquinones teignant les mordants.** — On a remarqué que pour que les oxyquinones jouissent de cette propriété, elles devaient renfermer au moins un hydroxyle dans la position voisine de l'oxygène quinonique, mais qu'en général, la présence de deux OH en ortho l'un par rapport à l'autre, est en outre nécessaire.

Kostanecki (1) a montré, en effet, que les oxyquinones de la série du benzène et du naphthalène possédaient un faible pouvoir tinctorial lorsque le groupe OH est en position ortho par rapport à l'oxygène quinonique.

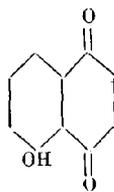
Exemple :

L'*oxynaphtoquinone* a des propriétés tinctoriales faibles mais appréciables, par contre son isomère la *Juglone* ne tire pas sur mordants.

Le groupement  $R \begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{O} & (2) \end{cases}$  en ortho est donc un *chromophore tinctorogène*.



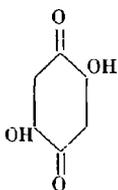
Oxynaphtoquinone  
ou acide naphthalique



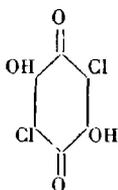
Juglone

(1) Ber. 1887, 3133.

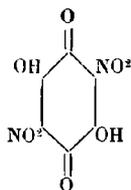
**Quinones renfermant deux groupes tinctogènes.** — Les corps renfermant deux fois ce groupe tinctogène sont des colorants plus énergiques. Exemple :



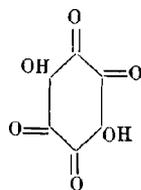
Dioxyquinone



Acide chloranilique



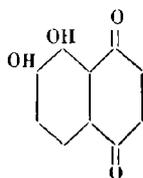
Acide nitrannique



Acide Rhodizonique

**Oxyquinones de la série naphthalique.** — Les oxyquinones de la série naphthalique sont des colorants encore plus énergiques. Une seule couleur de cette famille est actuellement employée en teinture, c'est le *Noir d'alizarine* (1), dérivé bisulfite soluble de la *naphthazarine* (dioxynaphtoquinone  $C^{10}H^4O^2 (OH)^2$  de constitution encore incertaine) qui a été découvert par *Roussin* (2). Ce corps teint les mordants de fer et de chrome en gris et en noir violacé. Les nuances sur laine offrent une solidité des plus remarquables aux divers agents chimiques.

Ce colorant a, pour cette raison, acquis une certaine importance pour la teinture des draps. On le prépare par réduction de la dinitronaphtaline 1.4 par le zinc et l'acide sulfurique. Il possède peut-être la constitution suivante



qui, si elle est vérifiée permettrait d'attribuer ses propriétés tinctoriales à la fonction orthodiphénolique qui deviendrait suffisante pour communiquer la propriété de teindre les mordants, quoiqu'il n'y ait pas d'OH en ortho par rapport à l'oxygène quinonique.

(1) BADISCHE — *D. R. P.*, 41518, 8 av. il 1887, *Monit. scient.* (1887), 1227.

(2) *Comptes rendus* (1861), 1034.

*Isonaphtazarine*. — On a récemment préparé un isomère de ce corps, l'*Isonaphtazarine*, par oxydation de la  $\beta$  *naphthoquinone*, mais il n'offre aucun intérêt technique à cause de son peu de solidité à la lumière.

Si les oxyquinones appartenant à la série du benzène et du naphthalène n'offrent pas un grand intérêt technique, il n'en est pas de même des oxyquinones dérivées de l'anthracène dont le prototype est l'alizarine.

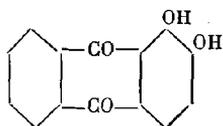
**Oxyquinones dérivées de l'anthracène.** — Les couleurs de ce groupe obéissent aux règles que nous venons d'énoncer, néanmoins pour que les oxyanthraquinones soient des colorants utilisables, il faut qu'elles renferment *deux groupes OH en ortho* l'un par rapport à l'autre et que l'un de ces groupes soit *dans le voisinage du groupement CO*.

**Relation entre la position des groupes et le pouvoir tinctorial.** —

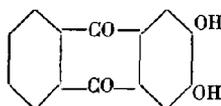
Parmi les dix dioxyanthraquinones connues, l'alizarine seule pouvant répondre à la condition précédente est un véritable colorant.

L'*hystazarine*, isomère renfermant deux OH en ortho l'un par rapport à l'autre, mais non dans le voisinage du CO, possède un léger pouvoir tinctorial.

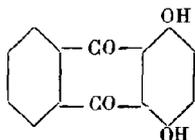
Inversement, lorsque la dioxyanthraquinone renferme les deux groupes OH dans le même noyau benzénique et en ortho par rapport aux groupes CO sans qu'ils soient en ortho l'un par rapport à l'autre, elle possède également un très léger pouvoir tinctorial : tel est le cas de la *Quinizarine*. Lorsque les deux OH sont dans deux noyaux benzéniques différents, il n'en est plus de même. Exemple : *Acide anthraflavique*.



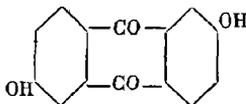
Alizarine



Hystazarine



Quinizarine



Acide Anthraflavique

**Éthérification des oxyhydriles.** — Si l'on éthérifie l'un des groupes OH dans l'alizarine, la propriété tinctoriale disparaît.

**Substitution d'oxhydriles dans le noyau alizarique.** — La substitution de groupements OH dans le noyau alizarique exerce une action profonde sur la nuance et les propriétés, sans que l'on puisse établir de relation fixe entre la constitution et la nuance. Vient-on à étherifier un groupement OH n'appartenant pas aux deux groupes OH en ortho, la propriété tinctoriale persiste, mais la nuance est en général poussée vers le bleu.

### Méthodes générales de préparation

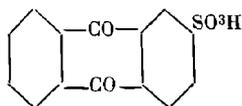
**Premier procédé.** — *Fusion avec les alcalis des dérivés de substitution de l'antraquinone.*

C'est le procédé original de Grœbe et Liebermann, qui n'est qu'une application de la méthode générale de préparation des phénols de Wurtz, Kékulé et Dusart.

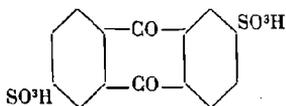
Les premiers procédés consistaient à fondre avec les alcalis la *dibromo-antraquinone*. Actuellement, on emploie presque exclusivement les dérivés sulfoniques.

Dans la sulfonation de l'antraquinone, les groupes  $\text{SO}^3\text{H}$  se fixent presque toujours en méta par rapport au groupe CO ; pour obtenir les dérivés orthosulfoniques, il faut sulfoner directement l'anthracène et le transformer par oxydation en antraquinone sulfonique.

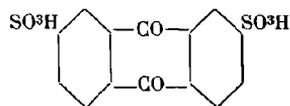
*Sulfonation.* — La sulfonation de l'antraquinone donne principalement les dérivés  $\beta$  *monosulfoniques*  $\alpha$  et  $\beta$  *disulfoniques*.



$\beta$  Monosulfo



$\alpha$  Disulfo

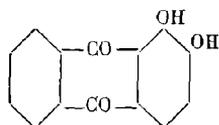


$\beta$  Disulfo

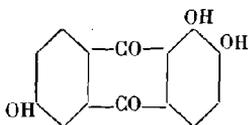
*Fusion.* — La fusion avec les alcalis de ces sulfos faite à basse température donne l'oxyantraquinone correspondante.

*Oxydation.* -- Si l'on ajoute un excès d'alcali et qu'on élève la température, outre la transformation du groupe  $\text{SO}^3\text{H}$  en OH, il y a oxydation et fixation d'un nouveau groupe OH. Cette fixation a toujours lieu en ortho par rapport aux groupements CO et  $\text{SO}^3\text{H}$ .

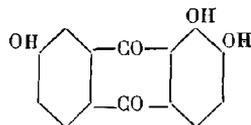
C'est ainsi que l'*anthraquinone β monosulfonique* donne de l'*alizarine*, l'*α disulfo anthraquinone* de la *flavopurpurine* et la *β disulfo anthraquinone* de l'*anthrapurpurine*.



Alizarine



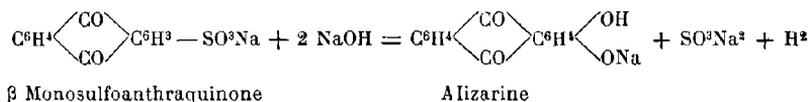
Flavopurpurine



Anthrapurpurine

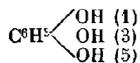
*Groupes SO<sup>3</sup>H et CO en ortho.* — [Les dérivés sulfonés dans lesquels les groupes SO<sup>3</sup>H sont en ortho par rapport au groupe CO, soumis à la fusion alcaline, donnent à haute température les *oxyanthraquinones* correspondantes, mais ne fixent pas directement de groupes OH par oxydation, ce qui est une conséquence des conditions sus-énoncées. Exemple : l'*orthométasulfoanthraquinone*.

La fusion avec les alcalis des sulfoanthraquinones se fait suivant l'équation générale suivante :



*Production d'hydrogène.* — On voit que dans cette réaction il se dégage de l'hydrogène. Dans certains cas, l'hydrogène peut nuire à la bonne marche des opérations, produire une réduction plus ou moins avancée des produits de la fusion et conduire, dans le cas de l'alizarine, par exemple, à la formation d'*Erythroxyanthraquinone* et même régénérer, l'anthraquinone. On a remédié à cet inconvénient en additionnant les produits soumis à la fusion d'un oxydant convenable, le *chlorate de potasse*.

*Fusion alcaline à haute température.* — L'action oxydante des alcalis à haute température, permet de préparer certaines oxyanthraquinones par fusion alcaline de composés moins hydroxylés. Tel est le cas de la *Flavopurpurine* que l'on peut préparer par fusion alcaline de l'*acide anthraflavique*. Ce procédé n'est, du reste, pas spécial aux oxyanthraquinones, on sait que l'on peut obtenir de la même façon la *phloroglucine* :

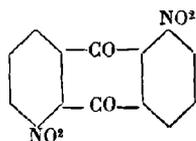


par fusion alcaline du phénol ou de la résorcine.

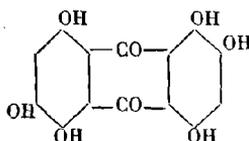
**Deuxième procédé.** — *Action de l'acide sulfurique sur les nitro-anthraquinones.*

C'est le procédé original d'Auerbach et Gessert (1).

Ce procédé a été repris récemment par la Badische Anilin et Soda Fabrik (2). En traitant la *dinitroanthraquinone 1.5* par l'acide sulfurique à 40 o/o de SO<sup>3</sup>, on obtient une *hexaoxyanthraquinone*, le *Bleu d'anthracène*.



Dinitroanthraquinone

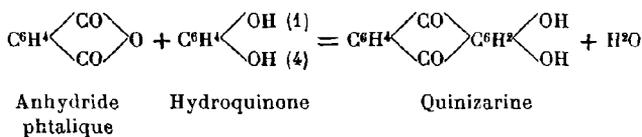


Bleu d'anthracène

**Troisième procédé.** — *Condensation de l'acide phtalique avec les phénols.*

L'action de l'anhydride phtalique sur les phénols en présence d'un agent déshydratant convenable, tel que l'acide sulfurique, donne naissance à haute température, à des *oxyanthraquinones*.

Ce procédé a permis de préparer l'*anthragallol* avec le *pyrogallol*, l'*hystazarine* et l'*alizarine* avec la *pyrocatechine*, la *quinizarine* avec l'*hydroquinone*, etc... Exemple :



**Instabilité du carboxyle des acides phénols.** — L'un de nous (3) a montré que l'acide *pyrogallocarboné* isomère de l'acide gallique, chauffé avec l'acide sulfurique et l'anhydride phtalique, se comportait comme le *pyrogallol* lui-même et se transformait facilement et quantitativement en *anthragallol* avec départ de CO<sup>2</sup>. Cette propriété tient à l'instabilité du groupe CO<sup>2</sup>H fixé en ortho par rapport à OH.

(1) *Brev. franç.*, 102979, 13 avril 1874. *Monit. scient.* (1874), 783.

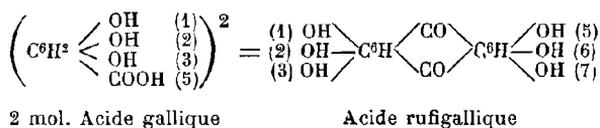
(2) BADISCHE. — *D. P. A.*, 12599, 11 juillet 1892. *Monit. scient.* (1893), 353.

(3) SISLEY. — *Annales de la Société d'Agriculture, Sciences et Industrie, Lyon*, 1895. — CAZENEUVE. — Sur l'instabilité du carboxyle dans les acides phénols. *Bull. Soc. chim. Paris*, 1896.

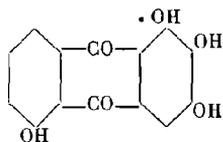
**Quatrième procédé.** — *Condensation des acides phénols en présence d'acide sulfurique.*

Une réaction analogue à la précédente se produit, lorsqu'on chauffe les acides phénols avec de l'acide sulfurique à une température convenable.

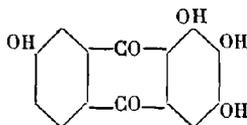
*Premier cas.* — *Exemple :* Deux molécules d'acide gallique se condensent avec perte de deux molécules d'eau pour donner une hexaoxyanthraquinone, l'*acide Rufigallique*.



*Deuxième cas.* — Au lieu d'employer deux molécules d'un même acide-phénol, on peut condenser ensemble deux acides-phénols différents. C'est ainsi que l'*acide gallique* condensé avec l'*acide métaoxybenzoïque* donne naissance à deux *tétraoxyanthraquinones isomères*(1): l' $\alpha$  *oxyanthragallol* et le  $\beta$  *oxyanthragallol*.



$\alpha$  Oxyanthragallol



$\beta$  Oxyanthragallol

*Troisième cas.* — On peut encore condenser une molécule d'un acide phénol avec une molécule d'acide benzoïque. On obtient ainsi une oxyanthraquinone renfermant les groupes OH dans un seul noyau benzénique.

Exemple: L'*acide benzoïque* et l'*acide gallique* donnent l'*Anthragallol* (2), l'*acide benzoïque* et l'*acide métaoxybenzoïque* donnent les deux monooxyanthraquinones isomères (3), avec l'*acide dioxybenzoïque* on obtient la *Xanthopurpurine* et l'*Anthrachryson* (4), etc.

C'est ce procédé qui est employé industriellement pour la préparation du *Brun d'anthracène* (Anthragallol).

(1) NOAH. — *Ann.* t. 241 (1887) 270.

(2) SEUBERLICH. — *Ber.* (1877) 38.

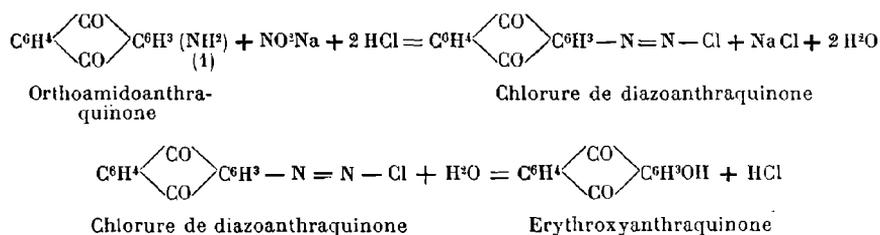
(3) LIEBERMANN et KOSTANECKI. — *Ann.* t. 241 (1887) 264.

(4) NOAH. — *Ann.* t. 241 (1887) 266.

**Cinquième procédé.** — *Transformation d'une amidoanthraquinone en dérivé oxydrylé, par la réaction diazoïque.*

C'est ainsi qu'on prépare par exemple l'*Erythroxy anthraquinone*, par l'action de l'acide azoteux sur une solution acétique d'*orthoamidoanthraquinone*, puis ébullition avec l'acide sulfurique étendu ce qui décompose l'azoïque formé (1).

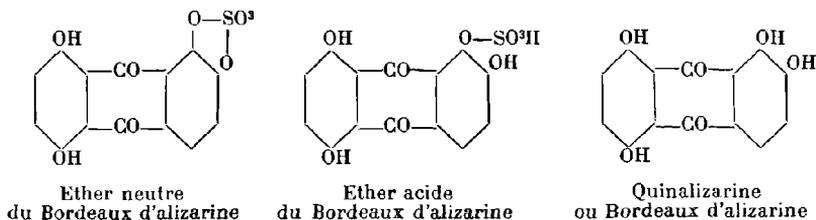
*Equation :*



**Propriétés des oxyquinones.** — *Action des halogènes.* — Le *chlore*, le *brôme* réagissent facilement sur les oxyquinones pour donner des dérivés de substitution, mais ces corps n'offrent pas d'intérêt technique.

*Action de l'acide sulfurique.* — L'*acide sulfurique* à 100-140° transforme certaines oxyanthraquinones en dérivés sulfoniques qui ont reçu quelques applications à la teinture de la laine : *Alizarine S, 2S, 3S*.

Si l'on emploie de l'acide sulfurique fumant riche en anhydride (70 à 80 o/o), il agit comme oxydant et l'on obtient par un processus intéressant des oxyanthraquinones plus hydroxylées. Si l'on fait réagir, par exemple, l'acide fumant à 70-80 o/o sur l'alizarine, à la température de 50°, il se fixe deux OH par oxydation, et l'on obtient l'*éther neutre du Bordeaux d'alizarine*. Ce composé est soluble dans les alcalis ; cette solution acidifiée et soumise à l'ébullition, engendre successivement l'*éther sulfurique acide du Bordeaux*, puis le *Bordeaux d'alizarine* lui-même qui n'est autre que la *Quinalizarine* (2).



(1) ROEMER. — *Ber.* (1883) 363.

(2) F.-F. BAYER. — *D.R.P.* 60855, 1<sup>er</sup> décembre 1891, *Monit. scient.* (1891), 443.

Ce procédé d'oxydation est général. Il a été appliqué à toute la série des oxyquinones et a donné naissance à des colorants intéressants. Il est à signaler que dans cette réaction, les groupes OH se fixent en ortho par rapport au groupe CO.

Si dans la saponification de l'éther neutre du Bordeaux, on remplace la soude par l'ammoniaque, on obtient des couleurs à nuances plus bleutées, peut-être un dérivé amidé (*Alizarine cyanine G*) (1).

Fait curieux à noter, les *sulfooxyanthraquinones*, oxydées par l'acide fumant, engendrent des *Bordeaux sulfonés* (2).

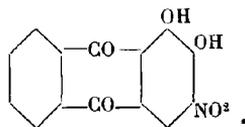
*Action des oxydants.* — Un autre procédé d'oxydation est l'action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse, il conduit à des résultats analogues au précédent : l'*Alizarine* se transforme en *Purpurine* (3), l'acide arsénique agit de même. Cette réaction a été appliquée récemment à la préparation des *Alizarines cyanines* et des nouveaux *Bleus d'alizarine* ; le groupe OH se fixe encore en ortho par rapport au groupe CO.

*Action de l'acide nitrique.* — L'*acide nitrique* peut aussi agir comme oxydant et donner des *oxyanthraquinones*, il y a quelquefois quinonisation de deux groupes OH et fixation de groupements nitrés, tel est le cas du *Bordeaux d'alizarine* qui, oxydé par l'acide nitrique, donne une *pentaoxyanthradiquinone nitrée* de constitution incertaine (4).

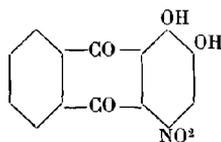
A basse température l'acide nitrique engendre des dérivés nitrés.

*Action des vapeurs nitreuses.* — L'acide nitreux agit d'une façon analogue à l'acide nitrique.

C'est ainsi que l'alizarine soumise à l'action des vapeurs nitreuses engendre la  $\beta$  *nitroalizarine*, colorant connu sous le nom d'*Orangé d'alizarine* (5). Si l'on traite l'*alizarine benzoylée* par le mélange nitrosulfurique à froid, on obtient avec des rendements quantitatifs, l' $\alpha$  *nitroalizarine* isomère, découverte par Perkin (6), mais si l'on s'adresse à l'éther



$\beta$  Nitroalizarine



$\alpha$  Nitroalizarine

(1) F.-F. BAYER. — *D.R.P.*, 62018 11 juin 1890. *Monit. scient.* (1891), 776.

(2) EHRMANN. — *Monit. scient.* (1893), 251.

(3) DE LALANDE. — *Comptes rendus* (1874), 669.

(4) F.-F. BAYER. — 70782, 26 octobre 1891. *Monit. scient.* 1893, 232.

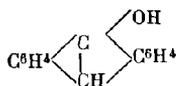
(5) ROSENSTIEHL. — *Comptes rendus* (1876), 86.

(6) PERKIN — *Chem. Society.* (1876), 851.

borique obtenu en traitant l'alizarine dissoute dans l'acide sulfurique par l'acide borique, on obtient avec d'excellents rendements le  $\beta$  dérivé.

*Action des alcalis.* — Nous avons déjà vu que les alcalis à haute température transformaient souvent les oxyanthraquinones en dérivés plus hydroxylés. L'ammoniaque sous pression transforme quelquefois les groupes OH en NH<sup>2</sup>, d'autres fois on obtient des dérivés imidés de constitution encore incertaine.

*Action des réducteurs.* — Par réduction ménagée, on peut obtenir à partir des polyoxyanthraquinones des dérivés moins hydroxylés. Exemple : l'acide *Rufigallique* donne de l'alizarine par réduction à l'acide iodhydrique. Les groupes CO peuvent être également attaqués, l'on obtient alors toute une série de produits dont le plus important est l'*anthranol* :



Anthranol

*Ethérification des oxydriles.* — Nous avons vu que l'éthérification des OH du noyau alizarique détruisait la propriété tinctoriale.

L'éthérification par les iodures alcooliques est quelquefois difficile lorsque le nombre des OH croît. La préparation des dérivés acétylés est plus facile, il suffit d'employer un grand excès d'anhydride. L'un de nous a réussi à préparer l'acide *Rufigallique hexacétylé*, qui avait été déjà obtenu par Nœlting (1) et dont l'existence avait été contestée par Hugo Schiff, en chauffant à 120° en vase ouvert l'acide *Rufigallique* avec de l'*anhydride acétique* légèrement hydraté, mais en grand excès (2).

*Action de l'acide sulfurique et de la glycérine.* — *Fixation du groupe quinoléique.* -- Une réaction intéressante, découverte par Prudhomme (3), est celle de l'acide sulfurique concentré et de la glycérine sur la  $\beta$  nitroalizarine. On obtient par ce procédé une matière colorante bleue que Brunk (4) a rendue industrielle. Grœbe (5) a

(1) NÖELTING et KLOBULOWSKI. — *Bull. Soc. chim.*, Paris, t. XXVII, 468.

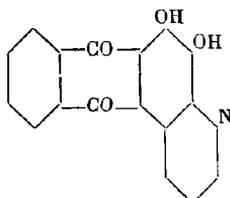
(2) P. STISLEY. — Expériences inédites.

(3) *Bull. Mulhouse*, 27 juin 1877.

(4) *Ber.* (1878) 522.

(5) BRUNK et GRÆBE. — *Ber.* (1881), 1783.

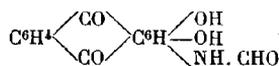
démonstré que cette couleur est un dérivé quinoléique de l'alizarine, auquel on doit attribuer la formule de constitution ci-dessous :



Le composé, de sa nature insoluble dans l'eau, a été rendu soluble par l'action des bisulfites alcalins, et sous cette forme constitue le *Bleu d'alizarine du commerce*.

Cette réaction a été ces dernières années appliquée à l' $\alpha$  *nitroalizarine* qui donne un isomère le *Vert d'alizarine S*, à l' $\alpha$  *nitro anthra* et *flavo-purpurine*, aux *Bordeaux d'alizarine nitrés*, etc.

Enfin Prudhomme et Rabaut (1) en traitant les amidoalazarines obtenues par réduction des nitrodérivés correspondants, par l'acide formique ont obtenu des *formamides* qui répondent à la formule :



ces corps traités par l'acide sulfurique et la glycérine ont donné naissance aux deux couleurs étudiées plus haut, le *Bleu* et le *Vert d'alizarine*.

**Propriétés tinctoriales.** — Les couleurs dites d'alizarine, c'est-à-dire les *oxyanthraquinones* et leurs dérivés ont des applications tout à fait spéciales. Elles ont été longtemps réservées à l'impression et à la teinture de la cotonnade, mais depuis quelques années, elles ont acquis une grande importance pour la teinture des draps et ont reçu quelques applications sur soie.

Ces couleurs, nous l'avons déjà vu, n'ont pas ou peu d'affinité pour la fibre, et cette dernière, pour se teindre, demande à être mordancée avec des oxydes métalliques.

Les principaux mordants employés sont les *oxydes d'aluminium*, de *fer*, de *chrome*, de *étain*, et plus rarement ceux de *nickel*, de *cobalt*, de *manganèse*, de *urane*, de *cérium*, etc.

(1) *Bull. Soc. chim. Paris*, (1893) 131.

*Différentes méthodes de mordantage aux oxydes métalliques.* — Différentes méthodes sont utilisées pour mordancer les fibres textiles avec ces oxydes métalliques.

Le coton peut être mordancé par plusieurs procédés :

I. — Par un passage (foulardage) dans la solution du sel d'un de ces métaux (généralement acétate), séchage puis passage dans un bain alcalin : carbonate de soude, craie, phosphate de soude, silicate de soude, etc.

II. — Le coton est foulardé dans une solution alcaline d'*huile pour rouge turc* (sulforicinate alcalin), séché puis passé dans un sel des métaux précités. Il y a alors précipitation de l'oxyde en combinaison avec le corps gras. On peut combiner les méthodes I et II par un séchage et un passage en bain alcalin.

III. — Imbibition avec un sel à acide volatil ou dissociable par le vaporisage, séchage et vaporisage.

IV. — Passage dans une solution alcaline d'un des oxydes : *Stannate de soude, aluminat de soude*, puis passage dans un bain faiblement acidulé par l'acide sulfurique qui précipite l'oxyde sur la fibre.

V. — Mordantage à froid dans une solution d'*oxyde de chrome* dans la soude caustique, puis lavage. Le coton dans ces conditions fixe directement l'oxyde de chrome par voie de teinture. (Procédé H. Kœchlin) (1).

VI. — Enfin on peut utiliser la propriété que possèdent les fibres mordancées avec certains oxydes de déplacer d'autres oxydes de leurs sels. C'est ainsi que le coton *stannaté*, fixe par ébullition dans une solution d'un sel d'alumine ou de chrome, de l'alumine ou de l'oxyde de chrome.

*Mordantage de la laine.* — La laine se mordance au fer et à l'alumine, par ébullition avec du sulfate ferreux ou de l'alun en présence d'un acide tel que l'*acide tartrique*, l'*acide oxalique*, ou d'un sel acide comme la *crème de tartre*.

Le mordantage au chrome s'effectue par ébullition avec un *bichromate alcalin* seul ou additionné d'un acide convenable. L'acide chromique est fixé directement par la laine, puis subit une réduction plus ou moins avancée aux dépens de la substance même de la fibre, qui reste

(1) Bull. Mulhouse (1884), 68.

mordancée à l'oxyde de chrome plus ou moins mélangé de chromate de chrome. On peut faciliter cette réduction par addition de crème de tartre, d'acide oxalique, etc.

Un nouveau mordant destiné à un grand avenir est le *fluorure de chrome* qui mordance directement la laine au bouillon sans altérer la fibre.

*Mordantage de la soie.* — La soie se mordance en utilisant l'affinité de cette fibre pour certains sels basiques : *Rouille, chlorure de chrome, alun basique, etc.*

Les fibres étant mordancées avec l'oxyde convenable, sont teintes avec les couleurs appropriées, généralement en bain neutre. L'emploi des eaux calcaires est nécessaire pour certaines couleurs et nuisible pour d'autres. Suivant les cas, on corrigera l'eau par addition d'acide acétique ou d'acétate de chaux. Comme les couleurs d'alizarine sont en général très peu solubles, il est convenable de n'élever que très progressivement la température des bains et de la maintenir longtemps au voisinage de l'ébullition.

*Mordantage du coton.* — La teinture avec certaines couleurs, pour donner des nuances vives et solides sur coton, nécessite en outre différentes opérations, parmi lesquelles se trouve l'*huilage* qui était pratiqué autrefois avec des huiles oxydées (huiles tournantes) émulsionnées dans la soude et qu'Horace Kœchlin a si heureusement remplacées par les *sulforicines alcalines* (huiles pour rouge). Puis interviennent les opérations de fixation ou *dégommage* du mordant en craie et silicate ou phosphate alcalin. Enfin les opérations finales d'*avoilage* par ébullition avec des cristaux de soude, du savon, du sel d'étain et quelquefois du sulforicinate.

*Théorie de la teinture en Rouge turc.* — La théorie de cette teinture du *Rouge d'Andrinople* ou *Rouge turc*, malgré d'intéressants travaux de Scheurer-Kestner (1), Saget (2), Fischli (3), etc., n'est pas encore complètement élucidée, néanmoins, l'on sait que la *chaux* et l'*étain* entrent dans la composition de la laque que forme l'alizarine avec l'alumine ; il en est peut-être de même du corps gras, quoique la question soit fort discutée.

(1) *Bull. Soc. chim. Paris* (1891), 251.

(2) *Monit. scient.* (1883), 1086.

(3) *Bull. Mulhouse* (1888), 730

Rosenstiehl (1) a le premier montré l'utilité de la chaux, Horace Kœchlin (2) a fait voir d'autre part, que l'addition de sels de magnésie aux mordants d'alumine et de chrome, mordantait le coton pour certains colorants. Ceux-ci n'auraient eu qu'une faible affinité pour le coton, s'il avait été mordancé à l'alumine ou à l'oxyde de chrome seuls.

*Mordants composés.* — De ces faits et de ses expériences personnelles, Prudhomme (3), dans une intéressante étude, tire la conclusion qu'il n'y a pas de bons mordants simples et que les meilleurs mordants sont les sesquioxydes associés à un ou plusieurs protoxydes. Les pratiques empiriques de la teinture telles que le *bousage*, l'emploi de la *craie*, des *phosphates*, *silicates*, *borates*, *zincates*, *stannates*, etc., n'ont donc pour but que de transformer le mordant simple : l'alumine, en mordant composé, par l'introduction d'éléments empruntés aux corps précités.

Un procédé original de teinture de la pièce coton dû à Erbau et Specht (4) consiste à foularder le tissu en solution ammoniacale de la couleur (alizarine) additionnée d'huile pour rouge. On sèche, puis passe à froid dans le bain de mordantage composé d'*acétate d'alumine* et de *chaux*, on sèche à nouveau, vaporise, puis avive comme d'habitude.

*Impression.* — L'impression avec les couleurs d'alizarine peut se faire de deux façons.

1° Le procédé le plus simple consiste à imprimer le ou les mordants et à les fixer par une des méthodes précitées, puis à teindre l'étoffe ainsi mordancée.

Seules les parties imprimées fixent d'une manière stable la couleur. Quelques opérations de nettoyage, telles que : *savonnage*, *avivage*, *chlorage*, éliminent la couleur non fixée et rendent aux blancs leur pureté en avivant les nuances imprimées.

2° Un autre procédé fréquemment employé, car il est moins long et permet des effets plus variés, consiste à imprimer la couleur à l'état d'acide libre, convenablement épaissie et mélangée à un sel dissociable par la vapeur d'eau tel que *acétate*, *sulfite*, *hyposulfite*, *sulfocyanure*.

Au vaporisage, le sel est dissocié et l'oxyde mis en liberté se combine avec la matière colorante pour donner la laque insoluble.

(1) *Bull. Mulhouse*, février 1875.

(2) *Bull. Mulhouse* (1882), 89.

(3) *Monit. scient.* (1891), 257.

(4) *D. R. P.* 54057 3 février 1890, *Monit. Scient.* (1890), 1201.

*Solidité.* — Les couleurs d'alizarine offrent en général une grande solidité à la lumière et aux divers agents chimiques, de là leur importance pour toutes les teintures nécessitant une grande résistance au lavage, aux acides, au savonnage, au foulon, à la lumière.

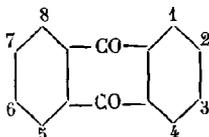
De toutes les polyoxyanthraquinones, l'alizarine est la couleur la plus solide à la lumière, on remarquera que les dérivés plus hydroxylés sont d'autant moins solides, qu'ils renferment un plus grand nombre d'OH. Néanmoins, les positions relatives des OH ont une influence considérable sur cette solidité, sans que l'on puisse encore établir de règle fixe à cet égard. C'est ainsi que l'antrapurpurine est plus solide que son isomère la flavopurpurine.

*Enlevage.* — La solidité des couleurs d'alizarine aux divers agents chimiques crée une difficulté pour l'enlevage par impression de ces couleurs. On arrive cependant à ronger certaines couleurs par l'emploi d'oxydants énergiques tels que *brômates*, *hypochlorites*, *ferricyanures olombate de soude*, etc.

TABLEAU DES PRINCIPALES OXYQUINONES ET DE LEURS DÉRIVÉS  
DE SUBSTITUTION

Dans les tableaux suivants, nous donnons les formules et les modes de formation les plus importants, des dérivés hydroxylés isomères de l'antraquinone et de leurs dérivés de substitution intéressants. La constitution de beaucoup de ces corps est loin d'être fixée d'une façon certaine. Nous donnons sous toute réserve les formules de constitution qui nous paraissent les plus probables en marquant d'un ? toutes celles qui ne sont pas établies avec certitude.

La position des OH sera représentée par des numéros comme dans le schéma ci-dessous :



## Monoxyanthraquinones

On connaît les deux isomères possibles qui ne sont pas des matières colorantes :

POSITION DES OH	MODES DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH (1)	<p>Action de l'acide nitreux sur une solution acétique d'o. amidoanthraquinone, ébullition avec <math>H^2SO^4</math> étendu, p. f. 191°.</p> <p>Action de <math>H^2SO^4</math> à 180° sur un mélange d'acide benzoïque et métaoxybenzoïque.</p>	<p><b>Erythroxyanthraquinone</b> : <i>Orthoxyanthraquinone</i> — ROEMER : <i>Ber.</i> (1883), 303. — LIEBERMANN et KOSTANECKI : <i>Ann.</i> <b>241</b>, 264.</p>
OH (2)	<p>Chauffage en autoclave de 1 p. anthraquinone sulfonate de sodium et 5 p. de soude. Séparation de l'alizarine par l'eau de baryte p. f. 302.</p>	<p><b>Oxyanthraquinone</b> : <i>Métoxyanthraquinone</i>. — SIMON : <i>Ber.</i>, <b>14</b>, 464.</p>

## Dioxyanthraquinones

Dix isomères possibles, dix connus, six de constitution certaine, quatre incertaine. *L'alizarine* seule est une matière colorante proprement dite, *l'hystazarine* teint faiblement les mordants.

POSITION DES OH	MODES DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH. OH (1) (2)	<p>Fusion de la dibromoanthraquinone avec KOH.</p> <p>Fusion avec les alcalis de la méta-sulfo anthraquinone.</p>	<p><b>Alizarine</b>. — GROEBE et LIEBERMANN : <i>Brev. franç.</i> 83557, 14 décembre 1868. — CARO, GROEBE et LIEBERMANN : <i>Brev. franç.</i> 83621, 18 janvier 1870. <i>Pat. angl.</i> 1936, 25 juin 1870. — PERKIN : <i>Pat. angl.</i> 1948, 26 juin 1870.</p>
OH. OH. NO <sup>2</sup> (1) (2) (3)	<p>Action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine.</p> <p>Action de l'acide nitrique sur une solution acétique d'alizarine.</p>	<p><b>Orangé d'alizarine</b> : <math>\beta</math> <i>nitroalizarine</i>. — STROBEL : <i>Bull. Mulhouse</i> (1875), 631. — ROSENSTIEHL : <i>Comp. rend.</i> (1876), 86. — SCHUNCK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1879), 583.</p>

POSITION DES OH	MODES DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH. OH. NO <sup>2</sup> (1) (2) (4)	Action de l'acide nitrique sur l'alizarine monoacétylée. Action du mélange nitrosulfurique sur l'alizarine.	$\alpha$ Nitro alizarine. — PERKIN : <i>Chem. Society</i> (1876), 831. M. MEISTER L. et BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , 66814, 4 mars 1892. — <i>Monit. scient.</i> (1893), 40. <i>Brev.</i>
OH. OH. NH <sup>2</sup> (1) (2) (3)	Chauffage de la $\beta$ nitroalazarine avec du glucose et de l'acide sulfurique.	Marron d'alizarine : $\beta$ amidoalazarine. — BRÜNNER et CHUARD : <i>Ber.</i> (1885), 445.
OH. OH. NH <sup>2</sup> (1) (2) (3)	Réduction de l' $\alpha$ nitro alazarine.	Grenat d'alizarine : $\alpha$ amidoalazarine. — ROSENSTIEHL : <i>Comp. rend.</i> (1876), 82.
OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (4)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant sur l'alizarine.	$\alpha$ Sulfoalizarine. — PRIZBRAM et C <sup>ie</sup> : <i>D. R. P.</i> 3565, 4 avril 1878. — GROEBE et LIEBERMANN : <i>Ann.</i> 1871, 144.
OH. OH (1) (3)	Existe dans garance. Réduction de la purpurine. Condensation de l'acide dioxycbenzoïque avec l'acide benzoïque.	Xanthopurpurine : <i>Purpuroxanthine</i> . — SCHÜTZENBERGER : <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1862), 12. — LIEBERMANN et FISCHER : <i>Ber.</i> (1875), 974. — NOAH : <i>Ann.</i> 241, 266.
OH. OH (1) (4)	Condensation de l'hydroquinone et de l'acide phtalique avec H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	Quinizarine. — CLAUS et WILLGERODT : <i>Ber.</i> (1875), 530.
OH. OH (2) (3)	Action de l'acide sulfurique en excès sur un mélange de pyrocatechine et d'acide phtalique à 145°.	Hystazarine. — LIEBERMANN et SCHÖELLER : (1885). <i>Monit. scient.</i> (1890), 152.
OH. OH (1) (5)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> sur l'acide métaoxybenzoïque. Décomposition du diazo de la diamidoanthraquinone par l'eau bouillante.	Anthrarufine. — ROEMER : <i>Ber.</i> (1878) 969 (1883), 2503.
OH. OH ? (1) (7)	Se forme en même temps que l'anthrarufine et l'acide anthraflavique, par l'action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> sur l'acide métaoxybenzoïque.	Benzodioxyanthraquinone. — BARTH et SENHOFER : <i>Ber</i> (1873), 100. — ROSENSTIEHL : <i>Comp. rend.</i> , (1874), 680. — SCHUNK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1877), 550.
OH. OH (1) (8)	Réduction de l'acide chrysamique, diazotation et décomposition par l'alcool bouillant. Action de KOH sur l'anthraquinone disulfonique z.	Chryszazine. — LIEBERMANN et GIESEL : <i>Ann.</i> (1876), 145. — LIEBERMANN et DEHNST : <i>Ber.</i> (1879), 1289.
OH. OH. (NO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> (1) (8)	Action de l'acide nitrique sur l'aloès ou sur la chryszazine.	Acide chrysamique : <i>Tétranitro chryszazine</i> . — STENHOUSE : <i>Ann.</i> (1864), 325. — LIEBERMANN et GIESEL : <i>Ann.</i> (1876), 145.

POSITION DES OH	MODFS DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH. OH ? (2) (6)	Existe dans l'alizarine en pâte. Fusion avec KOH de l' $\alpha$ disulfoanthraquinone.	<b>Acide Anthraflavique.</b> — PERKIN : <i>Chem. Society</i> (1871), 433. — AUERBACH : <i>Mon. scient.</i> (1872), 686. — SCHUNCK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1875), 1628.
OH. OH ? (2) (7)	Existe dans certaines marques d'alizarines. Fusion avec KOH de la $\beta$ disulfo anthraquinone.	<b>Acide Isoanthraflavique.</b> — SCHUNCK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1875), 1628.
OH. OH ? (?) (?)	Diazotation et décomposition par l'alcool bouillant de la matière colorante obtenue par l'action de l'acide sulfurique à 200° sur la 4.5 dinitro anthraquinone.	<b>Isochryszazine.</b> — LIFSCHÜTZ : <i>Ber.</i> (1884), 897.

### Trioxyanthraquinones

Quatorze isomères possibles. On en connaît cinq de constitution à peu près certaine et quatre de constitution incertaine. La trioxyanthraquinone obtenue par fusion de la tribromoanthraquinone, seule n'est pas une matière colorante :

POSITION DES OH	MODES DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH. OH. OH (1) (2) (3)	Condensation de l'acide gallique avec l'acide benzoïque, de l'acide phtalique avec le pyrogallol ou l'acide pyrogallolcarboné.	<b>Anthragallol.</b> — SEUBERLICH : <i>Ber.</i> (1877), 38. — CAHN : <i>Ber.</i> (1886), 2333. — SISLEY : <i>Bull. sciences industr.</i> , Lyon, novembre 1894.
OH. OH. OH (1) (2) (4)	Existe dans la garance. Oxydation de l'alizarine par l'acide arsénique et le bioxyde de manganèse.	<b>Purpurine.</b> — ROBIQUET et COLIN : <i>Ann. chim. phys.</i> (1826), 225. — DE LALANDE : <i>Comp. rend.</i> (1874), 669.

POSITION DES OH	MODES DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH. OH. OH. CO <sup>2</sup> H (1) (2) (4) (?)	Existe dans la garance, on n'en a pas fait la synthèse.	<b>Pseudo purpurine.</b> — ROSENSTIEHL : <i>Bull. de Mulhouse</i> (1879), 409 — SCHÜTZENBERGER : <i>Bull. de Mulhouse</i> (1826), 70.
OH. OH. OH (1) (2) (6)	Action de KOH sur l'acide anthraflavique ou l' $\alpha$ disulfoanthraquinone.	<b>Flavopurpurine.</b> — <b>Acide oxyanthraflavique.</b> — SCHUNCK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1876), 678. — JELINCK : <i>Ber.</i> (1888), (2524).
OH. OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (6) (?)	Action de l'acide sulfurique fumant sur la flavopurpurine commerciale.	<b>Alizarine 3 S. Sulfoflavopurpurine.</b> — BADISCHE : <i>D.R.P.</i> , 3565, 4 avril 78. — <i>Lefèvre II</i> , 1348.
OH. OH. OH (1) (2) (7)	Existe dans l'alizarine commerciale. Fusion avec les alcalis de la $\beta$ disulfoanthraquinone.	<b>Anthrapurpurine.</b> — <b>Isopurpurine.</b> — PERKIN : <i>Monit. scient.</i> (1879), 872. — SCHUNCK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1876), 678.
OH. OH. OH. SO <sup>3</sup> H (1) (2) (7) (?)	Action de l'acide sulfurique fumant sur l'anthrapurpurine.	<b>Alizarine 2 S. — Sulfoanthrapurpurine.</b> — BADISCHE : <i>D.R.P.</i> , 3565, 4 avril 78. — <i>Lefèvre II</i> , 1349.
OH. OH. OH (1) (2) (8)	Fusion avec KOH de l'anthrarufine ou de la chryszazine ou de l'acide anthraquinone disulfonique $\alpha$ .	<b>Oxychryszazine.</b> — SCHUNCK et ROEMER : <i>Ber.</i> (1878), 1176. — TROSCHE et FISCHER : <i>Ann.</i> (1876), 213. BEHREND : <i>Ber.</i> (1888), 451.
OH. OH. OH ? (1) (5) (8)	Action de l'acide sulfurique à 70 0/0 de SO <sup>3</sup> , sur l'anthrarufine.	<b>Bordeaux d'anthrarufine.</b> — F.-F. BAYER : <i>D.R.P.</i> , 67061, 7 novembre 1890. — <i>Monit. scient.</i> (1893), 42. — <i>Brev.</i>
OH. OH. OH ? (2) (4) (6)	Oxydation de l'acide Anthraflavique par MnO <sup>2</sup> et H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	<b>Bordeaux anthraflavique.</b> — F.-F. BAYER : <i>D.R.P.</i> , 69842, 22 janvier 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 203. <i>Brev.</i>
OH. OH. OH ? (2) (4) (7)	Oxydation de l'acide isoanthraflavique par MnO <sup>2</sup> et H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	<b>Bordeaux isoanthraflavique.</b> — F.-F. BAYER : <i>D.R.P.</i> , 69842, 22 janvier 1892. — <i>Monit. scient.</i> (1893), 203. <i>Brev.</i>
OH. OH. OH (?) (?) (?)	Fusion avec les alcalis de la tétrabromo anthraquinone fus. à 300.	<b>Trioxyanthraquinone ?</b> — DIEHL : <i>Ber.</i> (1878), 173.

## Tétraoxyanthraquinones

Vingt-deux isomères possibles. — On en connaît douze, dont quatre de constitution à peu près certaine. Neuf constituent des matières colorantes.

POSITION DES OH	MODES DE PRÉPARATION	NOMS ET LITTÉRATURE
OH. OH. OH. OH (1) (2) (5) (8)	Condensation de l'acide hémipinique avec l'hydroquinone en présence de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . Oxydation par H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant de l'alizarine.	Quinalizarine : <i>Bordeaux d'alizarine</i> . — LIEBERMANN et KOSTANECKI : <i>Ann.</i> <b>240</b> . 300. — GROBE : <i>Ber.</i> (1890), 3739.
OH. OH. OH. OH (1) (2) (3) (3)	Condensation de l'acide gallique avec l'acide métaoxybenzoïque en présence de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	$\alpha$ Oxyanthragallol. — NOAH : <i>Ann.</i> (1887), <b>241</b> . 270.
OH. OH. OH. OH (1) (2) (3) (7)	Condensation de l'acide gallique avec l'acide métaoxybenzoïque en présence de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	$\beta$ Oxyanthragallol. — NOAH : <i>Ann.</i> <b>241</b> (1887), 270.
OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (4) (8)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant sur l'oxychryzazine.	Dioxychryzazine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 67063, 10 mars 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 142.
OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (3) (8)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> et MnO <sup>2</sup> sur l'oxychryzazine.	Bordeaux d'oxychryzazine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 69842, 22 janvier 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 203. <i>Brev.</i>
OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (4) (6)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> et MnO <sup>2</sup> sur la flavopurpurine.	Oxyflavopurpurine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 69842, 22 janvier 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 203. <i>Brev.</i>
OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (4) (7)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> et MnO <sup>2</sup> sur l'anhrapurpurine.	Bordeaux d'anhrapurpurine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 69842, 22 janvier 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 203. <i>Brev.</i>
OH. OH. OH. OH ? (1) (3) (5) (8)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant sur la xanthopurpurine.	Oxyxanthopurpurine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 63693, 4 octobre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1892), 144.
OH. OH. OH. OH ? (1) (4) (5) (8)	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant sur la quinizarine.	Bordeaux de quinizarine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 63693, 4 octobre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1892), 144.
OH. OH. OH. OH (1) (3) (5) (7)	Distillation sèche de l'acide dioxybenzoïque, action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> sur le même acide.	Anthrachryson. — BARTH et SENHOFER : <i>Ann.</i> (1871), 217. <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1872) 456.
OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (4) (?)	Fusion de l'antraquinone tribromée avec KOH à 240°.	Oxypurpurine. — DIEHL : <i>Ber.</i> (1878), 185.
OH. OH. OH. OH ? (?) (?) (?) (?)	Condensation de l'acide hémipinique avec l'acide opianique.	Rufiopine. — LIEBERMANN et CHOJNACKI : <i>Ann.</i> (1871), 222.

## Pentaoxyanthraquinones

On connaît cinq pentaoxyanthraquinones dont deux seulement sont de constitution à peu près certaine.

OH. OH. OH. OH. OH (1) (2) (3) (5) (7)	Action de $\text{SO}^4\text{H}^2$ sur l'acide gallique et l'acide dioxybenzoïque symétrique.	Dioxyanthragallol. — NOAH : <i>Ann.</i> 273.
OH. OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (3) (5) (8)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ fumant sur l'anthragallol.	Bordeaux d'anthragallol. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 60855, 21 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 443.
OH. OH. OH. OH. OH (1) (2) (4) (5) (8)	Oxydation de la purpurine par $\text{H}^2\text{SO}^4$ fumant ou $\text{MnO}^2$ et $\text{H}^2\text{SO}^4$ .	Alizarine cyanine R. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 60855, 21 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 443.
OH. OH. OH. OH. OH (1) (3) (5) (7) (8)	Oxydation de l'anthrachrysonne par $\text{MnO}^2$ et $\text{H}^2\text{SO}^4$ .	Bordeaux d'anthrachrysonne. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 66153, 20 février 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 274.
OH. OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (5) (6) (8)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ fumant sur la flavo-purpurine.	Bordeaux de flavo-purpurine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 60855, 21 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 443.
OH. OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (5) (7) (8)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ fumant sur l'isopurpurine.	Bordeaux d'isopurpurine. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 60855, 21 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 443.

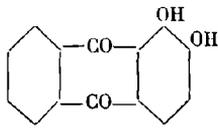
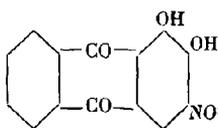
## Hexaoxyanthraquinones

On connaît une hexaoxyanthraquinone de constitution à peu près certaine et plusieurs colorants qui sont peut-être aussi des hexaoxyanthraquinones, mais dont l'étude scientifique reste à faire.

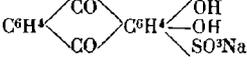
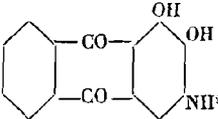
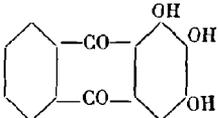
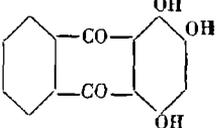
OH. OH. OH. OH. OH. OH (1) (2) (3) (5) (6) (7)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ sur l'acide gallique	Acide rufigallique. — ROBQUET : <i>Ann. chim. phys.</i> 19, 204. — JAFFÉ : <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1870), 422.
OH. OH. OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (4) (5) (7) (8)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ à 80 % sur le Bordeaux d'alizarine.	Hexacyanine. — F.-F. BAYER : 62506, 4 octobre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1892), 41. — <i>Lefèvre II</i> , 1357.
OH. OH. OH. OH. OH. OH ? (1) (3) (4) (5) (7) (8)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ à 80 % sur l'anthrachrysonne.	Bleu d'anthracène. — BADISCHE : <i>D. R. P.</i> , 67102, 4 novembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 323 — <i>Lefèvre II</i> , 1357.
OH. OH. OH. OH. OH. OH ? (1) (2) (4) (5) (6) (8)	Action de $\text{H}^2\text{SO}^4$ fumant sur l'oxyflavo-purpurine.	Bleu d'anthracène. — F.-F. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 67061, 7 novembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 42. <i>Brev.</i> — <i>Lefèvre II</i> , 1361.

On connaît un colorant qui est peut-être l'acide oxyrufigallique obtenu par l'action de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  fumant sur l'acide rufigallique,

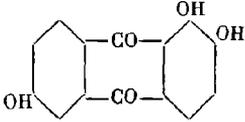
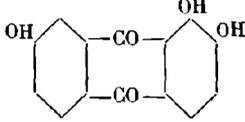
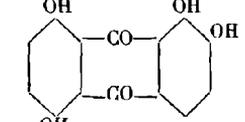
F.-F. BAYER : *D. R. P.*, 62531, 25 juillet 1890. *Monit. scient.* (1892), 46. — *Lefèvre II*, 1357.

NUMÉROS	a NOMS SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
267	a <i>Dioxy-naphtoquinone, dérivé bisulfite.</i> <i>(Naphtazarine bisulfitée).</i> b <b>Noir d'alizarine S.</b> <b>R. SW. SRW.</b>	Réduction des dinitro-naphtalines 1.4, 1.5, 1.8 par le zinc et l'acide sulfurique, puis traitement par le bisulfite de soude à 50°60°.	Constitution incertaine
268	b <b>Noir d'alizarine W R.</b>	Colorant non sulfité.	
269	a <i>Dioxyanthraquinone 1.2.</i> <i>— Alizarine.</i> b <b>Alizarine V<sup>1</sup> nouv.</b> Alizarine n° 1. Alizarine pour violet.	Fusion de la mono-sulfanthraquinone avec NaOH et KClO <sup>3</sup> à 170°.	 <p style="text-align: center;">C<sup>14</sup> H<sup>8</sup> O<sup>4</sup></p>
270	a β <i>Nitroalizarine.</i> b <b>Orangé d'alizarine.</b> Alizarine orange A.	Action de l'acide nitrique sur une solution d'alizarine dans le nitrobenzène. Action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine en pâte. Action du mélange nitrosulfurique sur l'éther borique de l'alizarine.	 <p style="text-align: center;">C<sup>14</sup> H<sup>7</sup> N O<sup>6</sup></p>

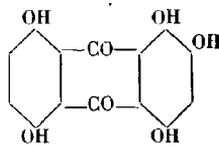
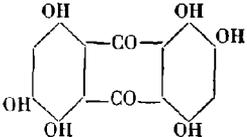
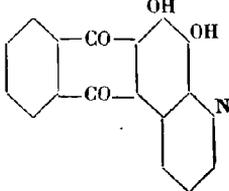
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>ROUSSIN. <i>Comp. rend.</i> (1861), 4034.</p> <p>PERSOZ et JACQUEMIN. <i>Comp. rend.</i> (1861), 4178. 1480.</p> <p>KOPP. <i>Monit. scient.</i> (1861), 638.</p> <p>LIEBERMANN. <i>Ber.</i> (1870), 903.</p> <p>BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 41518, 3 avril 1887 <i>Monit. scient.</i> (1887), 1227. <i>D.R.P.</i>, 76962, 10 octobre 1893. <i>Monit. scient.</i> (1895), 22.</p>	<p>Asp. : Pâte noir brunâtre. <math>H^2O</math> : Peu soluble noir verdâtre, à chaud noir violacé. HCl : Solution violacée. <math>H^2SO^4</math> : Solution vert jaunâtre sale, par dilution, solution verte, puis violette. Alc. caust. : Solution bleu noir.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine chromée en noir solide, s'emploie pour la teinture et l'im- pression de l'indienne en gris. <b>Solidité</b> : Sur laine, très bonne soli- dité à la lumière, aux acides et au foulon, sur coton moins solide, surtout à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à <math>\frac{1}{2}</math> : Rien. NaOH : Rien. SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre et solution jaune brun, par éther solution jaune.</p>
<p>COLIN et ROBIQUET. <i>Ann. chim. phys.</i> (1826), 225.</p> <p>GROEBE et LIEBERMANN. <i>Brev. franç.</i>, 83537, 14 dé- cembre 1868. <i>Monit.</i> <i>scient.</i> (1869), 384.</p> <p>CARO. GROEBE et LIEBERMANN. <i>Pat. angl.</i>, 1936, 25 juin 1869.</p> <p>PERKIN. <i>Pat. angl.</i>, 1948, 26 juin 1869.</p>	<p>Asp. : Pâte cristalline jaune orangé. <math>H^2O</math> : Insoluble. HCl : Rien. <math>H^2SO^4</math> : Solution rouge orangé, par dilution précipité jaune orangé. Alc. caust. : Solution violette. Alun : Insoluble. Impuretés : Monoxyanthraqui- none, acide anthraflavique, iso- anthraflavique, anthra et flavo- purpurine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> D'un emploi considérable pour la teinture en rouge garance de la cotonnade en combinaison avec l'anthrapurpurine et la flavopur- purine. — Donne sur mordant d'alumine un rouge vineux, de fer et d'alumine des violets, lilas, puces et palliacats ; sur chrome des grenats. <b>Solidité</b> : Grand teint à la lumière et aux alcalis. Les nuances sur alumine sont les plus solides. Résiste au chlore.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à <math>\frac{1}{2}</math> : Fibre jaune orangé, solu- tion jaune, par éther solution jaune. Ferricyanure alcalin bouillant : Rien</p>
<p>STROBEL. <i>Bull. Mulhouse</i> (1875), 631</p> <p>ROSENSTIEHL. <i>Comp. rend.</i> (1876), 86.</p> <p>CARO. <i>Pat. angl.</i>, 1229, 22 mars 1876.</p> <p>F. F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 74562, 31 janv. 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 99.</p>	<p>Asp. : Pâte cristalline jaune. <math>H^2O</math> : Insoluble. HCl : Rien. <math>H^2SO^4</math> : Solution jaune brun, par dilution précipité jaune. Alc. caust. : Solution rouge fu- chsine. Impuretés : Alizarine non atta- quée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Employé pour l'impression du coton associé aux mordants d'alumine pour produire des orangés solides, avec le chrome des bruns, le fer des noirs brunâtres. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et aux alcalis, plus solide aux acides que l'alizarine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à <math>\frac{1}{2}</math> : Rien. NaOH : Fibre rouge orangé. SnCl<sup>2</sup> bouillant : lèche jaune, avec éther solution jaune.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
271	a <i>Alizarine monosulfonate de sodium.</i> b <b>Rouge d'Alizarine S.</b> Carmin d'Alizarine. Alizarine en poudre W S. Alizarine en poudre W.	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant 20% sur l'alizarine sèche, à 120°-140. Le produit commercial est un mélange des deux acides α et β.	 $C^{14} H^7 S O^7 Na$
272	a β <i>Amido alizarine.</i> b <b>Marron d'Alizarine.</b>	Réduction de la β nitroalizarine par le sulfhydrate d'ammoniaque ou mieux le glucose et l'acide sulfurique.	 $C^{14} H^9 N O^4$
273	b <b>Grenat d'Alizarine.</b> Alizarine Cardinal.	α dérivé, peu employé.	
274	a <i>Trioxyanthraquinone 1.2.3.</i> b <b>Brun d'Anthracène.</b> Anthragallol.	Condensation de l'acide gallique, 1 p., avec 2 p. d'acide benzoïque, en présence d'un excès d'acide sulfurique, à 120°-130°.	 $C^{14} H^8 O^5$
275	a <i>Trioxyanthraquinone 1.2.4. — Purpurine.</i> b <b>Purpurine.</b> Alizarine n° 6.	Oxydation de l'alizarine par As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ou MnO <sup>2</sup> et H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> sur la nitroalizarine.	 $C^{14} H^8 O^5$

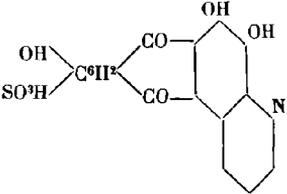
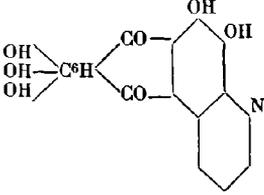
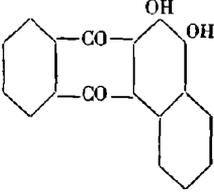
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>GROEBE et LIEBERMANN. <i>Ann.</i> (1871), 444. V. PERGER. <i>J. für pr. Chem.</i> (1878), 174. PRIZBRAM. <i>D.R.P.</i>, 3565, 4 avril 1878. PRUDHOMME. <i>D.R.P.</i>, 15616. 28 janv. 1884. <i>Monit. scient.</i> (1882), 60.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très soluble orangé. <b>HCl</b> : Solution jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge orangé, par dilution solution jaune orangé. <b>Alc. caust.</b> : Solution violet rouge. <b>Alun</b> : Précipité floconneux, solution à chaud en rouge orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine mordancée à l'alumine en rouge plus jaunâtre que l'alizarine. <b>Solidité</b> : Moins solide à la lumière que l'alizarine. résiste assez bien au foulon sur laine. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre jaune orangé. <b>NaOH</b> : Fibre lâche violacé. <b>Ferricyanure alcalin bouillant</b> : Fibre décolorée.</p>
<p>SCHUNCE et RÖEMER. <i>Ber.</i> (1879), 583. BRÜNNER et CHUARD. <i>Ber.</i> (1885), 445. BADISCHE (1885).</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte violet noir. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution orangée, par dilution précipité violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge fuchsine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne avec l'alumine un Bordeaux assez beau. <b>Solidité</b> : Moins solide qu'Alizarine. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre brune, lâche rouge, avec éther solution rosée. <b>NaOH</b> : Rien.</p>
<p>SEUBERLICH. <i>Ber.</i> (1877), 38. AUERBACH. <i>Chem. Zeit.</i> (1882), 910. CAHN. <i>Ber.</i> (1886), 257.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte brun verdâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge brun, par dilution, précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu verdâtre. <b>Alun</b> : Solution brun rouge à chaud, précipité brun à froid. <b>Impuretés</b> : Acide rufigallique.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine chromée en brun. Employé pour la teinture du feutre. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière et au foulon. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre orangée, solution orangée, avec éther solution jaune brun. <b>NaOH</b> : Fibre brun verdâtre. <b>Ferricyanure alcalin bouillant</b> : Fibre décolorée.</p>
<p>COLIN et ROBIQUET. <i>Ann. chim. phys.</i> (1826), 225. DE LALANDE. <i>Brev. franc.</i>, 104146, 6 juillet 1874. <i>Monit. scient.</i> (1874), 1149. CARO. <i>Ann.</i> (1880), 353. ROSENSTIEHL. <i>Ber.</i> (1877), 2172.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte rouge brique. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à chaud en cerise. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution ponceau, par dilution précipité rouge brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge fuchsine. <b>Alun à chaud</b> : Solution cerise, fluorescence jaune verdâtre. <b>Impuretés</b> : Alizarine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur alumine des rouges plus jaunâtres que l'alizarine. <b>Solidité</b> : C'est le rouge d'alizarine le moins solide à la lumière. résiste mieux aux acides que l'alizarine. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre ponceau, lâche cerise, avec éther rien. <b>Alun bouillant</b> : Lâche cerise, dichroïsme jaune verdâtre. <b>Ferricyanure alcalin bouillant</b> : Fibre décolorée.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
276	a <i>Trioxyanthraquinone</i> <i>1.2.6. Flavopurpurine.</i> — <i>Acide oxyanthraflavique.</i> b <b>Alizarine GI.</b> » X. » SDG. » RG. » N° 10. » 5 RD.	Fusion alcaline en présence de $\text{KClO}_3$ de l' $\alpha$ disulfoanthraquinone	 $\text{C}^{14} \text{H}^8 \text{O}^5$
277	b <b>Alizarine 3 S.</b>	Dérivé sulfonique p <sup>r</sup> laine, plus jaune que 2 S.	
278	a <i>Trioxyanthraquinone</i> <i>1.2.7. Anthrapurpurine.</i> <i>Isopurpurine. Acide oxyisanthraflavique.</i> b <b>Alizarine SX.</b> » GD. » RX. » RF. » 3 RF.	Fusion alcaline, en présence de $\text{KClO}_3$ , de la $\beta$ disulfoanthraquinone.	 $\text{C}^{14} \text{H}^8 \text{O}^5$
279	b <b>Alizarine 2 S.</b>	Dérivé sulfonique p <sup>r</sup> laine, plus jaune que S.	
280	a <i>Tetraoxyanthraquinone</i> <i>1.2.5.8. — Quinalizarine.</i> b <b>Alizarine bordeaux B</b>	Action de $\text{H}_2\text{SO}_4$ fumant, 70-800 0 d'anhydride, à 40-50°. Saponification de l'éther sulfurique par les acides ou les alcalis à l'ébullition.	 $\text{C}^{14} \text{H}^8 \text{O}^6$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>SCHUNCK et ROEMER. <i>Ber.</i> (1876), 679.</p> <p>H. CARO. <i>Ber.</i> (1876), 682.</p> <p>JELLINECK. <i>Ber.</i> (1888), 2524.</p>	<p>Asp. : Pâte jaune brun. H<sup>2</sup>O : Très peu soluble à chaud, en rouge orangé. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge brun, par dilution précipité jaune orangé Alc. caust. : Solution violette. Alun : Très peu soluble à froid, précipité écarlate. Impuretés : Anthrapurpurine, Alizarine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint les mordants d'alumine en rouge plus jaunâtre qu'anthrapurpurine. Surtout employée en mélange avec l'alizarine pour la teinture du rouge Turc. Solidité : Bonne solidité à la lumière et au savonnage, quoique moins que l'anthrapurpurine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre orangée, lâche orangé, par éther, solution jaune pâle. Ferricyanure alcalin bouillant : Laques résistent.</p>
<p>PERKIN (1873). <i>Monit. scient.</i> (1879), 872.</p> <p>AUERBACH. <i>Monit. scient.</i> (1872), 686.</p> <p>SCHUNCK et ROEMER. <i>Ber.</i> (1876), 379.</p>	<p>Asp. : Pâte jaune brun. H<sup>2</sup>O : Très peu soluble à chaud en brun rouge. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge cerise, par dilution précipité jaune orangé Alc. caust. : Solution violette. Alun : Peu soluble en orangé, précipité orangé à froid. Impuretés : Flavopurpurine, Alizarine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Très employée pour la teinture et surtout l'impression de la cotonnade, donne avec alumine un beau rouge moins jaune que flavopurpurine, sur chrome des grenats et marrons, sur fer des violets. Solidité : La laque d'alumine est d'une grande solidité à la lumière et au savon. Celles de fer sont peu solides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre jaune, solution jaune, par éther solution jaune d'or. Ferricyanure alcalin bouillant : Laque d'alumine résiste, de fer décolorée.</p>
<p>F.-F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 60855, 21 août 1890 <i>Monit. scient.</i> (1891), 444.</p> <p>GROEBE. <i>Ber.</i> (1890), 3739.</p> <p>LIEDERMANN et WENSE. <i>Ber.</i> (1887), 362.</p>	<p>Asp. : Pâte rouge brun. H<sup>2</sup>O : Insoluble. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet bleu, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution bleu violacé. Alun : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint les mordants d'alumine en grenat, de chrome en violet noir. Donne sur laine chromée du grenat grand teint. Solidité : Bonne solidité à la lumière, au foulon, au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 : Fibre ponceau, lâche rouge, par éther solution jaune. Ferricyanure alcalin bouillant : Nuances dégradées.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
281	a <i>Pentaoxyanthraquinone</i> 1.2.4.5.8. b <b>Alizarine cyanine R.</b>	Oxydation du Bordeaux d'alizarine par H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> et MnO <sup>2</sup> .	 C <sup>14</sup> H <sup>8</sup> O <sup>7</sup>
282	b <b>Alizarine cyanine G.</b>	Action de l'ammoniaque à froid sur l'éther sulfurique du Bordeaux d'alizarine	Constitution inconnue (Renferme de l'azote)
283	a <i>Hexaoxyanthraquinone</i> 1.2.4.5.6.8. b <b>Bleu d'alizarine SNG</b> » » SWN. Bleu d'anthracène.	Oxydation de la dinitro anthraquinone par l'acide sulfurique fumant à 100-130°.	 C <sup>14</sup> H <sup>8</sup> O <sup>8</sup> (?)
284	a <i>Dioxyanthraquinone quinoléine.</i> b <b>Bleu d'alizarine WX</b> » » R. » » GW.	Action de l'acide sulfurique et de la glycérine sur la β nitroalizarine à 150°.	 C <sup>17</sup> H <sup>2</sup> N O <sup>4</sup>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>F-F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 62018, 11 juin 1890 <i>Monit. scient.</i> (1891), 776.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte brun rouge cristal. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>Alc.</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu indigo, fluorescence cinabre, par dilution précipité brun rouge. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleue.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine, donne un violet rouge avec alumine, un bleu rougeâtre avec chrome. <b>Solidité</b> : Sur laine, bonne solidité à la lumière et au foulon, sur coton moins solide surtout à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{3}</math> : Fibre à l'alumine jaune brun, solution rose, éther rien. <b>Ferricyanure alcalin</b> : nuances démontées.</p>
<p>F-F. BAYER. <i>D.R.P.</i>, 61919, 19 mars 1891 <i>Monit. scient.</i> (1892), <i>Brev.</i> 46.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte noir violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>Alc.</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge vineux, par dilution précipité violet noir. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu verdâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine mordancée, donne nuances plus bleues que marque R. <b>Solidité</b> : Assez bonne solidité à la lumière et au foulon sur laine, quoique moins que R. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup></b> bouillant : lâche bleu violacé. <b>Ferricyanure alcalin</b> bouillant : Laques décolorées.</p>
<p>BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 71435, 1<sup>er</sup> juin 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 268.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu indigo. <b>HCl</b> : Précipité violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu violacé, par dilution précipité violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu verdâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur laine chromée un bleu indigo solide. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière aux acides et au foulon. Les laques d'alumine ne résistent pas au savonnage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Fibre bleu verdâtre. <b>NO<sup>3</sup>H</b> : Fibre décolorée. <b>Ferricyanure alcalin</b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>PRUDHOMME. <i>Bull. Mulhouse</i>, 27 juin 1877. BRUNCK. <i>Ber.</i> (1878), 522. C. GROEBE. <i>Ber.</i> (1878), 1646.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte cristalline gris bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution cramoisie, par dilution précipité rouge brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint les mordants de chrome en bleu rougeâtre, ceux d'alumine en violet bleu. <b>Solidité</b> : Les laques de chrome sont d'une grande résistance aux agents chimiques et peuvent lutter avec l'indigo comme solidité à la lumière, celles d'alumine sont moins solides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Fibre violette, lâche orangé. <b>NO<sup>3</sup>H</b> : Fibre décolorée. <b>NaOH</b> : Fibre bleu vert.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
285	a <i>Dioxyanthraquinone quinoléine</i> (combinaison bisulfite). b <b>Bleu d'alizarine S.</b>	Action du bisulfite de soude à froid sur le Bleu d'alizarine.	$C^{17} H^9 N O^5 + 2 Na H S O^3$  $C^{17} H^{11} N O^{10} S^2 Na^2$
286	a <i>Trioxyanthraquinonequinoléine sulfonée</i> (composé bisulfite). b <b>Vert d'alizarine S.</b> (Badische.).	Action de $H^2O^4S$ fumant à 70 $\frac{0}{0}$ sur le Bleu d'alizarine, décomposition par les acides dilués, à 50°, de l'éthersulfurique formé (produit intermédiaire) = Bleu vert d'alizarine, puis traitement du bleu vert par $H^2SO^4$ à 66° et transformation en dérivé bisulfite.	 $C^{18} H^9 N S O^8 (Na H S O^3)^2$
287	b <b>Bleu vert d'alizarine.</b> (Badische.)	Isomère (voir ci-dessus).	
288	a <i>Pentaoxyanthraquinonequinoléine</i> . b <b>Bleu indigo d'alizarine.</b>	Action de $H^2SO^4$ fumant sur le vert d'alizarine.	
289	b <b>Bleu indigo d'alizarine S.</b>	Transformation en dérivé bisulfite.	$C^{18} H^9 N O^7$
290	a <i>Dioxyanthraquinonequinoléine α</i> (dérivé bisulfite). b <b>Vert d'alizarine S en pâte.</b> (Meister L. et Brüning).	Action de $H^2SO^4$ et glycérine sur l'α nitroalzarine. Transformation en dérivé bisulfite.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>BRUNCK et GROEBE. <i>Ber.</i> (1882), 1783.</p> <p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 23008, 5 septem- bre 1882.</p>	<p>Asp. : Poudre ou pâte brun rouge, odeur de SO<sup>2</sup>. H<sup>2</sup>O : Facilement soluble en brun HCl : Solution rougeâtre. H<sup>2</sup>O : Solution rouge brun, par dilution brun jaune. Alc. caust. : Solution violet bleu.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> D'un grand emploi pour la teinture du drap (laine chromée) et dans l'impression associé aux mordants de chrome. <b>Solidité</b> : Même solidité que bleu non sulfité. Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 46654, 19 août 1888</p> <p>GROEBE et PHILIPS. <i>Her.</i> (1891), 2297. <i>Bull. Soc. chim. Paris.</i> (1892), 389.</p>	<p>Asp. : Solution brun verdâtre, odeur de SO<sup>2</sup>. HCl : A l'ébullition, précipité bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun violacé, par dilution, solution rouge, précipité brun. Alc. caust. : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et le coton mordancés au chrome en bleu verdâtre, <b>Solidité</b> : Assez bonne à la lumière et au savon. <b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/2 bouillant : Bleu rougeâtre. NaOH : Fibre bleu violacé. Ferricyanure alcalin bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 47252, 20 oct. 1888 12 mars 1889.</p> <p>GROEBE et PHILIPS. <i>Ber.</i> (1891), 2297. <i>Bull. Soc. chim. Paris.</i> (1892), 389.</p>	<p>Asp. : Pâte brun noir. H<sup>2</sup>O : Soluble à chaud en rouge violacé. HCl bouillant : Précipité bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilution précipité bleu. Alc. caust. : Solution bleue.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et le coton chromé en nuances bleu marine. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, aux alcalis, aux acides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/3 : Rien. Ferricyanure alcalin bouillant : Fibre décolorée lentement.</p>
<p>MEISTER L. et BRÜNING. <i>D. R. P.</i>, 67470, 5 mars 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), <i>Brev.</i> 39.</p>	<p>Asp. : Pâte vert sale. H<sup>2</sup>O : Solution bleu vert. HCl : Solution bleu rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bordeaux, par dilution solution violacée. Alc. caust. : Solution bleue.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton mordancé au chrome en vert sale, les mordants de nickel en vert-bleu assez pur. <b>Solidité</b> : Moins solide que le Bleu d'alizarine. <b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/3 : Fibre bleu grisâtre. NaOH : Fibre bleue.</p>

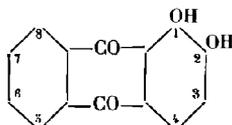
## OXYQUINONES (Couleurs dérivées de l'Anthracène)

1<sup>er</sup> TYPE DE PRÉPARATION :

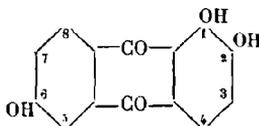
Dioxy et Trioxyanthraquinones obtenues par fusion alcaline des dérivés sulfoniques

*Alizarines pour rouge :*

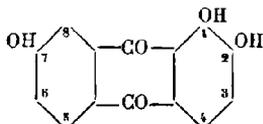
1°  $\alpha$   $\beta$  Dioxyanthraquinone (1.2.) :  
*Alizarine V ordinaire.*



2° Trioxyanthraquinones :  
*Alizarine RG ou Flavopurpurine.*  
(1.2.6.)



*Alizarine SX ou Isopurpurine.*  
(1.2.7.)



Littérature : *Voyez Tableaux* : Nos 269, 276, 278.

**Préparation.** — Les Alizarines pour rouge s'obtiennent en fondant avec la soude, soit l'*anthraquinone monosulfonate de sodium* pour préparer l'*Alizarine V*, soit l' $\alpha$  *anthraquinone disulfonique* pour former la *Flavopurpurine*, ou enfin la  $\beta$  *anthraquinone disulfonique* pour préparer l'*Isopurpurine*. Dans la fusion simple avec la soude, on obtient un rendement faible, car il se dégage de l'hydrogène qui agit comme réducteur et transforme une partie des *dioxyanthraquinones* formées, soit en hydrure soit en anthraquinone.

Si on ajoute au mélange des substances oxydantes, telles que le *chlorate de potasse*, le rendement est considérablement augmenté.

En opérant la fusion à la pression ordinaire, il faut pour produire la réaction, employer des solutions de soude très concentrées et élever

beaucoup la température. Dans ces conditions, on carbonise une grande partie du produit et on obtient un faible rendement. Les rendements sont à peu près théoriques quand on opère sous pression.

On emploiera les réactifs suivants :

200 gr. *Anthraquinone monosulfonate de sodium* ou bien  
*Anthraquinone disulfonate de sodium*  $\alpha$  ou  $\beta$ .

800 gr. *Soude caustique dissoute dans*

800 gr. *Eau.*

60 gr. *Chlorate de potasse.*

L'*antraquinone sulfonique* sera introduite dans un autoclave en fer forgé d'une contenance de 2 litres environ, timbré 50 atmosphères. Son couvercle porte un manomètre et un tube creux qui plonge dans l'intérieur de l'autoclave et dans lequel on place quelques centimètres de mercure où on plonge un thermomètre.

La *lessive de soude* sera mélangée peu à peu dans l'autoclave au dérivé sulfonique, de façon à former une pâte aussi homogène que possible. On ajoutera ensuite le *chlorate de potasse* finement pilé et on fermera l'autoclave. Celui-ci sera alors chauffé au bain d'huile de façon que le thermomètre plongeant dans l'intérieur de l'autoclave se maintienne entre 160° et 165°.

Au début, la pression monte rapidement, à mesure que l'on élève la température, jusqu'à 2 atmosphères. L'oxyanthraquinone prend naissance et se combine au fur et à mesure avec la soude. La tension de la vapeur d'eau augmentant, la pression devient plus grande, et s'élève lentement pendant la durée du chauffage de 2 atmosphères 1/2 à 3 atmosphères 1/2, pression qui reste alors constante pour la température de 165°.

*Indice de la fin de la fusion.* — Au début, la pression est de deux atmosphères pour la température de 165°, à la fin elle est de trois atmosphères et demie pour cette même température. On peut donc prendre comme indice de fin de réaction le moment où la pression reste constante à cette température. Ce résultat est atteint au bout de six heures de chauffage environ.

A ce moment on constatera, dans le cas de l'alizarine V, qu'un échantillon prélevé dans la masse, bouilli avec un lait de chaux et filtré ne donne plus de précipité de *monooxyanthraquinone* par l'acide chlorhydrique (le *dioxyanthraquinonate de calcium* étant insoluble dans l'eau, tandis que le *monooxyanthraquinonate* s'y dissout).

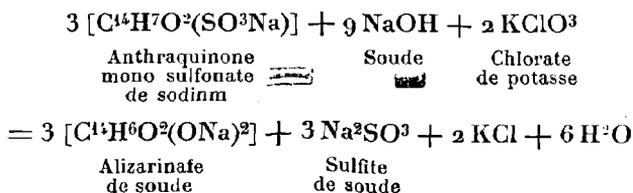
Dans le cas de la *flavopurpurine* et de l'*isopurpurine*, ce caractère ne pourra pas être constaté, le seul moyen de juger de la fin de la réaction sera de prélever des échantillons comparables de la masse à des intervalles déterminés, de les dissoudre dans un même volume d'eau et d'ajouter un excès d'acide qui précipitera la flavo ou l'isopurpurine sous forme de flocons bruns qu'on laissera se rassembler par repos. Lorsque ce précipité n'augmentera plus, l'opération sera terminée.

Ce point ayant été atteint, on extraira le *dioxy* ou le *trioxy anthraquinonate de soude* par ébullition répétée avec l'eau. On obtiendra une liqueur violet foncé qui sera filtrée, puis additionnée avec précaution d'un excès d'acide sulfurique au cinquième. L'*alizarine*, la *flavo*, ou l'*isopurpurine* se précipitent sous forme de flocons jaunes qu'on recueille sur filtre et lave à l'eau bouillante jusqu'à réaction neutre.

*Sublimation de l'alizarine.* — On purifiera l'alizarine par sublimation. Les meilleurs résultats sont obtenus en plaçant l'alizarine brute, par petites quantités de trois à quatre grammes au plus, dans une capsule à fond plat de 250 cc. environ placée sur une plaque en fonte de 2 mm. environ d'épaisseur et chauffée directement avec un bon brûleur, de façon à élever fortement la température du fond de la capsule sans trop en échauffer les bords.

La capsule est fermée à sa partie supérieure par une plaque de verre entourée de papier filtre. Pour obtenir de belles aiguilles, il est indispensable de n'opérer la sublimation que sur de petites quantités de produit à la fois et de n'arrêter le chauffage que lorsque toute la substance a été volatilisée, ce qu'on peut facilement voir en soulevant avec précaution la plaque de verre. Si l'on n'observe pas cette condition, le produit qui reste au fond continue à se sublimer pendant le refroidissement et on obtient une poudre rouge qui se dépose sur les aiguilles.

#### Equation de la réaction.



**Caractères.** — Voyez Tableaux : Nos 269, 276, 278.

**Propriétés.** On vérifiera que l'*alizarine* chauffée avec la poudre de zinc se transforme en anthracène.

On la dissoudra dans une lessive de soude et on constatera que la solution violette ainsi obtenue donne des laques diversement colorées avec les sels métalliques :

<i>Violet noir</i>	avec les	<i>sels ferriques</i>
<i>Rouge</i>	»	<i>sels d'alumine</i>
<i>Brun marron</i>	»	<i>chromates alcalins</i>
<i>Rouge</i>	»	<i>sels de chaux</i>
<i>Rose</i>	»	<i>sels d'étain.</i>

On constatera d'autre part, que des bandes de calicot mordancées avec le fer, le chrome, l'alumine, le mélange d'alumine et d'étain, le mélange d'alumine et de fer (bandes de Mulhouse) donnent respectivement les teintures suivantes :

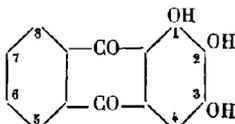
*Violet noir, grenat, rouge, rose, puce.*

*Teinture avec l'alizarine.* — Pour effectuer ces essais de teinture, on délayera 1 gr. d'alizarine en pâte à 20 o/o, dans un litre d'eau additionnée de 1 cc. d'acide acétique, on y plongera les bandes de Mulhouse puis on portera peu à peu la solution à l'ébullition en y manœuvrant constamment les bandes de Mulhouse, jusqu'à ce que la coloration des diverses portions de la bande n'augmente plus ; on lavera alors à l'eau : les fonds restent colorés en rose. Pour les décolorer et aviver les couleurs, on fait bouillir les bandes dans un bain de savon, on les lave ensuite à grande eau. On termine enfin par un avivage dans une solution renfermant 1 o/00 de carbonate de soude et 5 o/00 de sulforicinate d'ammoniaque.

## 2° TYPE DE PRÉPARATION

**Trioxyanthraquinones obtenues par condensation des acides-phénols au moyen de l'acide sulfurique**

### *Anthragallol*



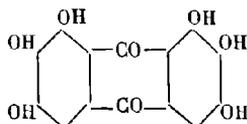
Littérature : *Voyez Tableaux : N° 274.*

**Préparation.** — L'*anthragallol* s'obtient en condensant molécules égales d'acide *benzoïque* et d'acide *gallique* par l'acide sulfurique concentré : il s'élimine ainsi 2 H<sup>2</sup>O

On emploie les réactifs suivants :

- 10 gr. *acide gallique*  
 20 gr. *acide benzoïque*  
 200 gr. *acide sulfurique concentré*

NOTA. — On emploie dans cette condensation un grand excès d'acide benzoïque sur la quantité théorique (20 gr. au lieu de 8 gr.) pour éviter la formation de l'*acide rufigallique* qui prend naissance en condensant deux molécules d'acide gallique avec l'acide sulfurique



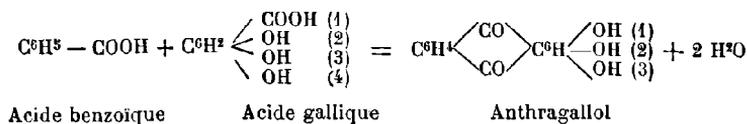
Acide Rufigallique

On mélange les réactifs dans un ballon de 500<sup>cc</sup>, dans lequel on plongera un thermomètre, et on chauffera peu à peu le mélange au bain de sable vers 70°, la déshydratation commencera à se produire, elle n'aura lieu que lentement. On élèvera progressivement la température, de façon qu'après environ huit heures de chauffage, elle atteigne 125°. *La réaction sera terminée* lorsqu'un échantillon de la masse traité par l'eau, neutralisé par le carbonate de chaux et filtré ne donnera plus de coloration brune avec le perchlorure de fer, indice de la disparition totale de l'acide gallique. On laissera refroidir le mélange, puis on le versera dans quatre à cinq fois son volume d'eau froide, il se précipitera des flocons bruns qui seront lavés à l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci soit complètement neutre, puis lessivés à deux reprises différentes par 100 cc. d'eau bouillante, pour éliminer les petites quantités d'*acide rufigallique* qui a pu prendre naissance par action de l'acide sulfurique sur l'acide gallique.

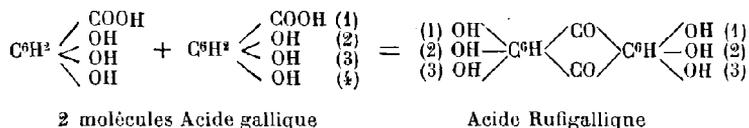
Le brai humide qui reste sur filtre est constitué presque exclusivement par de l'*anthragallol* souillé d'une petite quantité d'*acide rufigallique*.

Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'acide acétique cristallisable.

Equation de la réaction :



Réaction secondaire :



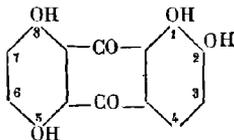
Caractères. — Voyez tableaux : N° 274.

### 3° TYPE DE PRÉPARATION

Tétra et pentaoxyanthraquinones obtenues par oxydation des di et trioxyanthraquinones avec l'acide sulfurique fumant

#### Bordeaux d'alizarine B

##### Quinalizarine



Littérature : Voyez Tableaux : N° 280.

**Préparation.** — *Le Bordeaux d'alizarine B* s'obtient par oxydation de l'alizarine avec l'acide sulfurique fumant et saponification de l'éther sulfurique de la *tétraoxyanthraquinone* ainsi formée.

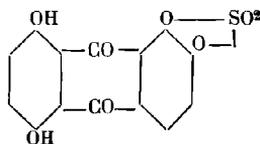
On emploiera les réactifs suivants :

10 gr. alizarine sèche ;

130 gr. acide sulfurique fumant à 70 ou 80 o/o d'anhydride.

On introduira l'acide sulfurique dans un ballon de 500 cc. puis y fera tomber, par petites portions, l'alizarine en poudre préalablement desséchée à l'étuve vers 100°, et on laissera digérer le mélange quatre jours environ entre 25° et 50° dans le ballon bien bouché. Au bout de ce temps, le mélange sera versé sur 500 gr. de glace : il se précipitera un corps

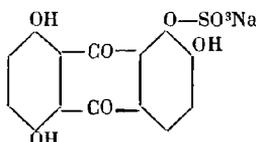
jaune orangé insoluble dans l'eau constitué par l'éther sulfurique neutre de l'alizarine Bordeaux :



Ether sulfurique neutre

On vérifiera que ce corps est soluble dans les lessives alcalines en une couleur rouge jaunâtre peu intense et que, si on acidifie avec précaution cette solution, il ne se produit plus le produit intermédiaire initial, mais on obtient une solution claire, jaune brun foncé, qui par ébullition donne une quantité abondante du produit final, l'alizarine Bordeaux.

Ainsi l'éther neutre s'est transformé en sel de sodium de l'éther acide par action de l'alcali :



Sel de sodium de l'éther sulfurique acide

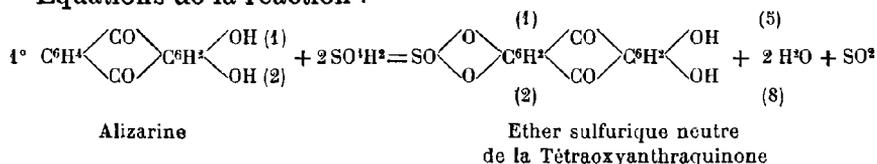
Ce composé est soluble dans l'eau et les acides étendus, mais à l'état d'éther acide libre, il se décompose facilement en ses éléments par chauffage : il s'élimine  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

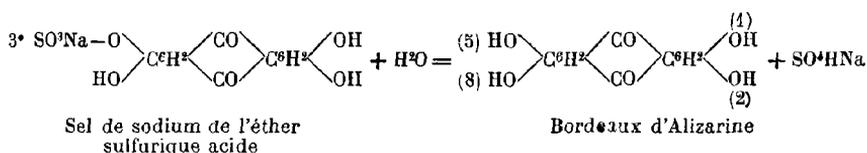
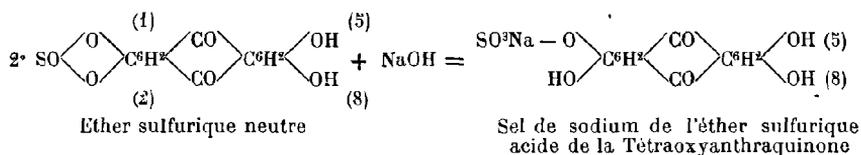
Le corps jaune qui se sera précipité sur la glace, sera bouilli quelques instants avec l'eau dans laquelle il est en suspension, puis on l'isolera par filtration (l'ébullition a pour but de faciliter la filtration).

On lavera ensuite grossièrement le précipité à l'eau froide pour éliminer l'excès d'acide, puis on le dissoudra dans une quantité juste suffisante de lessive de soude et on portera la solution à l'ébullition.

Dans la solution bouillante, on ajoutera alors avec précaution un excès d'acide sulfurique au 1/10 : *le Bordeaux* se précipitera en flocons rouge brun qu'on recueillera sur filtre, séchera sur brique, puis à l'étuve vers  $100^\circ$ .

Equations de la réaction :





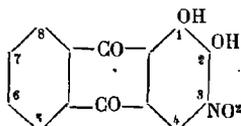
Caractères. — Voyez tableaux : N° 280.

#### 4<sup>e</sup> TYPE DE PRÉPARATION

### Dérivés de substitution de l'Alizarine

#### β Mononitrodioxyanthraquinone

##### *Orangé d'alizarine*



Littérature : Voyez Tableaux : N° 270.

**Préparation.** — On l'obtient en faisant réagir l'*acide nitrique sur l'alizarine*. Suivant les conditions de la réaction, on peut obtenir plusieurs dérivés mononitrés. Le seul qui présente un intérêt technique est la β *mononitroalizarine* 1.2.3.

On emploie les réactifs suivants :

10 gr. alizarine sèche  
 100 gr. acide acétique cristallisable  
 7 gr. acide nitrique à 42° B.

On place l'*alizarine* dans un vase à précipiter de 250 cc. et on la délaye dans l'*acide acétique cristallisable*, puis on ajoute peu à peu l'acide nitrique, en évitant que la température s'élève au-dessus de 30°. Le précipité d'alizarine change peu à peu d'aspect et devient orangé : on agite de temps en temps le mélange.

La réaction sera terminée lorsque dans le mélange on ne pourra plus déceler la présence de l'alizarine par l'examen de son spectre d'absorption.

*Examen du spectre d'absorption de l'alizarine.* — Pour se rendre compte des différences que présentent le spectre d'absorption de la nitroalizarine et celui de l'alizarine, on prendra une solution aqueuse d'ammoniaque au 1/10 environ avec laquelle on fera d'une part une solution d'alizarine à 1/2000, d'autre part une solution de  $\beta$  mononitroalizarine de même concentration. On placera une petite quantité de ces liquides dans des tubes à essai que l'on interposera entre la flamme d'un bec papillon et le collimateur d'un spectroscopie à l'aide duquel on examinera les spectres d'absorption des deux liquides.

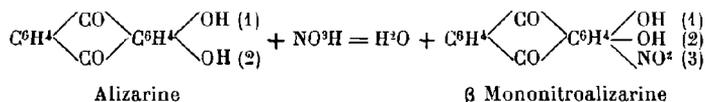
On verra que la solution d'alizarine absorbe l'orangé et une partie du rouge orangé, tandis que la nitroalizarine donne une absorption beaucoup moins étendue dans cette région du spectre.

Donc, aussitôt que ces parties du spectre, primitivement absorbées par l'alizarine, deviendront visibles, on sera ainsi prévenu de la disparition totale de l'alizarine et la réaction sera terminée. On peut représenter graphiquement les résultats, en prenant pour ordonnées l'intensité des couleurs comparée à celle du spectre initial, et pour abscisses les divisions de graduation du spectroscopie.

La nitration terminée, on recueille le précipité sur filtre, on le lave à l'eau jusqu'à non-acidité, puis on le dissout dans un excès de lessive de potasse bouillante à 10 p. o/o. La liqueur filtrée, abandonnée au refroidissement, laisse déposer le sel de potasse de la  $\beta$  mononitroalizarine.

Ce sel de potasse est décomposé par la quantité théorique d'acide chlorhydrique qui précipite la  $\beta$  mononitroalizarine sous forme d'une poudre jaune, qu'on purifie finalement par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable.

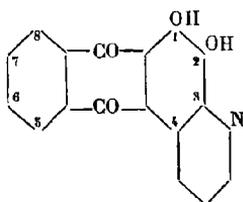
**Equation de la réaction :**



**Caractères.** — Voir tableaux : N° 270.

L'orangé d'alizarine teint le coton mordancé à l'alumine, en orangé.  
 »           »           »           » au fer, en violet brun.  
 »           »           »           » au chrome, en brun rouge.

## 5° TYPE DE PRÉPARATION

**Dioxyanthraquinonequinoléine***Bleu d'alizarine R*

Littérature : *Voyez Tableaux : N° 284.*

Le Bleu d'alizarine R est à l'alizarine ce que la quinoléine est au benzène.

On le prépare en traitant la  $\beta$  mononitroalizarine par la glycérine et l'acide sulfurique.

On emploie les réactifs suivants :

*10 gr. nitroalizarine sèche*

*15 gr. glycérine*

*50 gr. acide sulfurique.*

On mélangera la glycérine et l'acide dans un ballon, d'un litre environ. On ajoutera ensuite au mélange la nitroalizarine, en agitant pour avoir un mélange homogène. Le ballon sera alors relié à un réfrigérant ascendant et chauffé avec précaution au bain de sable : une vive réaction se déclarera et une matière brun foncé prendra naissance. Dès que la réaction vive se sera déclarée, on retirera le ballon du bain de sable. On maintiendra ensuite le mélange à l'ébullition modérée pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que le précipité bleu qu'il donnera avec un excès d'alcali ne paraîtra plus augmenter d'éclat.

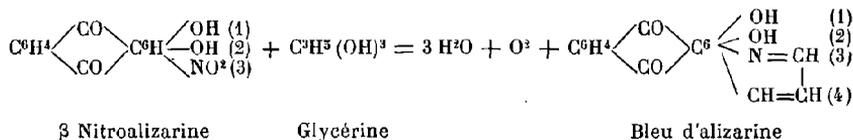
Pour s'en assurer, on fera de temps en temps des prises d'essai et on les dissoudra dans une lessive de soude, en ayant soin d'étendre suffisamment d'eau le liquide pour qu'il puisse être facilement examiné par transparence. Au début, il sera bleu verdâtre, puis deviendra d'un bleu de plus en plus pur.

On précipitera le mélange par deux ou trois fois son poids d'eau. Il se séparera un corps brun foncé « *sulfate de brun d'alizarine* », qu'on recueillera sur filtre et fera bouillir à plusieurs reprises avec l'acide sulfurique au 1/10 qui dissoudra les impuretés.

Le *sulfate de bleu d'alizarine* se déposera par refroidissement sous forme d'un corps brun cristallin qu'on lavera à l'eau jusqu'à non acidité. On ajoutera alors, au précipité délayé dans l'eau, une solution de borax en agitant constamment. On arrêtera l'addition de borax lorsque le liquide surnageant le précipité sera coloré en brun violet.

Le précipité sera recueilli sur filtre et lavé à l'eau : il est constitué par du *borate de bleu d'alizarine*. On le décompose par un excès d'acide *chlorhydrique*, puis on le lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante pour éliminer l'acide borique. Le bleu d'alizarine ainsi obtenu peut être purifié par cristallisation dans l'alcool.

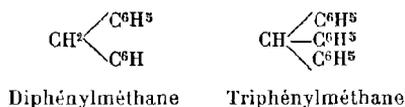
**Equation de la réaction :**



**Caractères :** *Voyez Tableaux : N° 284.*

## VI<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU DI ET DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

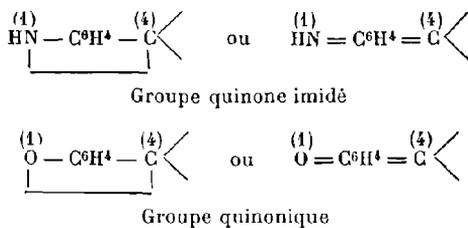
Le di et le triphénylméthane :



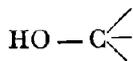
sont le point de départ d'une série de matières colorantes qui ont acquis une importance technique considérable, par suite de l'éclat des nuances qu'elles fournissent et de leur grande affinité pour les fibres textiles. Comme les couleurs dérivées de ces deux carbures présentent de grandes analogies, nous les étudierons dans la même classe.

**Groupe chromophore.** — Il est difficile de se prononcer d'une façon absolue sur la nature du groupe chromophore qui intervient dans la formation de ces couleurs, car on n'est pas bien fixé sur leur constitution.

*Formules de Nietzki.* — Nietzki considère un certain nombre de matières colorantes dérivées du diphénylméthane (*pyronines*) et toutes celles dérivées du triphénylméthane comme renfermant un groupe paraquinone imidé ou paraquinonique de la forme :

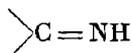


*Formules de Rosenstiehl.* — Rosenstiehl envisage ces composés comme des dérivés de substitution symétriques du di et du triphénylméthane renfermant un groupe carbinolique :

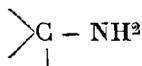


Dans les deux modes de représentation de ces couleurs, les dérivés du diphénylméthane ne différeront de ceux du triphénylméthane que par une substitution phénylique en moins dans le carbone méthanique.

Nietzki considère, en outre, une autre série de couleurs dérivées du diphénylméthane (*auramines*) comme renfermant le groupe chromophore *cétone imide* :



tandis que Rosenstiehl les envisage comme renfermant le résidu peu caractéristique :



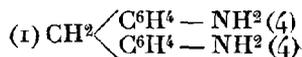
En présence de ces deux modes différents de représentation des couleurs dérivées du di et du triphénylméthane, nous adopterons dans la suite les formules de Rosenstiehl qui nous paraissent le mieux répondre aux propriétés de ces composés.

#### a). — DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE

---

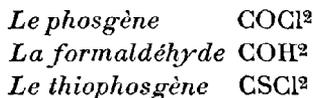
Le diphénylméthane n'offre par lui-même qu'un intérêt scientifique, mais il n'en est pas de même de ses dérivés de substitution amidés en para, par rapport au noyau méthanique, desquels on a pu dériver des matières colorantes intéressantes.

**Diamidodiphénylméthane.** — Le représentant le plus simple des dérivés du diphénylméthane ayant quelque importance est le *paradiamidodiphénylméthane* :



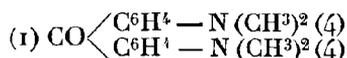
Pour le préparer on n'a pas recours à la réduction des dérivés nitrés. On l'obtient par voie de synthèse totale permettant d'obtenir ce corps et ses dérivés dans de meilleures conditions.

**Synthèse des dérivés du diphénylméthane.** — Pour la synthèse des dérivés du diphénylméthane, on emploie trois corps principaux :

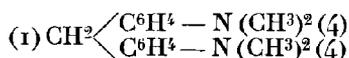


Ces corps réagissent sur les amines tertiaires en soudant entre elles deux molécules d'amines par l'intermédiaire des groupes CH<sup>2</sup>, CO ou CS : il s'élimine une molécule d'eau ou 2HCl, et la soudure se fait en para par rapport aux atomes d'azote.

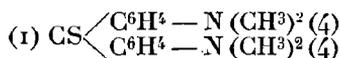
La diméthylaniline et le *gaz phosgène* donneront par exemple un dérivé de la benzophénone : la *tétraméthyldiamidobenzophénone* (cétone de Michler) ;



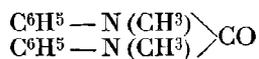
Avec la *formaldéhyde*, il se formera le dérivé correspondant du diphénylméthane : *Tétraméthyldiamidodiphénylméthane* :



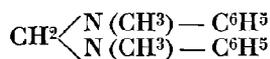
Enfin avec le *thiophosgène* on obtiendra la *tétraméthyldiamidothio-cétone* :



**Cas des amines primaires et secondaires.** — Avec les amines secondaires et primaires la soudure ne se fait plus par le noyau benzénique mais par les groupes amidogènes et tandis que COCl<sup>2</sup> donne des *urées substituées*, la formaldéhyde conduit à la formation de *dérivés méthyléniques* de la base employée :



Diméthyldiphénylurée  
symétrique



Diphényldiméthyldiamido-  
méthane

Si pourtant on chauffe un composé de cette nature comme, par exemple, le produit de réaction de la formaldéhyde sur l'aniline :



Diphényldiamidométhane

avec un excès d'aniline en présence du chlorhydrate d'aniline, il subit une transposition moléculaire et l'on obtient le *paradiazidodiphénylméthane* (1) :



(1) EBERHARDT et WETTER. — *Ber.* (1894), 1804.

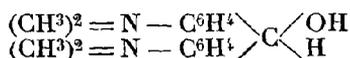
**Tétraméthylidiamidobenzophénone.** — Ce corps qui, nous l'avons vu, se prépare par l'action de  $\text{COCl}_2$  sur la diméthylaniline est une des matières premières les plus importantes pour la préparation des dérivés du diphénylméthane.

Ce corps est peu coloré et teint faiblement le coton mordancé au tannin en jaune pâle.

Le caractère colorant est sans doute donné par le groupe  $\text{CO}$ ; il est plus marqué lorsque l'oxygène est remplacé par du soufre ou le groupement imide ( $=\text{NH}$ ).

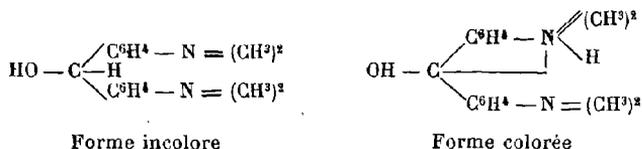
Ainsi la thiocétone obtenue par l'action du thiophosgène,  $\text{CSCl}_2$ , sur la diméthylaniline, du sulfure de phosphore sur la cétone, ou du soufre sur le tétraméthylidiamidodiphénylméthane, possède une couleur jaune orangé (1).

**Hydrol.** — Lorsqu'on soumet à la réduction la tétraméthylidiamidobenzophénone, on obtient le benzhydrol tétraméthylé diamidé (appelé par abréviation *hydrol* ou *base de Michler*) :



**Transformation de l'hydrol en bleu d'hydrol.** — Ce composé incolore donne une belle matière colorante bleue sous l'influence des acides : le *Bleu d'hydrol*. On a donné plusieurs explications de cette transformation de l'hydrol en bleu sous l'influence des acides.

*Hypothèse de V. Meyer.* — Victor Meyer (2) propose deux formules différentes pour l'hydrol incolore et l'hydrol coloré :



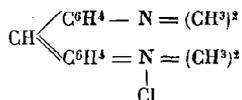
*Hypothèse de Nietzki.* — Nietzki (3), partant de sa formule quinonique, compare ce phénomène à la formation des sels de la rosaniline

(1) KERN. — *D.R.P.*, 5430, du 19 mars 1887. — *Ber.*, XIX, Ref., p. 889.

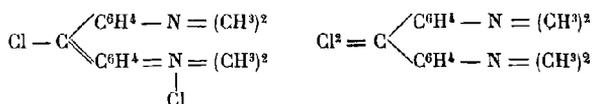
(2) *Ber.*, 20, 1732-1733.

(3) *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 103. — (JULIUS SPRINGER, Berlin, 1894.)

et suppose que ce composé existe dans ses sels à l'état de *benzhydrol anhydre* dont le sel coloré posséderait la formule de constitution suivante :



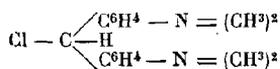
De même, il attribue au dérivé chloré bleu obtenu par l'action du chlorure de phosphore sur la tétraméthyldiamidobenzophénone, une formule analogue, au lieu de le considérer comme une simple cétone chlorée.



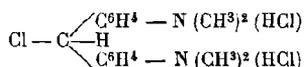
Formule de Nietzki

Cétone chlorée

*Hypothèse de Rosenstiehl.* — Rosenstiehl (1), dans son intéressante étude sur les produits de décomposition par les acides de la *leucauramine*, explique d'une façon beaucoup plus rationnelle, à notre avis, la composition de l'hydrol bleu, en le considérant simplement comme la chlorhydrine du benzhydrol incolore :

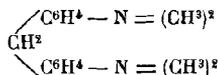


Cette chlorhydrine bleue est susceptible de fixer encore deux molécules d'acide chlorhydrique pour donner un bichlorhydrate incolore (2).



*Hydroléine.* — Le bleu d'hydrol est une matière colorante très instable se fixant sur coton mordancé et sur soie, son sel zincique a été préconisé comme matière colorante sous le nom d'*Hydroléine* (3); il n'est plus dans le commerce.

Par réduction, l'hydrol se transforme en *tétraméthyldiamidodiphénylméthane* incolore :

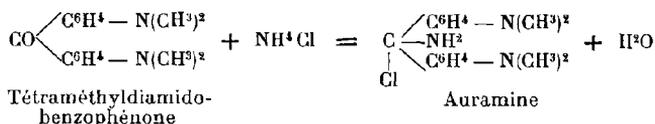


(1) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1894), 403.

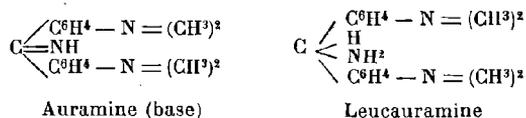
(2) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1893), 107.

(3) ERHARDT. — *D. P. A.*, 5374, 27 mars 1890. *Monit. Scient.* (1891), 445.

**Auramines.** — Si l'on chauffe avec du sel ammoniac et du chlorure de zinc la tétraméthyldiamidobenzophénone, on obtient une belle matière colorante jaune découverte par KERN et CARO (1), l'Auramine.

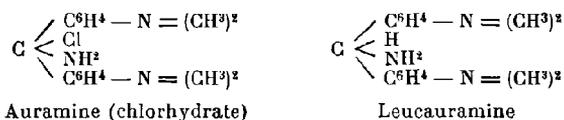


**Constitution de l'Auramine.** — *Hypothèse de Græbe.* — GRÆBE (2) attribue à l'Auramine et à son leucodérivé les formules suivantes :

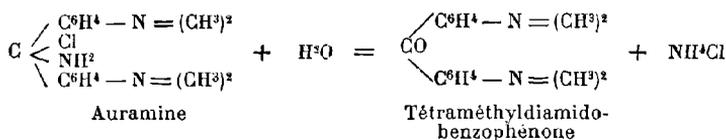


qui permettent de considérer l'auramine comme un dérivé de la *cétone imide*.

*Formule de Rosenstiehl.* — STORCK (3) ayant montré que la *phénylauramine* pouvait donner un dérivé acétylé, on en a conclu que l'Auramine renfermait un groupe  $\text{NH}^2$  et on a attribué au chlorhydrate d'auramine une formule analogue à celle des dérivés du triphénylméthane ce qui donne en adoptant la formule de ROSENSTIEHL :



**Propriétés.** — L'Auramine est très sensible aux acides, l'ébullition avec les acides étendus régénère la tétraméthyldiamidobenzophénone.



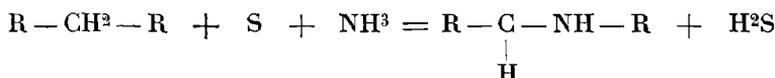
**Divers modes de formation.** — *1<sup>er</sup> Procédé.* Pour préparer les auramines, outre le procédé original de KERN et CARO que nous avons cité

(1) BADISCHE. — *D. R. P.*, 29060, 11 mars 1834. — *Monit. Scient.* (1884), 847.

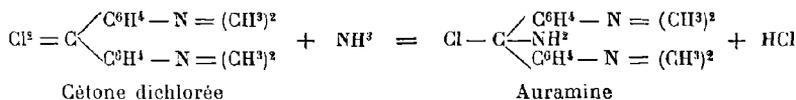
(2) *Ber.* (1887), 3260.

(3) *Journ. f. prat. Chem.* (1893), 401.

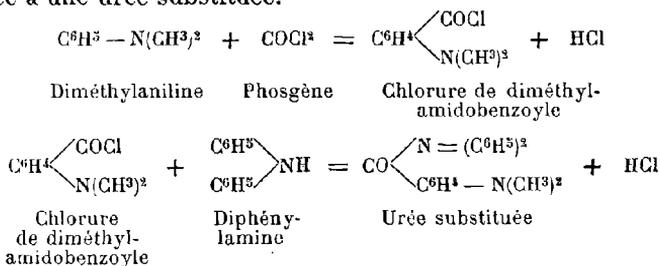
plus haut, on peut encore chauffer le *tétraméthylamidodiphénylméthane* avec du soufre et du chlorhydrate d'ammoniaque ou faire passer un courant de gaz ammoniac dans la masse fondue ; c'est le procédé FEER (1) qui est de plus en plus employé. Il se forme probablement une thiocétone qui réagit ensuite sur l'ammoniaque :



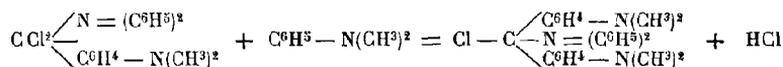
2° Procédé. — On peut encore faire réagir l'ammoniaque sur la cétone dichlorée obtenue en traitant la tétraméthylamidobenzophénone par le perchlore de phosphore :



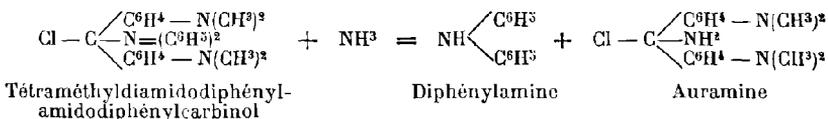
3° Procédé. — Le chlorure de diméthylamidobenzoyle obtenu par l'action d'une molécule de phosgène sur une molécule de diméthylaniline, réagit à froid sur le diphenylamine ou d'autres bases secondaires et donne naissance à une urée substituée.



Cette urée est transformée par le chlorure de phosphore en un dérivé chloré qui se condense avec la diméthylaniline et donne une matière colorante de la série des *Rosanilines*.

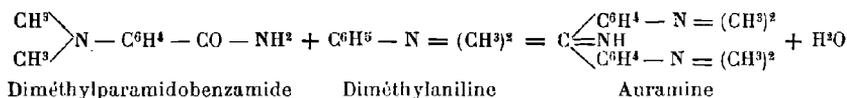


Ce corps chauffé avec l'ammoniaque se transforme en auramine avec élimination de diphenylamine.

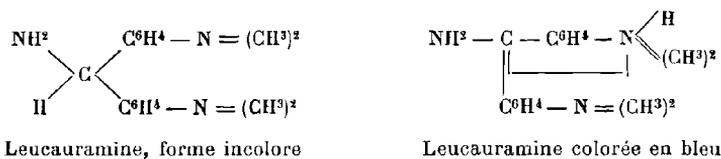


(1) FEER, J.-R. GEIGY, BADISCHE. — D. R. P., 53614, 8 août 1880. Friedlaender II, 60.

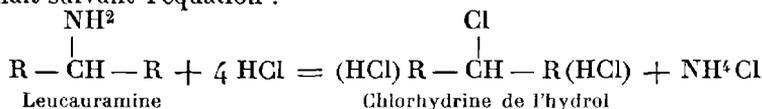
4<sup>e</sup> Procédé. — La diméthylparamidobenzamide chauffée avec de la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc engendre l'auramine suivant l'équation (1) :



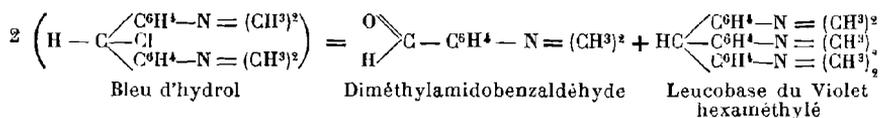
**Leucauramine.** — L'auramine traitée par les agents réducteurs se transforme en *leucauramine*. Cette base traitée par l'acide acétique donne une belle coloration bleue. GRUBE (2) pour représenter ce phénomène attribuait à la leucauramine les deux formules :



Mais ROSENSTIEHL (3) a démontré que la soi-disant *leucauramine bleue* n'était autre chose que la chlorhydrine bleue de l'hydrol lui-même, qui se formait suivant l'équation :



**Formation de violet hexaméthylé.** — Cette réaction peut être poussée plus loin et l'hydrol lui-même est détruit, le produit principal de la réaction est la leucobase du violet hexaméthylé. H. Weyl (4) a montré qu'en outre il se formait de la *diméthylamidobenzaldéhyde*. On peut donc écrire l'équation



**Auramines substituées.** — Les dérivés de substitution de l'auramine n'ont pas grand intérêt. Une marque plus verdâtre est l'*Auramine G*, préparée avec le *diméthyl-diamidoorthodicrésylméthane* par le procédé Feer que nous avons cité plus haut.

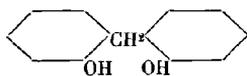
(1) F.-F. BAYER. — *D. R. P.*, 77329, 1<sup>er</sup> décembre 1892; *Monit. Scient.* (1895), 9.

(2) *Ber.*, t. 20, 3265.

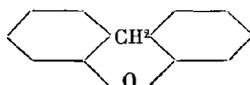
(3) *Bull. Soc. Chim. Paris* (1894), 463.

(4) *Ber.*, 1894, 3316.

**Pyronines.** — *Les Pyronines* sont des matières colorantes basiques qui dérivent de l'*orthodioxydiphénylméthane*. Ce corps en perdant une molécule d'eau engendre le type de la leucobase des Pyronines.

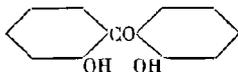


Dioxydiphénylméthane

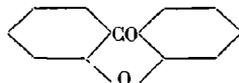


Leucobase des Pyronines

**Xanthène.** — Ce noyau a reçu le nom de *Xanthène*, car ses dérivés ont été obtenus par réduction de la *Xanthone* qui dérive elle-même de l'*orthodioxymbenzophénone* par perte d'une molécule d'eau (1).



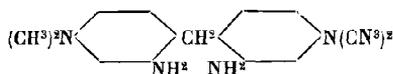
Orthodioxymbenzophénone



Xanthone

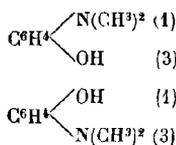
**Modes de formation des Pyronines.** — Les leucobases des Pyronines se préparent par deux procédés différents :

*1<sup>er</sup> Procédé.* — On nitre le *tétraméthyl-diamidodiphénylméthane*. Le dérivé orthodinitré obtenu donne par réduction une combinaison tétramidée qui est transformée en *tétraméthyl-diamido orthodioxydiphénylméthane* par la réaction diazoïque. Ce composé par perte d'eau engendre la leucobase de la *Pyronine* qui par oxydation donne la matière colorante (2).

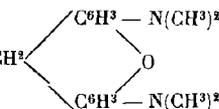
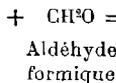


Tétraméthyl-diamido dioxydiphénylméthane

*2<sup>e</sup> Procédé.* — On condense le *diméthyl-métamidophénol* avec la *formaldéhyde*, procédé qui correspond à la formation du *tétraméthyl-diamidodiphénylméthane* (voir plus haut) avec la *diméthyl-aniline* (3).



2 Moléc. Diméthyl-métamidophénol



Leucobase de la Pyronine

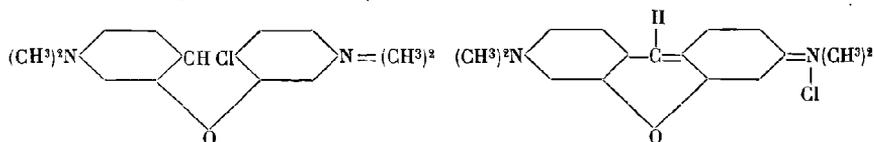
(1) GRÖBE. — *Ann.* (1889), 265.

(2) GERBER et C<sup>ie</sup>. — *Pat. ann.* du 6 sept. 1889. *Friedlaender*, t. II, p. 64.

(3) LÉONHARDT et C<sup>ie</sup>. — *Pat. ann.* 5765. *Friedlaender*, t. II, p. 63.

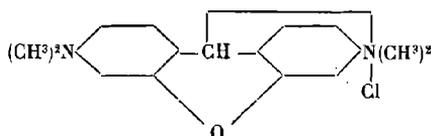
**Constitution des Pyronines.** — L'oxydation de la leucobase des Pyronines engendre la matière colorante, dont la constitution, pas plus que celle de ses sels, n'est encore établie avec certitude. Il est cependant probable que l'oxydation transforme le groupe  $\text{CH}^2$  en *Carbinol*  $\text{CH.OH}$  dont les sels constituent la matière colorante.

La constitution de ces colorants offre évidemment une grande analogie avec celle des dérivés de la rosaniline et peut être exprimée de deux façons, suivant que l'on admet comme pour la rosaniline la formation d'une base anhydre (formules de FISCHER, de NIETZKI) ou que l'on partage les idées de ROSENSTIEHL et que l'on considère ces pseudosels comme les éthers d'un carbinol (voir Rosaniline).



Formule Rosenstiehl

Formule Nietzki



Formule Fischer

**Propriétés.** — *Les Pyronines* sont de belles matières colorantes rouges possédant en solution un dichroïsme très intense.

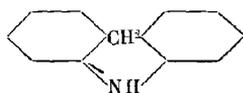
Nous verrons plus loin qu'elles offrent de grandes analogies avec des matières colorantes du triphénylméthane, les *Benzéines* et les *Rosamines*, qui peuvent être considérées comme des *phénylpyronines*.

**Thiopyronine.** — On connaît un corps qui a été obtenu par Sandmeyer en faisant réagir du soufre dissous dans de l'acide sulfurique fumant sur le tétraméthylamidodiphénylméthane et qui serait peut-être une pyronine dans laquelle un atome de soufre remplacerait l'atome d'oxygène. C'est un colorant rouge très fluorescent (1).

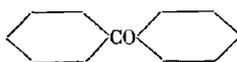
**Couleurs dérivées de l'Acridine, Oxycétones et Xanthones.** — Aux dérivés du diphénylméthane, on pourrait encore rattacher les dérivés

(1) D. R. P. 63739 du 26 février 1892.

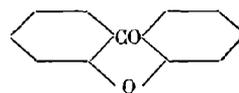
de l'*Acridine* que l'on peut considérer comme dérivant du *diamidodiphénylméthane* par perte de  $\text{NH}^3$  ; les *Oxybenzophénones* dérivant du diphénylméthane par oxydation du groupe  $\text{CH}^2$  et enfin les *Xanthones* obtenues par déshydratation des orthodioxétones.



Dérivés de l'Acridine



Benzophénone



Xanthones

Nous préférons à cause de leurs propriétés spéciales et de leurs modes de formation particuliers étudier ces couleurs dans des chapitres spéciaux (Voir dérivés de l'Acridine, Oxykétones et Xanthones).

**Propriétés tinctoriales.** — Les couleurs techniques dérivées du diphénylméthane sont représentées par les diverses marques d'*Auramine* et les *Pyronines*. Ce sont des colorants basiques.

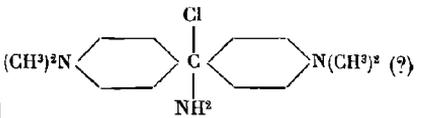
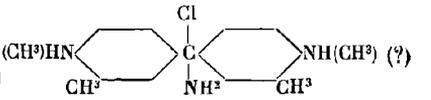
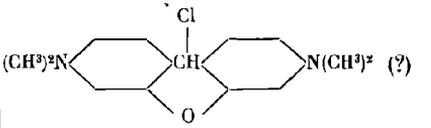
*Auramines.* — L'*Auramine* est un des meilleurs jaunes pour coton, il s'applique comme les couleurs basiques sur mordant de tannin et d'émetique, on l'emploie fréquemment, associé au tannin, en impression à cause de sa bonne résistance au savonnage, on l'utilise également pour le remontage des teintures faites avec les colorants substantifs et la coloration de la pâte à papier.

L'auramine est assez fugace à la lumière et ne supporte pas l'ébullition avec les acides même dilués, aussi n'a-t-elle que peu d'emplois pour la teinture des fibres animales.

Sur coton, la résistance aux alcalis et au lavage est assez bonne.

*Pyronines.* — Les *Pyronines* donnent sur soie des roses et rouges bleutés assez beaux, ces teintures offrent un dichroïsme jaune assez intense, mais n'offrent pas l'éclat de celles obtenues avec les *Rhodamines*.

Les *Pyronines* sont surtout intéressantes pour l'impression du coton, elles s'appliquent au tannin. Les nuances obtenues sont assez solides aux acides et relativement solides à la lumière quoique moins que celles obtenues avec la *Rhodamine* ou les *Violamines*.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
291	a <i>Chlorhydrine de l'amido tétraméthyl paramido diphenylméthane.</i>  b <b>Auramine O.</b> Jaune Saricine.	Action de $\text{NH}^4\text{Cl}$ en présence de $\text{ZnCl}^2$ sur la tétraméthyl-diamido benzophénone à 150-160°.  Action de $\text{NH}^3$ sur un mélange de soufre, de tétraméthyl-diamido diphenylméthane et de sel marin.  <i>Les marques I, II, sont des coupages.</i>	 $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{N}^3\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$
292	a <i>Chlorhydrine de l'amido diméthyl paradiamido ortho dicresylméthane.</i>  b <b>Auramine G.</b>	Action de $\text{NH}^3$ sur un mélange de soufre, de diméthyl diamido orthodiacrésylméthane et de sel marin à 175°.	 $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{N}^3\text{Cl}$
293	a <i>Chlorhydrine du tétraméthyl diamido diphenylcarbinol oxyde.</i>  b <b>Pyronine G.</b> Rose breveté (Gerber). Rouge Casan.	Condensation du diméthylmétamidophénol avec la formaldéhyde. Traitement par $\text{H}^2\text{SO}^4$ et oxydation de la leuco formée, par $\text{PbO}^2$ .  Nitration du tétraméthyl-diamido diphenylméthane: réduction, diazotation, transformation en dérivé oxhydrilé et oxydation par $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ .	 $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}^2\text{ClO}$
294	b <b>Pyronine B.</b>	Dérivé éthylique plus bleu.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>CARO et KERN, BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 29060, 11 mars 1884. <i>Monit. scient.</i> (1884), 847. " " (1886), 1239.</p> <p>C. GROEBE. <i>Monit. scient.</i> (1887), 600.</p> <p>A. FERR. J. R. GEIGY, BADISCHE. <i>D. R. P.</i>, 53614, 8 août 1889.</p> <p>F. F. BAYER. <i>D. R. P.</i>, 77329, 1<sup>er</sup> dé- cembre 1892. <i>Monit. scient.</i> (1895), 9.</p> <p>ROSENSTIEHL. <i>Bull. soc. chim., Paris</i> (1894), 403.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune d'or, odeur spéciale. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune d'or, cristallise facilement. <b>Alc.</b> : Solution jaune d'or. <b>HCl</b> : Fonce la nuance; à l'ébullition, décoloration. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution incolore, dégagement HCl, par dilution solution jaune. <b>Alc. caust.</b> : Précipité blanc, soluble dans l'éther. En chauffant la solution aqueuse avec de la poudre de zinc et NH<sup>3</sup> et acidulant fortement à l'acide acétique, coloration bleu pur. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton mordancé au tannin et à l'émétique en un beau jaune. S'emploie en impression, pour le remontage des benzos et la coloration de la pâte à papier. <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux alcalis et au lavage. Très sensible aux acides forts. Peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> chaud, par NH<sup>3</sup> décoloration, base soluble dans l'éther. HCl au 1/10 bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>BADISCHE <i>D. R. P.</i>, 67478, 10 mai 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 74. <i>Brev. franç.</i>, N<sup>o</sup> 222275 (1892).</p>	<p>Mêmes réactions que la marque O, sauf la réduction au zinc et le traitement à l'acide acétique qui engendre une matière colorante violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne un jaune à nuance plus verdâtre que la marque O. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>LÉONHARDT et C<sup>e</sup> <i>D. R. P.</i>, 59003, 2 dé- cembre 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890, 751).</p> <p>GERBER et C<sup>e</sup> <i>D. P. A.</i>, 5605, 6 sep- tembre 1889.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre verte à éclat métallique. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge cerise avec fluorescence jaune. <b>HCl</b> : Solution rouge ponceau. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, ponceau puis cerise. <b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge brun, soluble dans l'éther en jaune, fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en bain acide en rose et cerise, dichroïsme jaune. Employé en impression sur coton associé au tannin. <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux acides et relativement solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'acide acétique bouillant. Solution agitée avec chloroforme donne solution cerise, dichroïsme jaune intense; avec éther et NH<sup>3</sup> solution jaune, dichroïsme vert.</p>

Parmi les couleurs dérivées du diphénylméthane il faut encore citer les couleurs suivantes qui n'ont que peu d'applications ou ne sont pas dans le commerce.

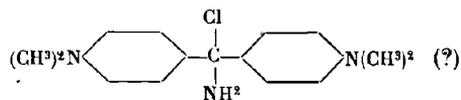
- 295 **Hydroléine** : Chlorozincate du bleu d'Hydrol.—R. EHRHARDT : *D.P.A.* 5874, 27 mars 1890. *Monit. Scient.* (1891), 445.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_4 - \text{N} = (\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl}^2, \text{Zn Cl}^2 \\ \text{C}^6\text{H}_4 - \text{N} = (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right. ?$
- 296 **Arnicamine** : Phénylauramine ?  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_4 - \text{N} = (\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH} - \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \\ \text{C}^6\text{H}_4 - \text{N} = (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right. ?$
- 297 **Rouge d'acridine 3 B** : Chlorhydrine du diéthylidiamidodiphénylcarbinoloxyde. — LÉONHARDT : *D.R.P.* 59003, 2 décembre 1889. — *Monit. Scient.* (1890), 751.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{CH} - \text{Cl} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{C}^2\text{H}_5 \end{array} \right. ?$
- 298 **Orangé de Pyronine** : Chlorhydrine du diamidoditolylcarbinoloxyde. — LÉONHARDT : *D.R.P.* 75373, 17 juin 1893. *Monit. Scient.* (1894), 150.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_2 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{cases} \\ \text{CH} - \text{Cl} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{C}^6\text{H}_2 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{array} \right. ?$

## DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE

### TYPE DE PRÉPARATION

#### Amido tétraméthylparadiamidodiphénylméthane (Chlorhydrine)

##### *Auramine O*



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 291.

**Préparation.** — On prépare ce corps en chauffant la *tétraméthylidiamidobenzophénone* avec le *chlorhydrate d'ammoniaque* et le *chlorure de zinc*. En remplaçant le chlorhydrate d'ammoniaque par les différentes amines on obtient les diverses auramines correspondantes.

*1° Préparation de la Tétraméthylamidobenzophénone.*

On l'obtient par l'action du *phosgène* sur la *diméthylaniline*.

On emploie les réactifs suivants :

*50 gr. Diméthylaniline*

*55 gr. Solution à 20 % de phosgène dans le toluène*

Le phosgène en solution dans le toluène sera mis dans un petit ballon de 250<sup>cc</sup>, placé dans un bain-marie et muni d'un tube en S ainsi que d'un tube abducteur se rendant dans un ballon de 100<sup>cc</sup> qui contiendra la diméthylaniline et sera chauffé au bain de valvoline. Ce ballon et son contenu ayant été préalablement tarés, on chauffera peu à peu le bain-marie renfermant le ballon producteur de phosgène, de façon à dégager le gaz dans le ballon renfermant la diméthylaniline qu'on maintiendra à la température de 120°.

Le phosgène dégagé sera absorbé au fur et à mesure par la diméthylaniline. De temps en temps, on pèsera le ballon qui la renferme et lorsque son poids aura augmenté de 10 gr., on arrêtera le chauffage du bain-marie et on retirera le ballon du bain d'huile.

Le produit de la réaction se présente à froid sous la forme d'un brai cristallin coloré en bleu, constitué par un mélange de 2 molécules de chlorhydrate de diméthylaniline et 1 molécule de benzophénone.

Cette dernière est soluble dans le chlorhydrate de diméthylaniline et forme avec celui-ci une masse pâteuse à froid, entièrement soluble dans l'eau.

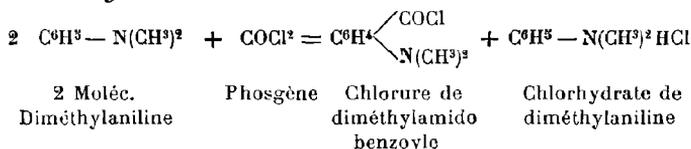
Pour séparer la benzophénone de ce mélange, on met en liberté la diméthylaniline par un excès de soude, et on l'élimine ensuite par un courant de vapeur d'eau, en employant l'appareil habituel.

On recueille ainsi 2 molécules de diméthylaniline sur 4 employées. Le résidu est constitué par de la benzophénone brute, blanc jaunâtre, qui reste en suspension dans le liquide alcalin.

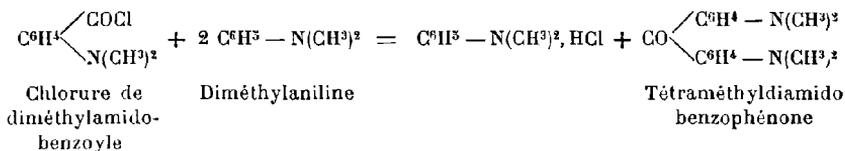
*Purification.* — On la recueille sur filtre, on la lave à l'alcool froid, puis on la purifie par redissolution dans l'acide chlorhydrique étendu et une nouvelle précipitation par la soude.

On termine par une cristallisation dans l'alcool.

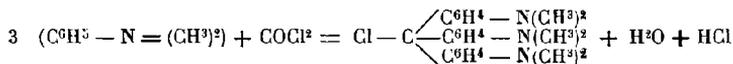
**Théorie de la réaction.** — Une molécule de phosgène réagissant sur deux molécules de diméthylaniline donne d'abord *le chlorure de diméthylamidobenzoyle* :



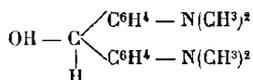
En élevant la température, deux autres molécules de diméthylaniline réagissent sur le chlorure d'acide et donnent la *tétraméthylidiamidobenzophénone*



Dans cette réaction, il se forme une petite quantité de *violet de méthyle* ou *hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol*, d'après l'équation :



**NOTA.** — Il est indispensable d'utiliser dans cette préparation un phosgène très pur ne renfermant pas de corps réducteurs, sans quoi la tétraméthylidamidobenzophénone se transforme au fur et à mesure en *tétraméthylidamidobenzhydrol* :



produit bleu, très soluble dans l'eau. Si donc on s'aperçoit dans la préparation, de la production de ce corps, il faudra rejeter le phosgène employé.

Au lieu d'utiliser le phosgène en solution dans le toluène, on peut préparer ce gaz au moment de s'en servir et l'envoyer ensuite dans la diméthylaniline à condenser. Pour cela on remplit deux flacons de dix litres environ, l'un d'oxyde de carbone, l'autre de chlore purs et secs et on les fait communiquer ensemble en plaçant le flacon de chlore au-dessus du flacon d'oxyde de carbone. Les deux récipients étant exposés à la lumière solaire, la combinaison des deux gaz se produit au fur et à mesure que la diffusion s'opère et la coloration jaune verdâtre du chlore disparaît peu à peu. Quand elle a complètement disparu la réaction est terminée et on envoie le phosgène par aspiration, au moyen d'une trompe, dans la diméthylaniline à condenser.

**Propriétés de la tétraméthylidamidobenzophénone.** — Feuilletts blanc jaunâtre, fondant à 174°; facilement solubles dans l'alcool et l'éther.

*Transformation de la Tétraméthylamidobenzophénone  
en Auramine*

On emploie les réactifs suivants :

10 gr. *Tétraméthylamidobenzophénone*  
10 gr. *Chlorhydrate d'ammoniaque*  
10 gr. *Chlorure de zinc*, récemment fondu et pilé  
dans un mortier chaud.

On placera le mélange dans une capsule de porcelaine de 200 cc. environ, qu'on chauffera au bain d'huile vers 150°-160°.

A 100°, la masse fondra et prendra une teinte brune, puis la couleur du mélange se foncera de plus en plus à mesure que la température s'élèvera.

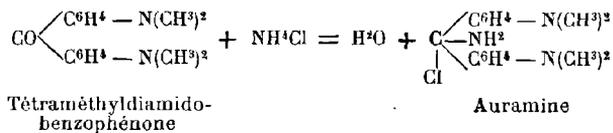
*La réaction sera terminée* lorsque, en prélevant un échantillon de la masse, il sera à peu près entièrement soluble dans l'eau chaude. Ce résultat sera atteint après une heure et demie de chauffage environ.

La masse refroidie est solide : on la pulvérise finement, puis on l'épuise à l'eau chaude (température 90°-95°). On filtre la solution jaune ainsi obtenue, et on laisse cristalliser l'auramine par refroidissement.

Il se précipite des flocons jaunes de chlorhydrate d'auramine, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtiendra des cristaux lamellaires jaune d'or, qu'on essorera à la trompe, séchera sur brique puis à l'étuve vers 40°-50°.

*Nota.* — Il faut éviter, dans la condensation, de dépasser la température indiquée, car l'auramine se décomposerait. En outre, il ne faut pas atteindre l'ébullition dans les traitements par l'eau, sans quoi on régénérerait de la tétraméthylamidobenzophénone.

*Equation de la réaction :*



**Propriétés de l'auramine.** — Poudre jaune soufre ou cristaux lamellaires jaune d'or; difficilement soluble dans l'eau froide : solution jaune clair, facilement soluble vers 70°-80°.

Pour les caractères : *Voyez Tableaux* : N° 291.

## b). — DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

Le triphénylméthane et ses analogues peuvent être considérés comme le point de départ d'une série de matières colorantes dont un grand nombre ont acquis un intérêt technique considérable et auxquelles se rattachent les premiers colorants artificiels dérivés de l'aniline. De là, le nom de *couleurs d'aniline* donné primitivement à cette classe de couleurs et sous lequel le public confond encore bien à tort l'ensemble des couleurs artificielles.

**Historique.** — Voir considérations générales : *Historique*.

Les premières études sur la constitution de la *fuchsine*, le premier colorant de ce groupe, datent de 1862. Hofmann, dans son rapport sur l'exposition universelle de Londres, démontra que la fuchsine était le sel d'une base incolore : la *Rosaniline* à laquelle il attribua la formule brute  $C^{20}H^{19}N^3, H^2O$ . Il est démontré aujourd'hui que la rosaniline renferme de l'oxygène et que sa formule doit s'écrire  $C^{20}H^{21}N^3O$ .

**Détermination de la constitution de la Rosaniline.** — Hofmann considérait la rosaniline comme une triamine secondaire, il la transforma par réduction en une base incolore donnant des sels incolores, la *Leucaniline*.

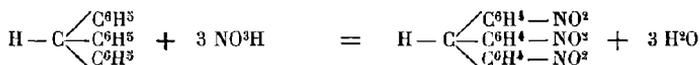


*Formation du triphénylméthane avec la leucaniline.* — C'est à MM. E. et O. Fischer (1) que revient l'honneur d'avoir expliqué la structure moléculaire et la formation de la rosaniline. Ces savants, en diazotant la leucaniline et la traitant par l'alcool bouillant obtinrent un carbure  $C^{20}H^{18}$ .

L'homologue inférieur de la rosaniline, la *Pararosaniline* de Rosenshtiel,  $C^{19}H^{19}N^3O$ , soumise au même traitement, leur donna un carbure  $C^{19}H^{16}$  qui fut identifié avec le *Triphénylméthane* qui avait été obtenu par le procédé Friedel et Crafts, en condensant la benzine et le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium.

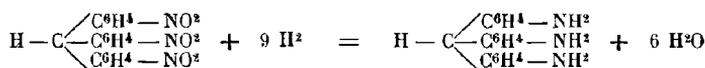
(1) *Ann. t.* 196, p. 285 (1878).

*Synthèse de la pararosanine à partir du triphénylméthane.* — La marche synthétique se trouvait ainsi tout indiquée. MM. E. et O. Fischer traitèrent le triphénylméthane par l'acide nitrique fumant, le dérivé trinitré obtenu, réduit, donna la *Leucaniline* qui oxydée par le chloranile donna la *Pararosanine*.



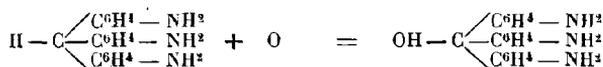
Triphényl-  
méthane

Trinitrotriphényl-  
méthane



Trinitrotriphényl-  
méthane

Paraleucaniline



Paraleucaniline

Pararosanine

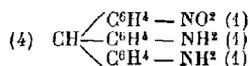
Ces savants arrivèrent également au même résultat en introduisant l'oxygène au début. Ainsi, en oxydant le triphénylméthane nitré par l'acide chromique en solution acétique, ils obtinrent le *trinitro-triphénylcarbinol* qui par réduction ménagée donna la pararosanine.

*Fixation de la position des amidogènes.* — Restait à fixer la position des groupes NH<sup>2</sup> dans les noyaux benzéniques.

La Pararosanine se formant par oxydation d'un mélange d'aniline et de paratoluidine, et le carbone méthanique étant fourni par le groupe CH<sup>3</sup> de la paratoluidine, il était évident qu'un des groupes NH<sup>2</sup> devait se trouver en para par rapport au carbone central. Cette hypothèse était corroborée par le fait que la *Paranitrobenzaldehyde* :



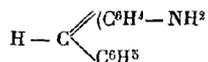
condensée avec l'aniline donnait du *Paranitrodiamidotriphénylméthane* :



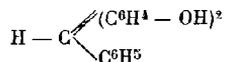
qui par réduction donnait la leucaniline



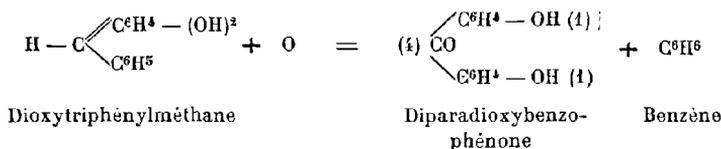
D'autre part, le *diamido triphénylméthane* :



(produit de réaction de la benzaldéhyde sur l'aniline) transformé en dérivé tétraoïque par l'acide nitreux et décomposé par l'eau bouillante donne naissance à un nouveau corps, le *dioxytriphénylméthane* :



qui fondu avec de la potasse caustique donne par oxydation de la *dipara dioxybenzophénone* :

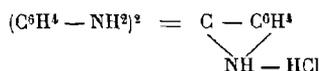


On voit donc que les deux groupes OH qui ont remplacé les deux NH<sup>2</sup> sont en para. La *Pararosanine* est donc le *triparamidotriphénylcarbinol*, et son homologue supérieur la *Rosaniline ordinaire* en C<sup>20</sup> le *triparaamidodiphényltolylcarbinol*.

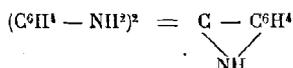


**Constitution des sels de Rosaniline.** — Si l'on est d'accord sur la formule du composé non coloré, la Rosaniline, il n'en est pas de même pour la constitution de ses sels qui se forment par fixation d'un halogène comme Cl, Br, I ou d'un résidu d'acide comme : SO<sup>4</sup>H, O — NO<sup>2</sup>, etc., avec élimination d'eau, en donnant naissance à la matière colorante.

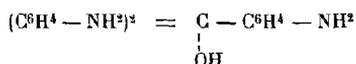
*Hypothèse de E. et O. Fischer.* — On se trouve en présence de deux théories, la plus ancienne est due à E. et O. Fischer (1) qui admettent que la salification se fait avec anhydrisation et représentent la formule de la fuchsine (chlorhydrate de Rosaniline) par :



Ce serait la double liaison d'un des atomes d'azote avec deux atomes de carbone différents qui serait la cause de la coloration du sel. La fuchsine est ainsi considérée comme dérivant d'une rosaniline anhydre hypothétique :



Ce corps n'existerait qu'à l'état de sel, à l'état libre il fixerait H<sup>2</sup>O en se transformant en base carbinolique incolore.



*Hypothèse de Nietzki.* — Nietzki (2), afin de faire ressortir les analogies que présentent les couleurs du triphénylméthane avec celles dérivées de la *quinone imide*, adopte la formule quinonique comportant un noyau benzénique octovalent et attribue au chromophore du triphénylméthane le schéma suivant :

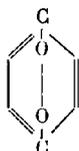


dans lequel R peut être ou un groupe imidé ou un atome d'oxygène. Cette formule ne diffère, du reste, que peu de celle de Fischer, car la

(1) *Ber.* 12 (1879), 2351.

(2) *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 108 (Julius Springer, Berlin, 1894)

liaison qui relie le carbone à l'azote dans cette dernière correspond à celle qui relie les oxygènes dans l'ancienne formule attribuée aux quinones.



Ancienne formule  
de la quinone



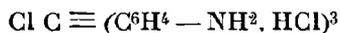
Nouvelle formule  
de la quinone

*Hypothèse de Rosenstiehl.* — Rosenstiehl (1) envisage d'une façon toute différente la *fuchsine*. Il suppose l'atome de Cl lié au carbone méthanique, les trois groupes  $\text{NH}^2$  restant intacts, la fuchsine devenant ainsi l'éther chlorhydrique du *carbinol triphénylamidé*.



**Arguments en faveur de la formule de Rosenstiehl :** 1° *Fixation de trois molécules d'hydracide sur la fuchsine.* — A l'appui de sa manière de voir, Rosenstiehl (2) a récemment démontré que la fuchsine et plusieurs autres couleurs du triphénylméthane étaient capables de fixer encore trois molécules d'hydracide  $\text{HCl}$  ou  $\text{HBr}$ , correspondant à la salification des trois groupes amidés, ce qui, suivant lui, n'aurait pu avoir lieu en admettant la présence du groupe imidé  $\text{NH}$ .

La fuchsine donne, par exemple, un trichlorhydrate de forme



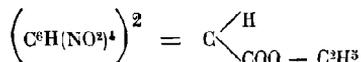
Dans le cas d'un oxacide on obtiendrait un éther, et le nitrate de rosaniline s'écrirait :



1) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1880), t. 33, 342 et 426.

2) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1893), t. 12, 117.

2° *Sels colorés obtenus avec une base ou un acide incolore.* — M. V. de Richter (1) arriva, à la suite d'un travail sur l'éther diphenylacétique tétranitré :



aux mêmes conclusions.

Ce corps incolore fonctionne comme un acide, et ses sels alcalins possèdent une belle coloration bleue. Cette circonstance le fit penser à la *leucaniline* qui présente avec ce corps de grandes analogies de constitution. Si dans le premier, dont les fonctions sont acides, l'introduction d'un élément basique provoque la coloration, dans le second dont les fonctions sont basiques la coloration pouvait être due à l'introduction d'un élément acide.

**Arguments contre la formule de Rosenstiehl.** 1° *Fixation d'hydracides sans présence de groupes amidogènes.* — On peut objecter aux conclusions de Rosenstiehl que le fait de donner trois sels correspondant aux trois atomes d'azote de la fuchsine n'est pas une preuve irrévocable de l'absence du groupe imidé. En effet, les imidoéthers dans lesquels un atome d'azote est semblablement constitué, peuvent additionner deux molécules d'hydracide (Miolati et Tortelli) (2).

D'autre part, certains corps sans être des amines peuvent en outre fixer de l'acide chlorhydrique d'une façon analogue. Tels sont par exemple : les *quinones*, la *brésiléine* et l'*hématéine* ; toutefois, pour ces deux derniers corps, l'on n'est pas encore absolument fixé sur la présence ou l'absence de l'azote dans leur composition.

2° *Variations de la conductibilité électrique des solutions de fuchsine.* — Les expériences de Miolati (3) relatives aux variations de la conductibilité électrique des solutions de fuchsine avec la dilution, plaideraient en faveur de la formule (fuchsine sel) de Fischer, car elles sont tout à fait analogues à celles que présentent les solutions de *chlorhydrate de Bleu méthylène*, de *Phénosafranine*, etc. Par contre, les expériences ébullioscopiques de Haller et Muller (4) sont en faveur de la formule de Rosenstiehl.

(1) *Ber.* (1888), 21, 2475.

(2) *Ber.* (1895), 28, 1702.

(3) *Ber.* (1893), 26, 1788.

(4) *Comptes rendus.* 120, 410.

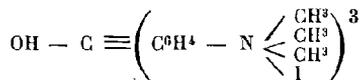
**Basicité énergique de la Rosaniline.** — Les expériences de Prudhomme (1), relatives aux changements de coloration provoqués à chaud et à froid par les alcalis sur les couleurs de rosaniline, mettent en relief un fait qui avait été déjà reconnu par Hofmann et généralisé par Rosenstiehl, c'est-à-dire que la rosaniline et ses dérivés sulfoniques se comportent comme des bases énergiques dans lesquelles le groupe carbinolique fait l'office d'une base puissante.

La rosaniline déplace l'ammoniaque par ébullition avec les sels ammoniacaux et décompose les sels de magnésium, plomb, mercure, zinc, comme le ferait une base minérale. Nous pouvons ajouter que la base du *vert malachite* se comporte de même, et se transforme en vert par ébullition avec de l'oxalate d'ammoniaque.

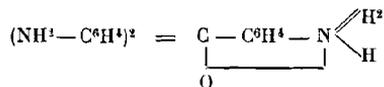
**Combinaison de la rosaniline avec l'ammoniaque.** — La rosaniline se combine d'autre part avec deux molécules d'ammoniaque, composé que l'on peut comparer aux combinaisons moléculaires de certains chlorures, le chlorure de zinc par exemple, avec l'ammoniaque (Prudhomme et Rabaut) (2).

**Présence de trois groupes amidogènes.** — Un travail très intéressant de Rosenstiehl (3) sur les ammoniums des fuchsines et de leurs carbinols, semble démontrer la présence, dans la rosaniline, de trois groupes  $\text{NH}^2$  faisant fonction d'amine primaire

Cet auteur a pu, en effet, isoler le triammonium quaternaire du triphénylcarbinol.



**Hypothèse de H. Weil.** — Dans un récent travail, Hugo Weil (4) propose d'attribuer à la rosaniline la formule :



dans laquelle l'oxygène anhydridique se comporterait comme l'oxygène

de l'oxyde d'éthylène  $\begin{array}{l} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \rangle \text{O}$ . On sait en effet que ce corps se combine

1) *Bull. Soc. chim.*, Paris, (1894), 1189.  
 » (1895), 218.

(2) *Bull. Soc. chim.*, (1893), t. 9, 710.

(3) » (1895), t. 13, 546.

(4) *Ber.* (1895), 28, 205.

à l'acide chlorhydrique pour donner la monochlorhydrine du glycol et qu'il s'unit directement à l'ammoniaque. Cette comparaison nous paraît assez mal choisie. La formation de fuchsine à partir de la rosaniline se faisant avec perte d'eau et l'action de HCl sur l'oxyde d'éthylène étant au contraire un phénomène d'hydratation.

**Conclusions.** — Comme on le voit par ce court exposé de la question, la formule de la fuchsine et de ses analogues n'est pas définitivement tranchée et la discussion n'est pas close.

Dans cette étude, ces réserves faites, nous adopterons la formule de Rosenstiehl qui, à notre avis, explique le mieux les diverses propriétés chimiques des colorants du triphénylméthane.

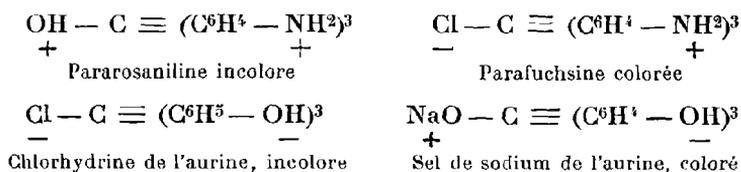
Hofmann, en 1885, s'était, du reste, déjà rallié à cette formule et l'avait adoptée pour la représentation du violet hexaméthylé.

**Conditions nécessaires pour qu'un dérivé du triphénylméthane soit un colorant.** — Examinons quelles sont les conditions nécessaires pour qu'un dérivé du triphénylméthane soit un colorant.

Suivant Rosenstiehl (1) c'est la présence simultanée dans la molécule de fuchsine des groupes NH<sup>2</sup> et de l'atome Cl qui apparaît comme condition essentielle de la coloration. En un mot, *il y a toujours opposition de fonction entre les radicaux placés en para dans les groupes phénylés et le radical qui remplace la quatrième valence du carbone méthanique.*

Si, par exemple, dans la *leucaniline* incolore, l'atome d'hydrogène soudé au carbone méthanique est remplacé par un radical *électropositif* OH, CN, le corps en résultant reste *incolore*. Quand la substitution a lieu par un radical *électronégatif* le corps est *matière colorante*.

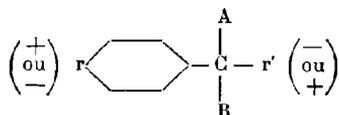
Exemples :



D'autre part, l'on sait que les dérivés du triphénylméthane, pour devenir colorants, doivent renfermer au moins un groupe salifiable en para par rapport au carbone central.

1) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1894), 213.

Rosenstiehl résume ainsi ces conditions : *Il faut que dans le méthane phénylé l'un au moins des C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> soit substitué en para, par NH<sup>2</sup>, OH ou NO<sup>2</sup>, par rapport au carbone méthanique, qui lui-même doit être uni à un radical de fonction chimique opposée, conditions qu'il traduit par le schéma suivant :*



dans lequel A et B peuvent être du phényle substitué en para ou non, sulfoconjugué ou non, mais ou r et r' représentent des radicaux à fonctions opposées.

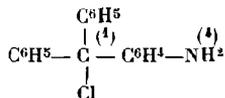
Cette formule explique que dans les dérivés amidés de cette classe, tout ce qui tend à diminuer l'écart entre les fonctions NH<sup>2</sup> et Cl agit en diminuant les propriétés colorantes, c'est ainsi qu'un excès d'acide en neutralisant le caractère basique de NH<sup>2</sup> change et affaiblit la coloration, il en est de même d'un excès de base qui décolore la matière qu'elle soit sulfonée ou non.

**Influence de la substitution des groupes NH<sup>2</sup>.** — Etudions maintenant l'influence de la substitution des groupes NH<sup>2</sup> dans les groupes phényles du triphénylcarbinol.

Nous avons vu que pour être matière colorante il fallait qu'il y ait au moins une substitution amidée en para par rapport au carbone central.

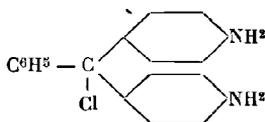
**1° Colorants monoparamidés.** — Les couleurs *monoparamidées* sont des orangés montant sur coton engallé mais possédant peu ou pas d'affinité pour la laine et la soie.

Exemple :



Monoparamidotriphénylcarbinol (chlorhydrine)

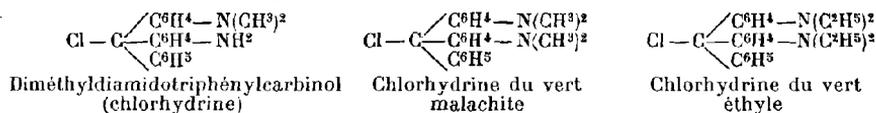
**2° Colorants diparamidés.** — Les dérivés *diparamidés* sont des colorants violet rouge, teignant bien les fibres animales. Exemple :



Diparamido triphénylcarbinol (chlorhydrine)

*Acétylation d'un groupe NH<sup>2</sup>.* — Si l'on détruit la basicité d'un des NH<sup>2</sup> par l'acétylation, la couleur résultante devient orangée et possède les propriétés des couleurs monoparamidées. Par saponification, elle régénère la couleur primitive.

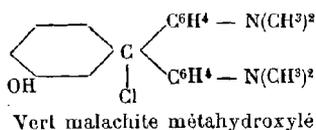
*Alcoylation des groupes NH<sup>2</sup>.* — L'alcoylation d'au moins un des groupes NH<sup>2</sup> transforme les colorants de cette série en *verts*. Tel est le cas du *diméthylidiamidotriphénylcarbinol* (Nœlting) (1), du *Vert Malachite*, dérivé tétraméthylé et du *vert Ethyle*, dérivé tétréthylé.



*Introduction de groupes divers dans le noyau phénylique.* — L'introduction de groupements quelconques dans le noyau phénylique non amidé des colorants verts ci-dessus provoque également des changements de coloration.

Les groupes OH, Cl et NH<sup>2</sup> substitués en méta poussent la nuance vers e bleu ; il en est de même de la substitution en ortho par les groupes NO<sup>2</sup> et NH<sup>2</sup>.

Exemple :



*Sulfonation.* — La sulfonation ne semble pas exercer une grande influence sur les nuances.

Lorsque la substitution a lieu en para par rapport aux groupes OH ou NH<sup>2</sup> étherifiés ou non, la couleur passe du vert au violet.

**3° Colorants triparamidés.** — Les colorants triparamidés sont des rouges plus ou moins violacés, dont les nuances tirent d'autant plus vers le violet que le poids moléculaire augmente. *Le triparaamido-triorthotolylcarbinol* (Fuchsine MLB), par exemple, est plus bleu que la *fuchsine ordinaire* et celle-ci plus bleue que son homologue inférieur la *Pararosaniline*.

*Alcoylation des groupes amidés.* — L'alcoylation des groupes amidés pousse également les nuances vers le bleu, ce caractère est plus accentué que le précédent. La *Rosaniline di* ou *triméthylée* dans les amidogènes, par exemple, est plus bleue que la *Fuchsine MLB*, citée plus haut qui est *triméthylée* dans le noyau.

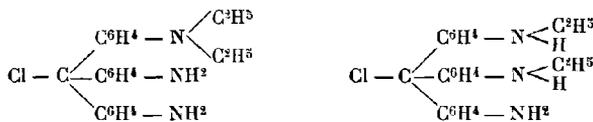
(1) NŒLTING, *Bull. Soc. chim.*, Paris (1891). 387.

Prudhomme' (1), qui a récemment réalisé la synthèse des divers isomères alkylés de la fuchsine, formule les conclusions suivantes :

*Influence du poids moléculaire des substituants et de leur nombre.* — La nuance d'une fuchsine passe au violet d'autant plus bleuâtre que le nombre et le poids des radicaux alcooliques substitués sont plus élevés. Cette règle n'est cependant pas absolument générale. La *dibenzylaniline* pousse moins les nuances de la pararosaniline vers le bleu que l'*éthylbenzylaniline*, et l'effet d'une benzylation serait à peu près analogue à celui d'une méthylation. On sait cependant que l'influence des substitutions du groupe  $C^6H^5$  dans les amidogènes de la fuchsine pousse énergiquement les nuances vers le bleu. La *rosaniline triphénylée* est un bleu.

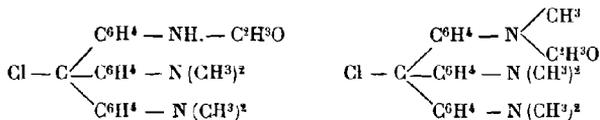
Cette différence d'action doit provenir de ce que, pour les dérivés phénylés, la liaison du phényle se fait directement avec l'azote, tandis que dans les dérivés benzylés elle se fait par l'intermédiaire de  $CH^2$  (Prudhomme) (2).

*Influence de la position des groupes alkylés.* — La position des groupes alkylés a également une influence, suivant qu'ils se soudent au même  $NH^2$  ou à deux  $NH^2$  différents. C'est ainsi que la *diéthylpararosaniline*, éthylée deux fois dans le même amidogène, est plus bleue que son isomère dans lequel les deux  $C^2H^5$  sont fixés sur deux  $NH^2$  différents.



Diéthylpararosaniline

*Acétylation.* — Si dans un dérivé triparamidé on neutralise la basicité d'un des groupes amidogènes par l'acétylation, le colorant obtenu se comporte comme si le troisième groupe  $C^6H^5$  n'était pas substitué du tout, ainsi les deux colorants suivants sont des verts :



Tétraméthyltriparaamido-  
acétyltriphénylcarbinol  
(chlorhydrine)

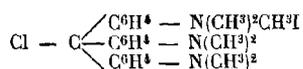
Pentaméthyltriparaamido-  
acétyltriphénylcarbinol  
(chlorhydrine)

(1) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1896), 142.

(2) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1896), 720.

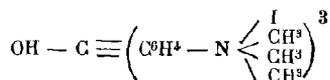
*Formation des ammoniums quaternaires.* — L'action de l'iodeure de méthyle sur les dérivés méthylés des fuchsines agit d'une façon analogue.

Le colorant tétraméthyl ammonié :



est un vert.

L'action complète des iodures alcooliques sur les carbinols triamidés conduit à la formation de triammoniums incolores de la forme :



dans lesquels OH n'est plus substituable par Cl ou un radical d'acide. (Rosenstiehl) (1).

### Modes de formation et préparation des dérivés de la Rosaniline.

Le triphénylméthane, pas plus que le diphénylméthane, ne sert de base à la préparation des couleurs de ce groupe. On a recours à deux méthodes générales.

La plus ancienne dont le mécanisme n'a été élucidé que ces dernières années est la *méthode par oxydation*, qui consiste à emprunter le carbone méthanique à une amine méthylée.

La deuxième, dite *méthode des condensations*, consiste à employer des corps appartenant généralement à la série grasse et servant à grouper des noyaux aromatiques aminés autour du carbone méthanique.

Nœlting a publié sur les conditions de formation des fuchsines un remarquable travail (2) auquel nous ferons de nombreux emprunts.

**1° Méthode par oxydation.** — Les agents d'oxydation préconisés pour la transformation des amines aromatiques en fuchsine sont très nombreux : les seuls qui soient encore employés sont l'*acide arsénique*, le *chlorure ferrique* et la *nitrobenzine*.

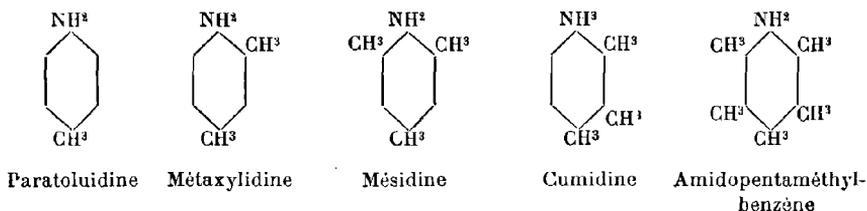
(1) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1895), t. 13, 546.

(2) *Conférence Soc. chim.*, Paris, 28 décembre 1891.

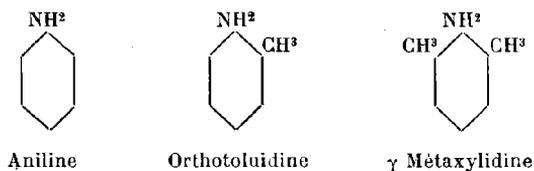
On partage les homologues de l'aniline, d'après leur manière de se comporter vis-à-vis des oxydants et en particulier de l'acide arsénique, en trois catégories :

1<sup>o</sup> Bases qui traitées seules par l'acide arsénique ne fournissent pas de fuchsine, mais en donnent par oxydation en présence d'aniline.

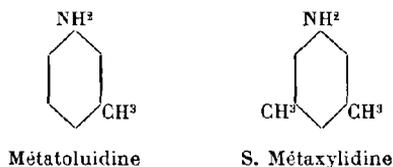
Tels sont :



2<sup>o</sup> Bases qui oxydées seules ne donnent pas de fuchsine mais qui en donnent lorsqu'on les oxyde en présence des bases de la première catégorie.



3<sup>o</sup> Bases qui oxydées seules ou en présence des bases des première et seconde catégories ne donnent pas de fuchsine.



On remarque que dans les bases de la première catégorie, un groupe CH<sup>3</sup> se trouve placé en *para* vis-à-vis de NH<sup>2</sup>, tandis que dans les bases de la seconde et de la troisième la position *para* est libre.

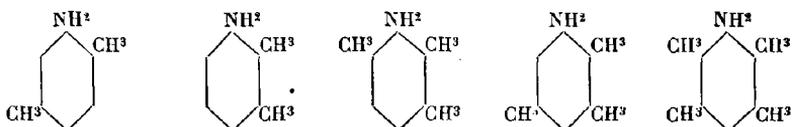
Dans les bases de la seconde catégorie les groupes CH<sup>3</sup> sont en *ortho* vis-à-vis de NH<sup>2</sup>. Dans la troisième catégorie ils sont en *méta* par rapport à NH<sup>2</sup>.

Nous savons, d'après Fischer, que la fuchsine possède tous les groupes  $\text{NH}^2$  en *para* vis-à-vis du carbone fondamental, on s'explique donc facilement que les bases de la première catégorie oxydées seules ne donnent pas de rosanilines, mais en donnent avec l'aniline.

Dans la deuxième catégorie, la position *para* est libre, et une ou deux positions ortho sont occupées. Oxydées avec les bases de la première catégorie, elles donnent des fuchsines en quantité abondante, mais n'en fournissent pas oxydées seules, ce qui s'explique aisément si l'on considère qu'elles ne renferment pas de  $\text{CH}^3$  en *para*, susceptible de fournir le carbone fondamental. Il en est de même des bases de la troisième catégorie.

Noelting a montré, en outre, que les amines dans lesquelles la position ortho et méta est occupée appartiennent à la troisième catégorie.

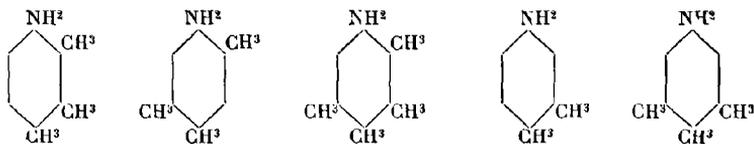
Exemples :



La présence d'un groupe méthyle en méta vis-à-vis de  $\text{NH}^2$  rend donc une amine dont la position *para* est libre impropre à la formation des fuchsines par oxydation simultanée avec une amine paraméthylée.

D'autre part, une amine paraméthylée est toujours propre à la formation de fuchsines, si les positions méta sont occupées par des méthyles ou non.

Exemples :



Ces faits étant connus on a pu déterminer le nombre des rosanilines possibles, on en a trouvé cinquante-deux.

**Oxydation des amines méthylées : Diméthylaniline.** — Un certain nombre d'amines méthylées dans l'amidogène sont capables par oxydation avec des agents convenables, de se transformer en rosanilines méthylées (violets).

Cette réaction fut signalée en 1861 par Ch. Lauth (1). Elle fut réalisée industriellement par Bardy, Poirrier et Chappat en 1866 (2).

Actuellement dans l'industrie on emploie deux procédés : le *procédé aux sels de cuivre* et le *procédé au phénol* qui a presque partout remplacé le premier.

*Procédé aux sels de cuivre.* — Dans ce premier procédé, on chauffe la *diméthylaniline* avec du sable ou du sel marin en présence de *chlorure cuivrique*, d'*acide acétique* et quelquefois de *chlorate de potasse*, on chauffe à 60° pendant un temps pouvant aller jusqu'à quarante-huit heures.

Durand et Girard ont préconisé l'emploi du chlorate.

Bindschedler et Busch, celui de l'acide acétique.

*Procédé au phénol.* — Dans le procédé au phénol, on chauffe pendant une dizaine d'heures la *diméthylaniline* avec du *sel marin*, du *sulfate de cuivre* et du *phénol*; on peut remplacer le phénol par le *crésol*. Ces corps semblent agir comme simples dissolvants (3).

*Oxydation des homologues supérieurs de la diméthylaniline.* — Nœlting, Monnet et Reverdin (4) ont étudié l'action des homologues supérieurs de la diméthylaniline sur la formation du violet.

*La monométhylaniline* donne un *violet rouge*.

*La diméthylaniline pure* fournit les meilleurs résultats.

*La diméthylorthotoluidine* donne aussi un *beau violet*.

*La diméthylparatoluidine* donne une *coloration brune*.

*La diméthylmétatoluidine* ne donne rien.

E. et O. Fischer expliquent ces faits par l'hypothèse suivante :

Lors de l'oxydation de la diméthylaniline par le chlorure cuivrique, un groupe  $\text{CH}^3$  de l'amidogène diméthylé est éliminé et oxydé à l'état d'aldéhyde ou d'acide formique qui se condense avec le mélange de diméthyle et de monométhylaniline à l'état de *pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol*.

*Amines pouvant fournir du violet.* — Nœlting a montré que tous les dérivés de l'aniline contenant dans l'amide un groupe  $\text{CH}^3$ , peuvent

(1) CH. LAUTH. — *Monit. scient.* (1861), 336.

(2) *Pat angl.* n° 397, 27 mars 1866.

(3) Voir fabrication du Violet de méthyle, O. MULHAUSER. — *Monit. scient.* (1887), p. 907 et 2<sup>e</sup> supplément de WURTZ, p. 1341.

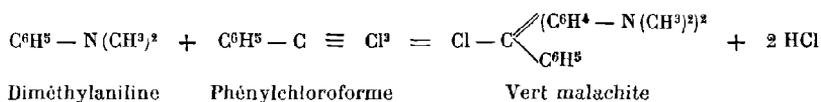
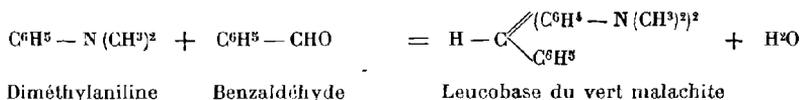
(4) *Bull. Soc. chim., Paris* (1878), t. 31, p. 116.

fournir du violet. C'est ce qui arrive avec les bases de la première catégorie; toutefois, avec la *monométhylaniline* et la *méthylbenzylaniline*, le rendement est mauvais; dans ce dernier cas, il se forme de la benzaldéhyde et le violet est identique à celui que donne la *monométhylaniline*.

Toutes les amines renfermant dans l'amidogène des groupes C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, C<sup>3</sup>H<sup>7</sup> ne pouvant pas donner de formaldéhyde devant fournir le carbone méthanique, ne donnent pas de violet: c'est le cas de la *diéthylaniline*. Enfin, les bases de la deuxième catégorie ne peuvent pas, oxydées seules, engendrer de violet.

2° **Méthodes par condensation.** — De la connaissance de la constitution de la fuchsine et des violets sont nés les procédés synthétiques qui prennent de jour en jour une plus grande importance technique.

*Condensation avec la benzaldéhyde.* — L'idée d'emprunter le carbone méthanique à un corps autre que l'amine elle-même est due à O. Fischer (1) et Dœbner (2) qui préparèrent la leucobase du vert malachite par condensation de la *diméthylaniline* avec la *benzaldéhyde* ou le *phénylchloroforme* en présence du chlorure de zinc ou de l'acide chlorhydrique:



Dœbner fut le premier à reconnaître la véritable constitution du vert malachite.

*Condensation avec l'oxychlorure de carbone.* — Viennent ensuite les procédés de synthèse à l'oxychlorure de carbone réalisés par Kern et Caro (3), dont nous avons parlé à propos des couleurs du diphénylméthane.

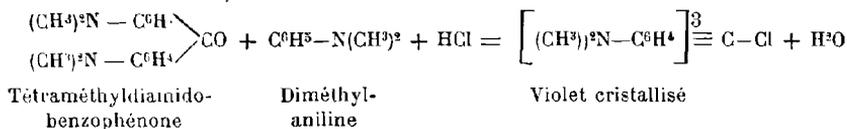
(1) O. FISCHER. — *Ber.* (1877), 1623.

» (1879), 1685.

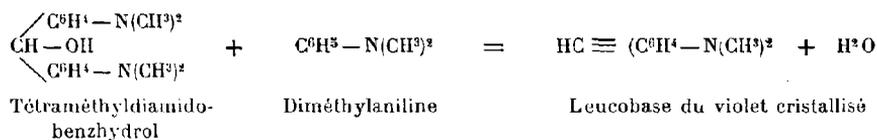
(2) DÖEBNER. — *Ber.* (1878), 2236.

(3) BADISCHE. — *D. R. P.*, 26016, 20 août 1883. *Monit. scient.* (1883), 1124.

La cétone résultant de l'action du phosgène sur la diméthylaniline (*tétraméthyl-diamidobenzophénone*) condensée en présence d'agents de condensation tels que le *chlorure d'aluminium*, le *trichlorure de phosphore*, etc. avec la diméthylaniline, se transforme en base du *violet hexaméthylé* (violet cristallisé).



Un procédé un peu différent consiste à réduire la tétraméthyl-diamido-benzophénone en *hydrol*, par la poudre de zinc et la potasse en solution dans l'alcool amylique. L'hydrol ainsi obtenu, chauffé en présence d'un acide minéral avec de la diméthylaniline, se condense en donnant la leucobase du violet hexaméthylé qu'il suffit d'oxyder par le peroxyde de plomb.



Lorsqu'on emploie le *trichlorure de phosphore* comme agent de condensation, il se forme probablement des composés intermédiaires renfermant Cl à la place de l'oxygène du carbonyle. Les atomes de Cl beaucoup plus mobiles que les atomes d'oxygène donnent facilement lieu à la fixation d'une troisième molécule de diméthylaniline.

Ce procédé permet de préparer des *rosanilines éthylées*, ce que l'on ne pouvait faire dans le procédé par oxydation directe de la diméthylaniline.

*Condensation avec l'éther méthylformique perchloré.* — Les procédés de condensation à l'éther méthylformique perchloré et à la formaldéhyde datent de 1884-1887 et la priorité de leur découverte semble appartenir à J. Walter (1).

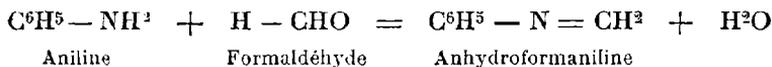
L'éther méthylformique perchloré ainsi que l'éther perchloré :



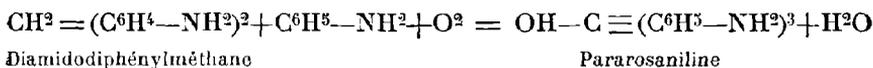
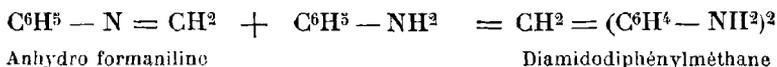
(1) J. WALTER. — *Soc. ind.*, Mulhouse, pli cacheté, N° 390. 1<sup>er</sup> avril 1884, ouvert 27 juin 1894.  
 »               »               »               »               N° 511. 13 mai 1886, ouvert 27 juin 1894.

réagissent comme le phosgène et donnent à volonté, soit la cétone, soit, en présence d'agents de condensation, le colorant lui-même.

*Condensation avec la formaldéhyde.* — La formaldéhyde réagissant sur les amines primaires, engendre des *dérivés méthyléniques*. L'aniline donnera par exemple l'*anhydroformaniline* :

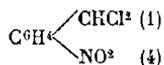


Lorsqu'on chauffe ce corps avec de l'aniline en excès, il se produit une transposition moléculaire et l'on obtient le *diamidodiphénylméthane* qui oxydé en présence d'aniline au moyen du *nitrobenzène*, du *chlorure ferrique* ou de l'*acide arsénique* par exemple, [se transforme en *pararosaniline* :



*Condensation avec l'acide sulfométhylque.* — On a encore réalisé la synthèse de la fuchsine au moyen de la condensation de l'aniline avec l'*acide sulfométhylque* (Cassella) (1).

*Condensation avec le bichlorure de paranitrobenzylène.* — Un autre procédé consiste à condenser l'aniline avec le *bichlorure de paranitrobenzylène* :



**Synthèse des divers violets méthylés.** — *Procédé Prudhomme.* — Prudhomme (2) a récemment réalisé la synthèse des différents *Violets méthylés*.

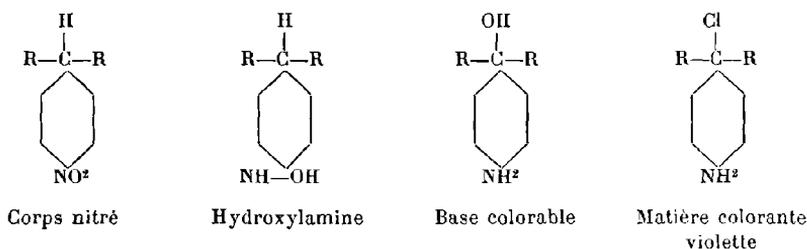
En condensant la *paranitrobenzaldéhyde* avec l'aniline ou les bases méthylées (procédé Albrecht) (3), il obtient des *hydrols paranitrés* qui,

(1) CASSELLA, — *D. P. A.*, 3740, 18 janvier 1892.

(2) *Bull. Soc. chim.*, Paris, 1896, 142.

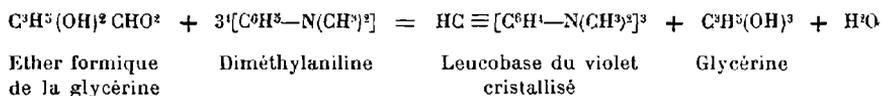
(3) *Bull. Soc. chim.*, Paris, 1889, t. 2, 450.

condensés avec une amine méthylée ou non, donnent le *paranitrodiamidotriphénylcarbinol méthylé*. Dans le cas où deux amidogènes sont alcoylés en tout ou en partie, la réduction ménagée transforme le dérivé paranitré en une hydroxylamine qui sous l'influence des acides minéraux se transforme en matière colorante. Cette réaction serait analogue aux transformations que subit le nitrobenzène sous l'influence de la poudre de zinc : il se transforme en *phénylhydroxylamine* (1), puis sous l'influence des acides minéraux se transforme en paramidophénol (Réaction de Bamberger).



1° **Procédés divers de formation des dérivés du triphénylméthane.** — Un procédé curieux qui permet de préparer certaines couleurs de rosaniline est celui de Girard et de Laire consistant à chauffer la *diphénylamine* avec de l'*acide oxalique sec*. Il se forme de la triphénylrosaniline, probablement par formation d'acide formique agissant comme agent de condensation.

2° Les éthers formiques des alcools polyatomiques tels que le glycol, la glycérine peuvent encore servir d'agents de condensation (2).  
Exemple :



3° Enfin l'action du chloroforme en présence de la soude sur certains phénols, l'orcine par exemple, donne naissance à un corps appelé *Homo-fluorescéine* qui serait peut-être de l'*orcine aurine*. (Voyez dérivés de l'acide Rosolique).

(1) BAMBERGER. — *Ber.* (1894), XXVII, 1347, 1548.

(2) S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS. — *D. R. P.* 61815; *Monit. Scient.*, 1892, p. 39; *Brevets*.

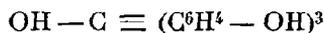
### Propriétés chimiques des couleurs de rosaniline

*Action des halogènes.* — L'action des halogènes sur les couleurs de rosaniline donne naissance à des dérivés de substitution. Ces dérivés s'obtiennent plus facilement en employant les procédés de synthèse que nous avons étudiés plus haut, à partir de la benzaldéhyde ou des amines substituées. Tel est le cas du *Vert solide 3 B*, obtenu en condensant la benzaldéhyde dichlorée avec la diméthylaniline, et son homologue supérieur le *Bleu Glacier*, préparé avec cette même benzaldéhyde dichlorée et la monométhylorthotoluidine.

*Action de l'acide nitrique.* — L'acide nitrique moyennement concentré transforme certaines couleurs en dérivés nitrés qui ne paraissent pas présenter un grand intérêt. A citer, le *Violet nitré de Poirrier* (1) qui possède une nuance prune.

*Action de l'acide nitreux. Diazotation de la Rosaniline.* — L'acide nitreux transforme les bases paramidées en dérivés diazoïques. Ces diazoïques obéissent aux règles que nous avons étudiées à l'article : *Composés diazoïques*. Ils réagissent sur les amines et les phénols pour donner de nouveaux colorants.

Tel est le *Vert azoïque*, obtenu en copulant le vert malachite métamidé et diazoté, avec l'acide salicylique. Traités par l'eau bouillante, ils donnent les phénols correspondants. La rosaniline donne un dérivé hexaazoïque qui, décomposé par l'eau bouillante, se transforme en *aurine* ou *trioxy-triphénylcarbinol*.



La décomposition par l'alcool bouillant, transforme les bases diazotées en carbures correspondants. C'est cette propriété qui a permis à E. et O. Fischer de fixer la constitution de la rosaniline.

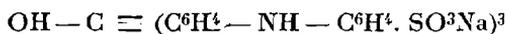
*Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique, à froid, transforme les sels des bases rosaniliques en sulfates; dans le cas des chlorhydrates, il y a dégagement d'acide chlorhydrique. Les sulfates sont en général plus stables que les autres sels et unissent mieux en teinture, de là l'ancienne coutume de traiter certaines couleurs par l'acide sulfurique avant de les faire dissoudre (*fuchsine brûlée des teinturiers*).

(1) S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS. — *D. R. P.*, 59220, 29 avril 1890. *Monit. scient.*, 1891, 331.

*Sulfonation.*— A chaud, l'acide sulfurique, fumant ou non, transforme la plupart des couleurs en dérivés sulfoniques. Ce procédé est très fréquemment utilisé pour solubiliser certaines couleurs ou leur donner un caractère acide leur permettant de teindre plus facilement la laine. C'est le procédé original qui a permis à Nicholson de solubiliser le bleu d'aniline à l'alcool.

Dans certains cas, il est préférable de sulfoner la leucobase et de la transformer en couleur par oxydation.

On s'adresse encore quelquefois aux procédés synthétiques qui permettent d'obtenir à l'état de pureté et dans des positions déterminées des dérivés en partant d'amines sulfonées. Tel est le cas du *Bleu Helvétie* de Geigy (1), obtenu en condensant le *diphényldiamidodiphényl benzhydrol sulfoné* avec l'acide sulfoconjugué de la diphénylamine ; puis la leuco ainsi formée donne naissance par oxydation à un Bleu d'aniline trisulfoné symétrique d'une grande pureté :



Bleu Helvétie

Il est à remarquer que les colorants paramidoalcoylés se laissent difficilement sulfoner. Tel est le cas du *vert malachite*, du *violet cristallisé* ; il est préférable de s'adresser aux bases phénylées ou benzylées ; la sulfonation se fait alors facilement et porte sur ces groupes.

*Action des alcalis. — Formation des diverses bases.* — Les fuchsines traitées à froid par les alcalis donnent des précipités colorés qui diffèrent des bases carbinoliques incolores obtenues par ébullition avec les alcalis. Cette intéressante réaction a été l'objet de recherches encore incomplètes de la part de Georgievics (2) et Hugo Weil (3), elle mériterait une étude approfondie, car elle donnerait sans doute la solution du problème de la constitution des fuchsines et éclairerait des phénomènes tinctoriaux encore inexplicables.

*Action des réducteurs.* — La poudre de zinc transforme les couleurs du triphénylméthane en leurs leucobases incolores. Le chlorure stanneux

(1) *Monatsch. chem.*, XVII, 4-12. *Ber. ref.*, p. 346, t. XXIX (1896).

(2) *Ber.* (1896), XXIX, 1541.

(3) J.-R. GEIGY. — *Brev. franç.*, 223032.

est presque sans action. Cette propriété a reçu des applications en impression, et permet de distinguer facilement les couleurs de ce groupe des azoïques.

*Action des oxydants.* — Les oxydants énergiques détruisent les couleurs en les transformant en produits complexes variant avec leur nature. Certaines couleurs peuvent, par oxydation ménagée, donner naissance à d'autres couleurs dont la constitution n'a pas été élucidée. Tel est le cas de la Rosaniline qui se transforme sous l'action de l'eau oxygénée en une couleur plus rouge, la *Geranosine* (1).

*Action des aldéhydes.* — Les aldéhydes réagissent sur la rosaniline et la transforment en violet puis en bleu fugaces; ce dernier, traité par l'hyposulfite de soude a donné un vert qui est probablement un dérivé thioné quinoléique (*vert à l'aldéhyde*).

*Action physiologique.* — La toxicité des couleurs de rosaniline a fait l'objet de nombreuses discussions. Il est à peu près démontré aujourd'hui que la fuchsine et surtout son sulfo sont à peu près inoffensifs (2).

Il est regrettable que l'on n'ait pas plus d'expériences au sujet des nombreux colorants de ce groupe dont un grand nombre peuvent être obtenus à l'état de pureté parfaite.

Le seul colorant employé en médecine est le violet de méthyle qui se vend sous le nom de *Pioktanine* pour le lavage de certaines plaies: il agirait comme antiseptique. (Cette action ne serait-elle pas due au phénol provenant de la fabrication et existant dans le produit vendu sous ce nom?)

*Propriétés tinctoriales.* — Les couleurs dérivées de la rosaniline possèdent un pouvoir tinctorial considérable pour les fibres animales, mais n'ont aucune affinité pour le coton non mordancé. C'est dans cette classe de couleurs que l'on rencontre les verts, les bleus et les violets présentant le plus d'éclat.

Au point de vue tinctorial on peut les diviser en deux groupes: les colorants non sulfonés: *colorants basiques*, et les colorants sulfonés ou *colorants acides*.

(1) LUTHRINGER, cédé à la Société LA FUCHSINE.

(2) CAZENEUVE. — *La Fuchsine au point de vue de l'hygiène. Monit. scient.* (1892), 557.  
CAZENEUVE. — *La Coloration artificielle des vins.* (Baillière).

*Colorants basiques.* — Les colorants basiques teignent directement les fibres animales sur bain neutre ou peu acide; la teinture peut même s'effectuer dans certains cas sur savon gras ou avec les bases mises en liberté par l'ammoniaque.

Le coton n'a aucune affinité pour elles, mais se teint très facilement lorsqu'il a été mordancé au tannin et à l'émétique.

*Colorants acides.* — Les couleurs sulfonées montent sur soie et sur laine en bain fortement acide, elles présentent plus d'affinité pour la laine que les couleurs basiques et n'ont en général pas d'applications sur coton.

*Solidité à la lumière.* — D'une façon générale, les couleurs de rosaniline sont peu solides à la lumière. Il est à remarquer que l'introduction de groupements alcooliques gras dans l'amidogène rend les couleurs plus sensibles à la lumière; c'est ainsi que le *Violet hexaméthylé* est plus fugace que la *Parafuchsine* dont il dérive. Le poids moléculaire des groupes alkylés semble avoir une certaine importance : les dérivés éthylés sont plus fugaces que les dérivés méthylés. Tel est le cas du *Violet hexaéthylé* comparé au *Violet hexaméthylé*.

Par contre, l'introduction de radicaux aromatiques tels que  $C^6H^5$ ,  $CH_2-C^6H^5$  dans l'amidogène, rend les couleurs plus solides. La sulfonation agit dans le même sens : c'est ainsi que le *Bleu d'aniline* à l'alcool est moins solide que son monosulfo le *Bleu alcalin*, et les di et trisulfos plus solides que ce dernier.

*Solidité aux acides.* — Au point de vue de la solidité aux acides, les couleurs sulfonées sont les meilleures. Les couleurs basiques au contraire, sont plus solides au lavage.

*Solidité aux alcalis.* — Certaines couleurs sulfonées, tout en dégorgeant aux alcalis, présentent la propriété de ne pas changer de nuance sous l'influence des alcalis faibles (boue des rues, ammoniaque), et de ce chef, ont reçu quelques applications pour la teinture de la robe laine.

**Emploi en impression.** — L'impression sur laine et soie se fait de préférence avec les couleurs acides, les couleurs basiques ne sont pas à préconiser.

L'impression sur coton ne se fait au contraire qu'avec les colorants basiques. On imprime la laque tannique dissoute dans l'acide acétique et

convenablement épaissie, on vaporise et fixe par un passage en bain d'émétique, puis on lave, savonne et avive suivant le besoin. Les couleurs ainsi fixées résistent bien au lavage.

Les couleurs basiques fixées sur soie gagnent également en solidité par un léger mordantage au tannin; les teintures sur coton par un passage en sels de cuivre; certaines couleurs comme le *Bleu Victoria* par un mordantage aux sels de chrome.

*Réserves.* — Elles se font en imprimant un sel d'antimoine, en général l'émétique, puis en imprimant ou plaquant la couleur au tannin. Les parties réservées précipitent la couleur à la surface du tissu et la couleur ainsi précipitée s'élimine facilement aux opérations de nettoyage subséquentes : lavage, savonnage, etc.

*Impression par rongéant.* — La facile transformation des couleurs de ce groupe en leucobases incolores par réduction, a été utilisée pour faire des enlevages blanc ou couleurs sur les tissus de soie ou de laine teints avec ces colorants. On se sert pour cet usage de la poudre de zinc additionnée de bisulfite de soude et convenablement épaissie. Certaines couleurs basiques, dont les leucos donnent des sels de zinc insolubles, doivent être évitées, car la leucobase, insolubilisée sur la fibre, se réoxyde à l'air et la couleur revient. Nous avons vu que cet accident n'était pas à craindre avec les azoïques.

Les sels stanneux étant sans grande action sur les couleurs de rosaniline, on se sert assez fréquemment de ces couleurs pour faire avec les rongéants à l'étain des enlevages couleurs sur fond azoïque.

**Caractères analytiques.** — 1° Les matières colorantes de la série de la rosaniline sont facilement réduites à chaud en solution aqueuse par la poudre de zinc; la liqueur incolore, versée sur un papier à filtrer, se recolore à l'air.

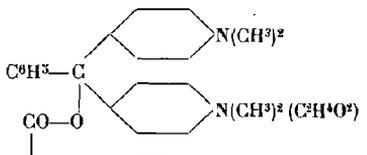
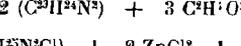
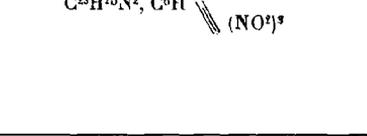
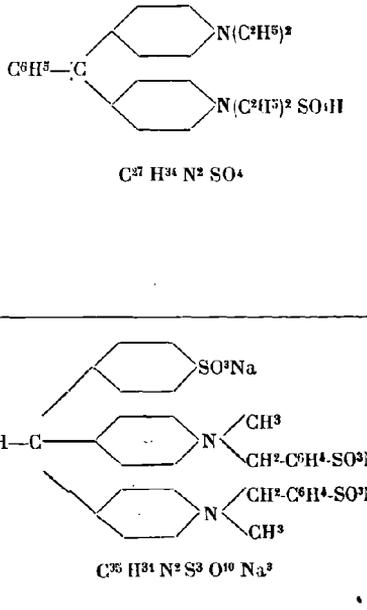
La solution acide de protochlorure d'étain est sans action.

2° Traitées par les alcalis, elles sont en général décolorées, la coloration revient sous l'influence des acides.

3° Les couleurs basiques du groupe sont précipitées par le réactif au tannin (tannin et acétate de soude).

On caractérise facilement la nature de l'acide employé pour la salification de la couleur, en la précipitant à chaud par la soude et essayant la liqueur filtrée par les réactifs appropriés,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{Ag}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , etc.

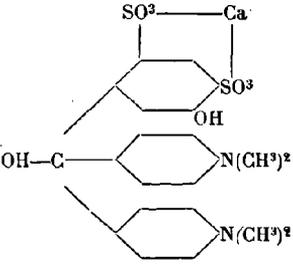
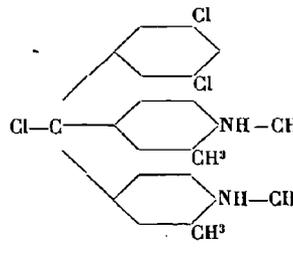
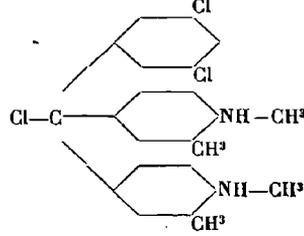
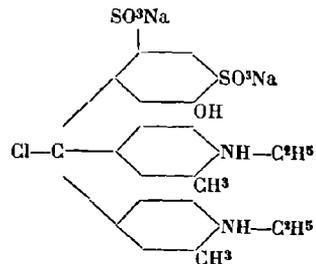
Les sels doubles de zinc, fer, etc., se décèlent par la recherche de ces métaux dans les cendres que laisse la couleur à l'incinération.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
299	a <i>Oxalate de l'oxaléine du tetraméthyl dipara amido triphenyl carbinol.</i> b <b>Vert Malachite.</b> Vert diamant P. Vert acide JEEE.	Condensation de la diméthylaniline avec la benzaldéhyde en présence de $ZnCl_2$ ou d'acide oxalique desséché, oxydation de la leuco par $PbO_2$ .	 $2 (C^{23}H^{24}N^2) + 3 C^2H^2O^2$
300	b <b>Vert solide B.</b>	Transformation de la base en oxalate.	
301	b <b>Vert Victoria.</b> Vert Benzoyle. Vert à l'essence. Vert de benzaldéhyde.	Chlorure double ferrique.	$3 (C^{23}H^{25}N^2Cl) + 2 ZnCl_2 + 2 H^2O$
302	b <b>Vert Malachite à l'alcool.</b>	Chlorure double zincique.	
303	b <b>Vert nouveau G S.</b> Vert liquide.	Picrate soluble à l'alcool.	Sulfate.
304	a <i>Sulfate du tetraéthyl dipara amido triphenyl carbinol.</i> b <b>Vert Ethyle.</b> Vert brillant. Vert en cristaux JJO. Vert diamant G. Nouveau vert Victoria. Vert solide J. Vert malachite J. Vert éthyle étincelle. Vert émeraude.	Sulfate. Solution acide de vert brut additionnée de violet méthyle.	 $C^{27} H^{34} N^2 SO_4$
305	a <i>Dipara diméthyl dibenzyle diamidotriphenyl carbinol trisulfonate de sodium.</i> b <b>Vert acide B.</b> Vert sulfo B. Vert lumière SF bleuâtre.	Condensation de la benzaldéhyde avec la méthylbenzylaniline, sulfonation de la leuco et oxydation.	 $C^{35} H^{31} N^2 S^3 O^{10} Na^3$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p style="text-align: center;">DÖBNER</p> <p><i>Ier.</i> (1878), <b>11</b>, 1236. <i>Ann.</i> (1883), <b>217</b>, 250.</p> <p style="text-align: center;">A. G. FÜR ANILINE</p> <p><i>D.R.P.</i>, 4322, 26 fév. 1878. <i>Monit. scient.</i> (1881), 750.</p> <p style="text-align: center;">O. FISCHER</p> <p><i>Ber.</i> (1877), <b>10</b>, 1625. <i>Ber.</i> (1878), <b>11</b>, 950. <i>Ber.</i> (1881), <b>14</b>, 2520.</p>	<p><b>Asp.</b> : Oxalate : beaux cristaux lamellaires à reflets cantharidés — Chlorozincate : cristaux prismatiques verts. Chlorure double ferrique : poudre bronzée — Sulfate : poudre vert sombre.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu vert.</p> <p><b>Alc.</b> : Solution verte.</p> <p><b>HCl</b> : Solution jaune verdâtre puis brun rouge.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution vert jaunâtre.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : A froid précipité vert sale, soluble éther jaune verdâtre, à chaud précipité rougeâtre, soluble éther jaune.</p> <p><b>CHCl<sup>3</sup></b> : Enlève le vert à sa solution acétique.</p> <p><b>Tannin</b> : Précipité vert.</p> <p><b>Fraudes</b> : Oxalate d'ammoniac.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Teint la soie et le coton mordancé au tannin en vert.</p> <p><b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière. Les nuances engalées résistent assez bien au lavage et au savonnage.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par l'acide acétique bouillant. Le chloroforme enlève la couleur à cette solution.</p>
<p style="text-align: center;">BINDSCHEDLER et BUSCH</p> <p>(1879), <i>Schulz et Julius</i> (1891), n° 264.</p> <p style="text-align: center;">O. FISCHER</p> <p><i>Ber.</i> (1881), <b>14</b>, 2520.</p> <p style="text-align: center;">DÖBNER</p> <p><i>Ber.</i> (1880), <b>13</b>, 2229.</p>	<p><b>Asp.</b> : Petits cristaux verts à reflets métalliques.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution vert bleu.</p> <p><b>Alc.</b> : Solution verte.</p> <p><b>HCl</b> : Solution jaune verdâtre puis rouge brun.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution vert jaunâtre.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : A froid précipité bleu vert, soluble éther en vert jaune; à chaud précipité rougeâtre, soluble éther en jaune.</p> <p><b>CHCl<sup>3</sup></b> : Enlève le vert à sa solution acétique.</p> <p><b>Tannin</b> : Précipité vert.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Teint la soie et le coton mordancé, en nuances plus jaunâtres que le vert malachite.</p> <p><b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière; moins solide au lavage que vert malachite.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par l'acide acétique bouillant. Le chloroforme enlève la couleur à cette solution.</p>
<p style="text-align: center;">BADISCHE (1879)</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir verdâtre.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution verte.</p> <p><b>Alc.</b> : Solution verte.</p> <p><b>HCl</b> : Solution jaune vert puis jaune brun.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution verte.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Solution gris violacée, puis décoloration.</p> <p><b>CHCl<sup>3</sup></b> : Rien.</p> <p><b>Tannin</b> : Rien.</p> <p><b>Fraudes</b> : Souvent coupé de violet acide, Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Colorant pour laine, donne un vert en bain acide. Employé dans l'impression sur soie.</p> <p><b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière quoique plus que vert malachite. Ne résiste pas au lavage.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p>Fibre démontée par l'eau bouillante; la solution acétique ne cède rien à CHCl<sup>3</sup>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
306	a <i>Diparadiéthylidibenzyle diamido triphényl carbinol trisulfonate de sodium.</i> b <b>Vert acide J.</b> Vert sulfo J. Vert lumière SF jaunâtre. Vert acide liquide. Vert acide SOF. Vert lumière S.	Condensation de la benzaldéhyde avec l'éthylbenzylaniline, sulfonation de la leuco et oxydation.	$\text{C}^{37} \text{H}^{45} \text{N}^2 \text{S}^3 \text{O}^{10} \text{Na}^3$
307 308	a <i>Diparadiéthylidibenzyle diamidotriphénylcarbinol disulfonate de sodium.</i> b <b>Vert de Guinée B.</b> (A. G. für Aniline). b <b>Vert de Guinée BV.</b> (A. G. für Aniline).	Condensation de la benzaldéhyde avec l'éthylbenzylaniline, sulfonation et oxydation de la leuco. Obtenu avec la benzaldéhyde méthanitrée.	$\text{C}^{37} \text{H}^{36} \text{N}^2 \text{S}^2 \text{O}^7 \text{Na}^2$
309	<i>Paratétraméthyl diamido dibenzylméta-mido triphényl carbinol trisulfonate de sodium.</i> b <b>Vert solide extra bleuâtre.</b> (Bayer).	Action du chlorure de benzyle et de la soude sur la leuco-base du vert méthanidé, sulfonation et oxydation par PbO <sup>2</sup> .	$\text{C}^{37} \text{H}^{36} \text{N}^3 \text{S}^3 \text{O}^{10} \text{Na}^3$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>BADISCHE (1879) FRIEDLAENDER <i>Ber.</i> (1889), 588.</p>	<p>Asp. : Poudre vert clair. H<sup>2</sup>O : Solution vert jaunâtre. Alc. : Solution verte. HCl : Solution jaune brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune brun, par dilution vert jaunâtre. Alc. caust. : Solution décolorée. CHCl<sup>3</sup> : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne des nuances plus jaunâtres que le précédent. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>G. SCHULTZ et STRENG A. G. FÜR ANILINE <i>D.R.P.</i>, 30782, 9 avril 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 103.</p>	<p>Asp. : Poudre vert sombre. H<sup>2</sup>O : Solution verte. HCl : Solution jaune brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune brun, par dilution verte. Alc. caust. : Précipité grisâtre. BaCl<sup>2</sup> : Précipité vert sale. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en nuances un peu moins jaunâtres que le vert acide J. Même solidité, même caractérisation.</p>
<p>F.-F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 37067, 10 déc. 1885. FRIEDLAENDER I, 120.</p>	<p>Asp. : Poudre cristalline vert bleu. H<sup>2</sup>O : Solution vert bleu. HCl : Vert jaunâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune rougeâtre par dilution vert bleu. Alc. caust. : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant pour laine, donne un vert bleuâtre en bain acide. <b>Solidité</b> : Ne vire pas sous l'influence des alcalis, de là quelques applications.  <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
310	a <i>Tétraméthylidiparaamido métaoxytriphénylcarbinol disulfonate de calcium.</i> b <b>Bleu carmin surfin breveté</b> (Meister). Bleu patenté.	Condensation de la méτανitro benzaldéhyde avec deux molécules de diméthylaniline, réduction du vert méτανitré en dérivé amidé, et transformation en vert métahydroxylé par la réaction diazoïque.	 $C^{23} H^{21} N^2 S^2 O^8 Ca$
311	b <b>Cyanine B</b> (Meister).	Sultone de la couleur précédente, donne des nuances plus bleues.	 $C^{23} H^{21} N^2 S^2 O^8 Ca$
312	a <i>Diméthylidiamido ditolylo méta dichloro phényl carbinol (chlorozincate).</i> b <b>Bleu glacier.</b>	Condensation de deux molécules de monométhyl orthotoluidine avec une molécule de métadichlorobenzaldéhyde. Oxydation et transformation en sel zincique.	 $C^{23} H^{23} N^2 Cl^3 + ZnCl^2$
313	a <i>Diéthylidiamidoditolylo métaoxy phényl carbinol disulfonate de sodium.</i> b <b>Bleu Cyanol.</b>	Condensation de la mono éthyl orthotoluidine avec la métaoxybenzaldéhyde. Sulfonation et oxydation de la leuco par P <sup>6</sup> O <sup>3</sup> .	 $C^{25} H^{27} N^2 S^2 O^7 Na^2$

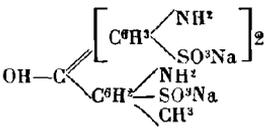
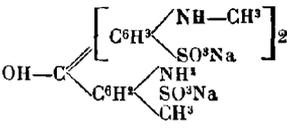
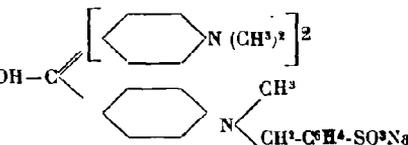
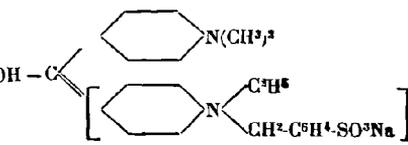
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>HERRMANN MEISTER L. et BAÜNING <i>D.R.P.</i>, 46384, 18 août 1888 <i>Monit. scient.</i> (1889), 176.</p>	<p>Asp. : Poudre cristalline bleu verdâtre.  <math>H^2O</math> : Solution bleu vert, cristallisant facilement.  <math>HCl</math> : Solution vert jaunâtre, puis jaune.  <math>H^2SO^4</math> : Solution jaunâtre, par dilution verte.                      Alc. caust. : Rien à froid, à chaud, solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la laine et la soie en bain acide, unit très facilement, donne un vert bleu très pur.  <b>Solidité</b> : Ne vire pas aux alcalis, mais ne résiste pas au lavage, plus solide à la lumière que vert malachite.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre facilement démontée par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>
<p>IND. CHIM. BALE <i>D.R.P.</i>, 71370, 9 déc. 1892. <i>Monit. scient.</i>, 1893, 182.</p>	<p>Asp. : Poudre bleu violacé.  <math>H^2O</math> : Peu soluble en bleu verdâtre : la solution chaude se prend en gelée par refroidissement.  <math>HCl</math> : Précipité vert.  <math>H^2SO^4</math> : Solution jaune brun, par dilution précipité vert.                      Alc. caust. : Solution jaune orangé.  <math>CHCl^3</math> : Sur solution acétique enlève la couleur.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la soie et le coton mordancé au tannin en bleu vert plus bleu que le bleu carmin.  <b>Solidité</b> : Moins solide à la lumière, résiste mieux au lavage, moins aux alcalis.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre démontée par <math>C^2H^4O^2</math> bouillant. <math>CHCl^3</math> enlève la couleur à cette dissolution, différence avec Bleu carmin.</p>
<p>L. CASSELLA <i>D. R. P.</i>, 73717, 8 juillet 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 105.</p>	<p>Asp. : Poudre bleue.  <math>H^2O</math> : Soluble en bleu pur.                      Alc. : Insoluble.  <math>HCl</math> : Solution jaune verdâtre.  <math>H^2SO^4</math> : Solution jaune brun, par dilution bleue.                      Alc. caust. : Rien à froid.  <math>CHCl^3</math> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la laine et la soie en un bleu verdâtre très pur.  <b>Solidité</b> : Résiste assez bien à la lumière et aux alcalis faibles.  <b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre démontée par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
314	a <i>Tripamidotriphénylcarbinol (chlorhydrine)</i> . b <b>Parafuchsine</b> . Fuchsine NJ (Durand).	Oxydation d'un mélange de paratoluidine et d'aniline par $As_2O_3$ . Condensation de l'aniline avec la formaldéhyde, chauffage de l'anhydroformaldéhyd'aniline formée avec de l'aniline et $As_2O_3$ ou $Fe^{2+}Cl_6$ .	$Cl - C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} \end{array} \left[ \text{---} \text{NH}_2 \right]_3$ $C^{19} H^{18} N^3 Cl + 4 H^2 O$
315	a <i>Tripamidodiphényltolyl carbinol (chlorhydrine)</i> . b <b>Fuchsine</b> . Rouge d'aniline. Roséine. Rubis. Rubine. Azaléine. Magenta. Solférino. Erythrobenzine. Rubianite. Harmaline. Fuchsiacine.	Oxydation d'un mélange d'aniline, d'ortho et de paratoluidine par $As_2O_3$ . Oxydation d'un mélange d'aniline, d'ortho et de paratoluidine par le nitrobenzène en présence de fer et d' $HCl$ (procédé Coupier). <i>On rencontre la fuchsine sous forme de chlorhydrate et d'acetate.</i> <i>Des résidus de la fabrication on extrait des sous-produits appelés : cerise, grenat, grenadine, géranium, marron, etc.</i>	$Cl - C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} \end{array} \left[ \text{---} \text{NH}_2 \right]_2$ $Cl - C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{NH}_2$ $C^{20} H^{20} N^3 Cl + 4 H^2 O$ $C^{20} H^{20} N^3, C^2 H^3 O^2$
316	a <i>Pentaméthyltripamidotriphénylcarbinol (chlorhydrine)</i> . b <b>Violet de Méthyle B, 2 B, 3 B</b> . Violet de Paris 300 XE. Violet B, 2 B, 3 B. Violet de diméthylaniline. Violet direct. Piktamine.	Oxydation de la diméthylaniline au moyen des sels de cuivre en présence de sel marin, d'acide acétique et de chlorate. Oxydation de la diméthylaniline en présence de sel, de $CuSO_4$ et de phénol ou de crésol. Le produit commercial est un mélange de tétra, penta et hexaméthylrosaniline.	$Cl - C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\left[ \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$ $C^{24} H^{28} N^3 Cl$

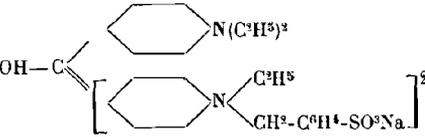
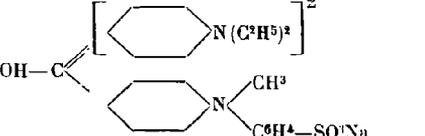
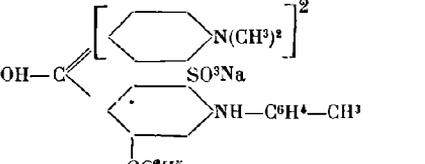
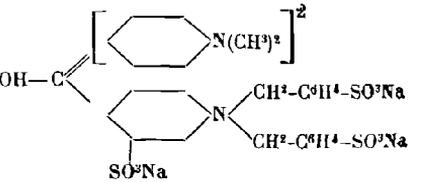
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>ROSENSTIEHL <i>Bull. Mulhouse</i> (1866), 36, 264.</p> <p>MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i>, 61146, 26 nov. 1891 <i>Monit. scient.</i> (1891), 436.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre à reflets verts ou cristaux cantharidés.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge vineux.  <b>Alc.</b> : Très soluble.  <b>HCl</b> : Solution jaune rougeâtre.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> ; Dégagement HCl. Solution jaune rougeâtre, par dilution, solution rouge.  <b>Alc. caust.</b> : Précipité rougeâtre ; à chaud, décoloration.                      Base soluble dans l'éther.  <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Rien en solution acétique.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Peu employée, teint la laine, la soie et le coton engallé en nuances plus rouges que fuchsine. Même solidité. Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>VERGUIN RENARD frères et FRANC <i>Brev. franc.</i>, 40635, 8 avril 1859.</p> <p>GERBER KELLER <i>Pat. angl.</i>, 2746, 3 décembre 1859.</p> <p>GIRARD et DE LAIRE <i>Pat. angl.</i>, 1300, 26 mai 1860.</p> <p>LAURENT et CASTHELAZ <i>Brev. franc.</i>, 10 déc. 1861.</p> <p>COUPIER (1866) P. SCHOOP <i>Fabrication industrielle.</i> <i>Monit. scient.</i> (1886), 538.</p>	<p><b>Asp.</b> : Cristaux à reflets verts cantharidés.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, à chaud solution rouge vineux.  <b>Alc.</b> : Solution rouge.  <b>HCl</b> : Solution jaune rougeâtre.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Dégagement HCl, solution jaune rougeâtre, par dilution, solution rouge.  <b>Alc. caust.</b> : Précipité rougeâtre, à chaud décoloration.                      Base soluble dans l'éther.  <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Rien en solution acétique.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Peu employée sur laine, teint la soie en bain peu acide ou bain de savon en rouge vineux très vif ; le coton sur mordant au tannin.  <b>Solidité</b> : Très peu solide à la lumière surtout en nuances claires. Peu solide au lavage et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre facilement démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant, la solution est décolorée par la soude et la base enlevée par l'éther ou l'alcool amylique.</p>
<p>CH. LAUTH <i>Monit. scient.</i>, 1861, 336.</p> <p>POIRRIER et CHAPPAT <i>Brev. franc.</i>, 71970, 16 juin 1866. <i>Monit. scient.</i> (1866), 1033.</p> <p>A.-W. HOFMANN <i>Ber.</i> (1873), 359.</p> <p>FISCHER et KOERNER <i>Ber.</i> (1883), 2904. <i>Ber.</i> (1884), 93.</p> <p>NOELTING <i>Monit. scient.</i> (1892), 321.</p> <p>OTTO MÜLHAUSER <i>Fabrication industrielle.</i> <i>Monit. scient.</i> (1887), 907.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre ou morceaux concassés verdâtres à reflets métalliques.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très soluble en violet.  <b>Alc.</b> : Très soluble en violet.  <b>HCl</b> : Solution verte puis jaune brun.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, dégagement HCl, par dilution solution verte puis violette.  <b>Alc. caust.</b> : Solution brun rougeâtre.  <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Enlève la couleur à ses solutions acétiques.                      Base soluble dans l'éther.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Colorant d'un grand emploi pour la teinture de la laine, de la soie, du cuir, du coton, la coloration de la pâte à papier, la fabrication des vernis et des encres.  <b>Solidité</b> : Très peu solide à la lumière. Les nuances engallées résistent assez bien au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. Le chloroforme enlève la couleur à la solution acétique.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
317	<p>a <i>Hexaméthyltriparamido-triphénylcarbinol</i> (<i>chlorhydrine</i>).</p> <p>b <b>Violet cristallisé</b> Violet 5 BO. Violet 6 B.</p>	<p>Condensation du tétraméthyl-diamido-benzhydrol avec la diméthylaniline, oxydation de la leuco par <math>\text{PbO}_2</math>.</p> <p>Condensation de la diméthylaniline avec la formaldéhyde et oxydation.</p> <p>Action directe du phosgène sur la diméthylaniline en présence de <math>\text{ZnCl}_2</math>.</p>	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3$ $\text{C}^{25} \text{H}^{30} \text{N}^3 \text{Cl} + 8 \text{H}^2\text{O}$ $\text{C}^{25} \text{H}^{30} \text{N}^3 \text{Cl}$
318	<p>b <b>Violet à l'éthyle</b> Violet 6 B, 7 B.</p>	<p>Obtenu en remplaçant la diméthylaniline par la diéthyle aniline (donne des nuances plus bleues) peu employé.</p>	
319	<p>a <i>Méthyltriparamidodiphényltolyl carbinol</i> (<i>chlorhydrine bromhydrine iodhydrure</i>). <i>Mélange de mono-di, tri, et tétraméthyl ou éthylrosaniline.</i></p> <p>b <b>Violet Hofmann R</b> Violet méthyle 5 R extra. Violet R, 2 R. Violet Prince. Violet à l'iode. Dahlia. Primula R et B. Alexandra 5 R.</p>	<p>Méthylation de la rosaniline en présence de la soude au moyen de l'iode ou du chlorure de méthyle.</p>	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}-\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_2$ $\text{C}^{22} \text{H}^{26} \text{N}^3 \text{Cl}$
320	<p>b <b>Violet rouge 5 R extra</b> (Badische).</p>	<p>Rosaniline éthyliée.</p>	
321	<p>a <i>Méthylbenzyltriparamido triphényl carbinol</i> (<i>chlorhydrine</i>)</p> <p>b <b>Violet benzylé</b> Violet de Paris 350 N. Violet méthyl 5 B, 6 B, 7 B.</p>	<p>Action du chlorure de benzyle sur le violet de méthyle en présence d'alcool et de soude à <math>100^\circ</math>. Le radical benzyle se substitue en tout ou en partie à <math>\text{CH}_3</math>.</p>	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]$ $\text{C}^{34} \text{H}^{34} \text{N}^3 \text{Cl}$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>KERN et CARO <i>Amer. pat.</i> 290891.</p> <p>BADISCHE <i>D.R.P.</i> 26016, 21 août 1883. <i>Monit. scient.</i> (1883) 1124. <i>D.R.P.</i> 27032, 28 oct. 1883. <i>Mont. scient.</i> (1884) 178. <i>D.R.P.</i> 27789 18 déc. 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884) 338.</p> <p>FISCHER et KOERNER <i>Ber.</i> (1883) 2904.</p> <p>A. W. HOFMANN <i>Ber.</i> (1885) 767.</p> <p>J. WALTER <i>Pli cachete Mulhouse,</i> n° 390, 1<sup>er</sup> avril, 1884. <i>Pli cachete Mulhouse,</i> n° 511, 13 mai 1887.</p>	<p><b>Asp.</b> : Cristaux prismatiques, bronzés ou à reflet cantharidés (anhydres).</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Très soluble en violet.</p> <p><b>HCl</b> : Solution bleue, puis verte et enfin jaune sale.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune dégagement HCl, par dilution solution verte puis bleue.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Précipité violacé. Base soluble dans l'éther.</p> <p><b>CHCl<sup>3</sup></b> : enlève la couleur à ses solutions acétiques.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine, la soie et le coton engallé en un beau violet bleu. <b>Solidité</b> : Les nuances sont extrêmement fugaces à la lumière, très sensibles aux acides forts.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant, CHCl<sup>3</sup> enlève la couleur à ses solutions acides.</p>
<p>A. W. HOFMANN <i>Compt. rend.</i> (1862) 428. » (1863) 945. » » 4033. » » 1131.</p> <p>MONNET et REVERDIN (1874) (chlorure de méthyle)</p> <p>PRUDHOMME <i>Bull. Soc. chim., Paris,</i> (1895), 628, 913.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline verte.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge fuchsine.</p> <p><b>HCl</b> : Solution jaune brun.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, dégagement HCl, par dilution solution verte puis bleue.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Précipité brun. Base soluble dans l'éther.</p> <p><b>CHCl<sup>3</sup></b> : N'extrait pas de couleur à la solution acétique, si le produit n'est pas coupé de violet bleu.</p> <p><b>Fraudes</b> : Fuchsine et violet de méthyle. Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé en petite quantité pour la teinture de la soie en violet rouge. <b>Solidité</b> : Comme fuchsine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. Couleur enlevée par l'alcool amylique, mais non par le chloroforme.</p>
<p>LATH et GRIMAUX <i>Bull. Soc. chim., Paris,</i> (1867), 107.</p>	<p>Poudres ou morceaux à reflets bronzés, odeur de chlorure de benzyle.</p> <p>Mêmes réactions que le violet cristallisé.</p> <p><b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur soie un violet bleu, moins pur que violet cristallisé. <b>Solidité</b> : un peu moins fugace à la lumière que violet cristallisé. Même caractérisation sur fibre.</p>

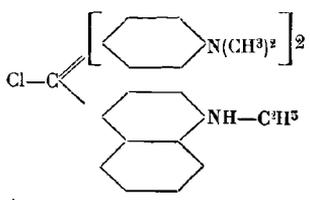
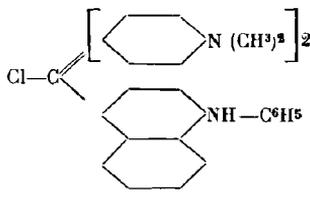
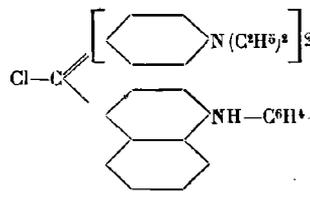
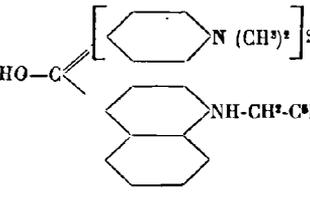
NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
322	a <i>Triparamidodiphényltolylcarbinol trisulfonate de sodium.</i> b <b>Fuchsine acide.</b> Fuchsine S. Fuchsine AS. Rubine acide. Rubine S.	Sulfonation de la Rosaniline par l'acide sulfurique fumant.  <i>On rencontre aussi dans le commerce la parafuchsine sulfonée.</i>	 $C^{20} H^{18} N^3 S^3 O^{10} Na^3$
323 324	a <i>Diméthyl triparamidodiphényltolylcarbinol trisulfonate de sodium.</i> b <b>Violet rouge 4RS.</b> b <b>Violet rouge 5RS.</b>	Sulfonation de la diméthylrosaniline par $SO^3H^2$ fumant.  Ethylation de la fuchsine S par $C^2H^5I$ et NaOH.	 $C^{22} H^{22} N^3 S^3 O^{10} Na^3$
325	a <i>Pentaméthylmonobenzyltriparamido triphénylcarbinol sulfonate de sodium.</i> b <b>Violet acide 4BN.</b> Violet acide. Violet acide 6 B.	Condensation de la tétraméthyl diamidobenzophénone avec benzylméthylaniline, sulfonation de la leuco et oxydation.	 $C^31 H^{34} N^3 SO^4 Na$
326	a <i>Diméthyl diéthyl dibenzyl triparamido triphénylcarbinol disulfonate de sodium.</i> b <b>Violet acide 6B.</b> (A. G. für aniline). Violet Formyle S4B. (Cassella).	Condensation de l'acide benzylethylaniline sulfonique avec l'aldéhyde paradiméthylamidobenzyle. Oxydation de l'acide leucosulfonique obtenu.  Oxydation d'un mélange de diméthylaniline et de diéthyl diamido diphenylméthane.	 $C^{39} H^{41} N^3 S^2 O^7 Na^2$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p><b>BADISCHE</b> <i>D.R.P.</i>, 2096, 16 décembre 1877. <i>Monit. scient.</i> (1881), 748.</p> <p><b>E. JACOBSEN</b> <i>D.R.P.</i>, 3764, 1<sup>er</sup> mars 1879 <i>Monit. scient.</i> (1881), 752.</p> <p><b>KALLE et C<sup>e</sup></b> <i>D.R.P.</i>, 19721, 30 nov. 1881. <i>Monit. scient.</i> (1882), 396.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre verte à aspect métallique. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très soluble, rouge vineux. <b>HCl</b> : Fonce la nuance. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, par dilution, rouge vineux. <b>Alc. caust.</b> : Solution décolorée, l'éther n'enlève pas la base. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Sur solution acétique, rien. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Très employé pour la teinture de la laine, se teint sur bain acide. <b>Solidité</b> : Plus solide à la lumière que fuchsine; ne résiste pas aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante, la solution est foncée par les acides, décolorée par les alcalis. A été employé pour la coloration frauduleuse des vins, se reconnaît aisément avec le réactif Bellier : <i>acétate mercurique et MgO</i>. Le vin bouilli avec le réactif est décoloré, une goutte d'acide fait apparaître la coloration rose.</p>
<p><b>BADISCHE</b> <i>D.R.P.</i>, 2096, 16 décembre 1877. <i>Monit. scient.</i> (1881), 748.</p> <p><b>H. CARO</b> <i>Amer. pat.</i>, 204797 (1878).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge fuchsine. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, rouge fuchsine. <b>Alc. caust.</b> : Solution décolorée à chaud. <b>Ether, CHCl<sup>3</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> S'emploie aux mêmes usages que la fuchsine acide, donne des tons plus violacés. <b>Même solidité, même caractérisation sur fibre.</b></p>
<p><b>BADISCHE</b> <i>D.R.P.</i>, 27789, 18 décembre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 178.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Solution bleue, verte puis jaune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, par dilution, olive, verte et bleue. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu, à chaud, décoloration. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Sur solution acétique extrait la totalité de la couleur.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en bain acide en beau violet moyen. <b>Solidité</b> : Résiste assez bien aux alcalis, moins à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre lâche à l'acide acétique bouillant, CHCl<sup>3</sup> extrait la couleur de la solution acétique.</p>
<p><b>A. G. FÜR ANILINE</b> <i>D.R.P.</i>, 50782, 9 av. 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 103.</p> <p><b>CASSELLA</b> <i>D.R.P.</i>, 62339, 29 décembre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 1228.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violette. <b>HCl</b> : Solution bleu vert. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution bleu vert. <b>Alc. caust.</b> : Rien. A chaud, décoloration. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : sur solution acétique, partiellement soluble. <b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en violet très bleuté. <b>Solidité</b> : Plus solide à la lumière que violet cristallisé, les nuances engalées résistent bien au foulon et à l'eau.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre lâche à l'acide acétique bouillant. <b>NaOH</b> : Fibre bleu violacé.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
327	a <i>Tétréthyl dibenzyl triparamido triphénylcarbinol disulfonate de sodium.</i> b <b>Violet acide 6 B.</b> (Geigy).	Condensation du diéthyl dibenzyl diphenyl benzhydrol sulfon conjugué avec de la diéthylaniline. Oxydation du leuco composé en matière colorante.	 $C^{37} H^{37} N^3 S^2 O^7 Na^3$
328	b <b>Violet acide 7 B.</b> (Badische).	Homologue inférieur tétraméthylé dibenzylé.	$C^{37} H^{37} N^3 S^2 O^7 Na^3$
329	a <i>Tétréthyl méthylphényl triparamido triphénylcarbinol monosulfonate de sodium.</i> b <b>Violet alcalin.</b>	Condensation de la méthyl diphenylamine avec la tétréthyl diamidobenzophénone en présence d'oxychlorure de phosphore, sulfonation et oxydation de la leuco.	 $C^{64} H^{64} N^4 O^2 Na$
330	a <i>Tétraméthyl tolyl triamido éthoxy triphénylcarbinol monosulfonate de sodium.</i> b <b>Violet acide 6 BN.</b> (Badische).	Sulfonation par H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant du colorant résultant de la réaction du tétraméthyl diamido benzophénone chlorure sur la métaéthoxyphénylparatolyamine.	 $C^{64} H^{64} N^4 O^2 Na$
331	a <i>Tétraméthyl dibenzyl triparamido triphénylcarbinol disulfonate de sodium.</i> b <b>Violet acide 10 B.</b>	Condensation de la dibenzylaniline métasulfonée avec une molécule d'hydrol en présence d'acide acétique. Sulfonation et oxydation du leuco dérivé.	 $C^{37} H^{36} N^3 S^3 O^{10} Na^3$

DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE (Dérivés de la Rosaniline) 391

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>J.-R. GEIGY <i>D.R.P.</i>, 59811 (1890). <i>Engl. pat.</i>, 21284.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleue. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Solution verte, puis jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution orangé rougeâtre, par dilution solution violette. <b>Alc. caust</b> : Précipité violet bleu. <b>CHCl<sup>3</sup></b> sur solution acétique, partiellement soluble.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en nuances analogues au violet Formyle. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 27789, 17 décembre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 338.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Précipité bleu, soluble excès. solution jaune verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune rougeâtre, par dilution, précipité vert sale. <b>Alc. caust</b> : Précipité bleu.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine sur bain neutre ou légèrement alcalin (borax). Donne un violet très bleu. <b>Solidité</b> : Bonne solidité au lavage et aux alcalis, plus solide à la lumière que le violet cristallisé. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre lâche à l'acide acétique bouillant.</p>
<p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 62539, 17 juin 1891. <i>Monit. scient.</i> 1892, 75. <i>Brev. franç.</i>, n° 214574.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violette. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Solution violet sale, puis brun rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge brun, par dilution violette. <b>Alc. caust</b> : Précipité violet, à chaud, solution décolorée. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Sur solution acétique extrait la couleur.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en bain acide en violet bleu. <b>Solidité</b> : Résiste assez bien aux alcalis et à l'eau. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre lâche à C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. CHCl<sup>3</sup> extrait la couleur.</p>
<p>F.-F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 69654, 14 octobre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 202. <i>Brev. franç.</i>, 217026.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet bleu. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Solution bleue, verte, puis jaune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution verte, puis bleue. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Sur solution acétique extrait partiellement la couleur.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine en bain acide en bleu violacé, employé en combinaison avec le vert acide comme substitut d'indigo. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière. Résiste assez bien aux acides et au lavage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre lâche à l'acide acétique bouillant.</p>

NUMÉROS	α NOM SCIENTIFIQUE β NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
332	<p>a <i>Tétraméthyl diparamido-diphényl, ethyl α amido-naphthylcarbinol (chlorhydrine).</i></p> <p>b <b>Bleu Victoria R.</b></p>	<p>Condensation de la tétraméthyl diamido-benzophénone avec 1 mol. d'éthyl α naphtylamine en présence de POCl<sub>3</sub>.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{29} H^{32} N^3 Cl</math></p>
333	<p>a <i>Tétraméthyl diparamido-diphényl, phényl α amido-naphthylcarbinol (chlorhydrine).</i></p> <p>b <b>Bleu Victoria B.</b></p>	<p>Condensation de la tétraméthyl diamido-benzophénone avec 1 molécule de phényl α naphtylamine</p> <p>Condensation de l'hydrol avec 1 moléc. de nitrosophényl α naphtylamine. Oxydation et saponification du groupe NO.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{33} H^{38} N^3 Cl</math></p>
334	<p>b <b>Bleu Victoria 4R.</b></p>	<p>Obtenu avec la méthylphényl α naphtylamine.</p>	<p style="text-align: center;"><math>C^{33} H^{38} N^3 Cl</math></p>
335	<p>a <i>Tétréthyl diparamido-diphényl, méthyl phényl α amido-naphthyl carbinol (chlorhydrine).</i></p> <p>b <b>Bleu de nuit.</b></p>	<p>Condensation de la tétréthyl diamido-benzophénone avec 1 mol. de méthylphényl α naphtylamine.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{38} H^{42} N^3 Cl</math></p>
336	<p>a <i>Tétraméthyl diparamido-diphényl benzyl α amido-naphthylcarbinol sulfonate de sodium.</i></p> <p>b <b>Bleu Victoria B nouveau.</b> (Bayer).</p>	<p>Condensation de la tétraméthyl diamido-benzophénone avec la benzyl α naphtylamine en présence de POCl<sub>3</sub> et sulfonation.</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C^{31} H^{34} N^3 SO^3 Na</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p style="text-align: center;"><b>BADISCHE</b></p> <p><i>D.R.P.</i>, 27789, 18 décembre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 338. <i>Brev. franç.</i>, 460090.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleue. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, à chaud solution bleue, par refroidissement petits cristaux verts brillants. <b>HCl</b> : Solution verte, puis jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, vert clair. <b>Alc. caust.</b> : Précipité floconneux brun. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la solution acétique.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine et la soie en bain peu acide en bleu plus rouge que la marque B, unit mieux. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, très solide au foulon.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. CHCl<sup>3</sup> extrait la couleur de la solution.</p>
<p style="text-align: center;"><b>BADISCHE</b></p> <p><i>D.R.P.</i>, 27032, 22 octobre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 178. L. CASSELLA et C<sup>ie</sup> <i>D.R.P.</i>, 65733 (1891).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleue. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid, à chaud solution bleue. <b>HCl</b> : Précipité bleu, puis vert et enfin brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution précipité vert. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun violacé, soluble CHCl<sup>3</sup> rouge brun. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Sur solution acétique extrait la couleur. <b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Très employé pour la teinture de la laine en bleu solide au foulon. <b>Solidité</b> : Résiste bien au foulon et au lavage, mal à la lumière et au frottement.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p>Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant, CHCl<sup>3</sup> extrait la couleur de la solution.</p>
<p style="text-align: center;"><b>BADISCHE</b></p> <p><i>D.R.P.</i>, 27789, 18 décembre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 338.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violette à reflets bronzés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble en bleu. <b>HCl</b> : Précipité vert, puis solution jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution précipité vert, puis bleu. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun rouge soluble dans CHCl<sup>3</sup> en rouge brun. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur en solution acétique.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine et la soie en un bleu magnifique conservant son éclat à la lumière artificielle. Les nuances chromées sont très solides au savonnage. <b>Solidité</b> : Solide au savonnage et au foulon, très fugace à la lumière.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p>Comme Bleu Victoria.</p>
<p style="text-align: center;"><b>F. F. BAYER</b></p> <p><i>D.R.P.</i>, 69863, 17 août 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 206. <i>Brev. franç.</i>, 247026.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline gris bleu, reflets verts. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Solution verte, puis jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution verte, puis bleue. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun, soluble CHCl<sup>3</sup> en bleu pur. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Sur solution acétique extrait la couleur. <b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine sur bain neutre ou peu acide en un bleu plus rouge que Victoria B, unit mieux. Même solidité</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p>Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, la liqueur traitée par NaOH devient brun rouge, CHCl<sup>3</sup> en extrait la couleur en bleu passant au brun rouge.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
337	a <i>Tripavamido tricrésylcarbinol (chlorhydrine)</i> . b <b>Fuchsine MLB brevetée.</b> Fuchsine nouvelle.	Chauffage de la combinaison méthylénique obtenue en faisant réagir la formaldéhyde sur 2 mol. d'orthotoluidine avec 1 mol. de chlorhydrate d'orthotoluidine, du paranitrotoluène et Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \text{NH}^2 \end{array} \right]_3$ $\text{C}^{28} \text{H}^{24} \text{N}^3 \text{Cl}$
338	a <i>Iodométhylate de penta et hexaméthylpararosaniline</i> . b <b>Vert Méthyle.</b> Vert lumière. Vert étincelle. Vert de Paris. Vert solide. Vert de méthylaniline.	Action de l'iode, du nitrate ou du chlorure de méthyle sur le violet de méthyle. <i>On rencontre aussi le chlorozincate du chlorométhylate.</i>	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \text{NH}-\text{CH}^3 \end{array} \right]_2$ $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{CH}^3)_3 \text{I}$ $\text{C}^{26} \text{H}^{23} \text{N}^3 \text{I} \text{Cl}$ $\text{C}^{26} \text{H}^{23} \text{N}^3 \text{Cl}^2 + \text{ZnCl}^2$
339	b <b>Vert Ethyle.</b>	Obtenu avec le bromure ou le chlorure d'éthyle.	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \text{NH}-\text{CH}^3 \end{array} \right]_2$ $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{CH}^3)_3 \text{I}$ $+ \text{H}^2\text{O}$ $\text{C}^{25} \text{H}^{31} \text{N}^3 \text{Cl}^2 + \text{ZnCl}^2$ $\text{C}^{25} \text{H}^{31} \text{N}^3 \text{Cl}^2 (\text{NO}^2)^3 \text{O}$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALE CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i>, 61146, 28 novembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1891), 436.</p>	<p>Asp. : Poudre cristalline rouge violacé, reflets verts.  <math>H^2O</math> : Très soluble à froid en rouge violacé.  <math>HCl</math> : Solution jaune rougeâtre.  <math>H^2SO^4</math> : Dégagement <math>HCl</math>, solution jaune rougeâtre, par dilution, solution rouge vineux.                      Alc. caust. : Précipité rouge sale à froid, à chaud décoloration.  <math>CHCl^3</math> : Sur solution acétique, rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la laine, la soie et le coton engallé en rouge plus violacé que fuchsine.                      Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>POIRRIER (1868) BOURGEOIS et ROSENSTIEHL LAUTH et BAUBIGNY <i>Compt. rend.</i> (1873), 1497.</p> <p>MONNET et REVERDIN Pli cacheté, 26 novembre 1874. <i>Monit. scient.</i> (1878), 124.</p> <p>A.-W. HOFMANN <i>Ber.</i> (1873), 6, 363.</p> <p>ROSENSTIEHL <i>Bull. Soc. chim.</i>, Paris (1895), 13, 546.</p>	<p>Asp. : Poudre cristalline verte.  <math>H^2O</math> : Solution vert bleu.  <math>HCl</math> : Solution jaune rougeâtre, par dilution, verte.  <math>H^2SO^4</math> : Solution jaune brun, par dilution, verte.                      Alc. caust. : Décoloration.  <math>CHCl^3</math>, Alcool amylique : Insoluble.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la soie en vert bleuâtre. N'est plus guère employé.  <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière, devient violet au fer chaud.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre démontée par <math>C^2H^4O^2</math> bouillant, par <math>CHCl^3</math> rien.</p>
<p>J. KEISSER <i>Brev. franç.</i>, 18 av. 1866. <i>Société la Fuchsine.</i></p> <p>A.-W. HOFMANN et GIRARD <i>Ber.</i> (1869), 2, 442.</p> <p>LÉON LEFÈVRE <i>Bull. Soc. chim.</i>, Paris (1895), 13, 247.</p> <p>ROSENSTIEHL <i>Bull. Soc. chim.</i>, Paris (1895), 13, 546.</p>	<p>Mêmes réactions que Vert méthyle.</p>	<p>Plus dans le commerce.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
341	<p>a <i>Triphényltriparamidotriphényl carbinol (chlorhydrine).</i></p> <p>b <b>Bleu de diphénylamine à l'alcool.</b> Bleu direct. Bleu de Bavière à l'alcool.</p>	<p>Chauffage de la diphénylamine avec du sesquichlorure de carbone.</p> <p>Chauffage de la diphénylamine avec de l'acide oxalique.</p>	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5 \right]_3$ <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{37} \text{H}^{30} \text{N}^3 \text{Cl}</math></p>
342	<p>a <i>Triphényltriparamido diphényltolyl carbinol (chlorhydrine).</i></p> <p>b <b>Bleu d'aniline à l'alcool.</b> Bleu alcool. Bleu opale. Bleu de nuit. Bleu lumière. Bleu de Hesse. Bleu de gentiane 6 B.</p>	<p>Chauffage de la fuchsine ou de la parafuchsine avec de l'aniline à 180° en présence d'acide benzoïque ou d'acétate de soude.</p> <p><i>Les marques les plus bleues sont obtenues avec la parafuchsine et sont analogues au bleu de diphénylamine.</i></p>	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$ <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{28} \text{H}^{32} \text{N}^2 \text{Cl}</math></p>
343	<p>a <i>Triphényltriparamidotriphényl carbinol monosulfonate de sodium ou d'ammonium.</i></p> <p>b <b>Bleu alcalin D.</b></p>	<p>Sulfonation du bleu de diphénylamine à l'alcool, par <math>\text{H}^2\text{SO}_4</math> ordinaire à basse température.</p>	$\text{OH}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5 \right]_2$ <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{37} \text{H}^{28} \text{N}^2 \text{SO}^2\text{Na}</math></p>
344	<p>a <i>Triphényltriparamidotriphényl tolyl carbinol monosulfonate de sodium ou d'ammonium.</i></p> <p>b <b>Bleu alcalin.</b> Bleu Nicholson. Bleu soluble. Bleu d'aniline à l'eau.</p>	<p>Homologue supérieur obtenu par sulfonation du Bleu d'aniline.</p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{37} \text{H}^{30} \text{N}^2 \text{SO}^2\text{Na}</math></p>

DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE (Dérivés de la Rosaniline) 397

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>GIRARD et DE LAIRE <i>Brev. franc.</i>, 21 mai 1866 <i>Traité des dérivés de la houille</i> (1873), 591.</p> <p>A. HAUSDORFER <i>Ber.</i> (1890), 1962.</p> <p>GIRARD et DE LAIRE <i>Brev. franc.</i>, 45826, 6 juillet 1860.</p> <p>A.-W. HOFMANN <i>Ann.</i> (1864), 132, 160.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre à reflets cuivrés, odeur de diphenylamine.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble.  <b>Alc.</b> : Solution bleue.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution précipité bleu. Soluble dans C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>.  <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Enlève la couleur à la solution acétique.</p> <p>Mêmes réactions que le précédent.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la soie sur bain de savon coupé en bleu. Les nuances les plus pures sont obtenues avec le bleu de diphenylamine.</p> <p><b>Solidité</b> : Bonne solidité à l'eau et au savonnage, résiste mal à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p>Fibre démontée par l'alcool bouillant. L'alcool étant chassé par distillation et la couleur dissoute dans C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, CHCl<sup>3</sup> extrait la couleur de cette solution.</p>
<p>NICHOLSON <i>Brev. angl.</i>, 1<sup>er</sup> juin 1862. <i>Brevet. français</i>, 54827, 24 juin 1862. <i>Monit. scient.</i> (1865), 633.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu indigo.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble en bleu.  <b>HCl</b> : Précipité bleu.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution précipité bleu.  <b>Alc. caust.</b> : Solution brun rouge.  <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> : Précipité bleu, légèrement soluble CHCl<sup>3</sup>.</p> <p>Mêmes réactions que le précédent.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint la laine et la soie en bain alcalin, la fibre incolore devient bleu foncé à l'avivage.</p> <p><b>Solidité</b> : Bonne solidité à l'eau, plus solide à la lumière que bleu alcool.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b></p> <p>Fibre décolorée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> faible bouillant, démontée par les solutions concentrées, la liqueur incolore donne par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> un précipité bleu, partiellement soluble dans CHCl<sup>3</sup>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
345	a <i>Triphényl triparamidodiphénylcarbinol disulfonate de sodium ou d'ammonium.</i> b <b>Bleu de Bavière DSF.</b>	Sulfonation à 60-70° du bleu de diphénylamine ou des bleus à l'alcool, au moyen de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> à 66°.	$\text{OH}-\text{C} \begin{cases} \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na} \right]_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ <p style="text-align: center;">C<sup>37</sup> H<sup>27</sup> N<sup>3</sup> S<sup>2</sup> O<sup>6</sup> Na<sup>2</sup> C<sup>38</sup> H<sup>29</sup> N<sup>3</sup> S<sup>2</sup> O<sup>6</sup> Na<sup>2</sup></p>
346	a <i>Triphényl triparamidodiphényltolylcarbinol disulfonate de sodium ou d'ammonium.</i> b <b>Bleu pour soie.</b> Bleu disulfo. Bleu de chine pour soie. Bleu marine. Bleu lumière.	Les marques commerciales de bleu pour soie sont en général des mélanges de di et tri sulfos.	
347	a <i>Triphényl triparamidodiphénylcarbinol trisulfonate de sodium, calcium ou ammonium.</i> b <b>Bleu de Bavière DBF.</b> Bleu méthyle MBJ. Bleu méthyle à l'eau. Bleu verdâtre pour coton.	Sulfonation du bleu de diphénylamine ou des bleus à l'alcool par H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> concentré à 100°.	$\text{OH}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na} \right]_3$ <p style="text-align: center;">C<sup>37</sup> H<sup>26</sup> N<sup>3</sup> S<sup>3</sup> O<sup>9</sup> Na<sup>3</sup> C<sup>38</sup> H<sup>28</sup> N<sup>3</sup> S<sup>3</sup> O<sup>9</sup> Na<sup>3</sup></p>
348	a <i>Triphényl rosaniline trisulfonate de sodium, calcium ou ammonium.</i> b <b>Bleu à l'eau 6B.</b> Bleu opale pour coton. Bleu coton. Bleu de Chine. Bleu marine extra verdâtre. Bleu trisulfo.		
349	a <i>Trisulfo pararosaniline symétrique.</i> b <b>Bleu d'Helvétie.</b> (Geigy).	Condensation de deux mol. de monosulfodiphénylamine avec formaldéhyde. Condensation de l'hydrol sulfoné avec 1 mol. de monosulfodiphénylamine en présence d'oxydant.	$\text{OH}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na} \right]_3$ <p style="text-align: center;">C<sup>37</sup> H<sup>26</sup> N<sup>3</sup> S<sup>3</sup> O<sup>9</sup> Na<sup>3</sup></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>NICHOLSON <i>Engl. pat.</i>, 1<sup>er</sup> juin 1862. <i>Brev. franç.</i>, n° 54827, 24 juin 1862. <i>Monit. scient.</i> (1865), 633.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu pâle. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Précipité bleu, soluble par dilution. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, précipité bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge brun, par CHCl<sup>3</sup> rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la soie sur bain très peu acide en bleu pur. <b>Solidité</b> : Assez bonne solidité à l'eau. Ne résiste pas au foulon. Plus solide à la lumière que Bleu alcool.  <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre lâche à l'acide acétique bouillant. CHCl<sup>3</sup> rien.</p>
<p>NICHOLSON <i>Engl. pat.</i>, 1<sup>er</sup> juin 1862. <i>Brev. franç.</i>, n° 54827, 24 juin 1862. <i>Monit. scient.</i> (1865), 633.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu marine. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Faible rien, concentré, précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, précipité bleu, puis solution bleue. <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge brun, par CHCl<sup>3</sup> rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la soie en bain fortement acide, employé pour la teinture de coton mordancé au tannin et de la pièce soie. <b>Solidité</b> : Résiste mal aux alcalis et au lavage, plus solide à la lumière que bleu alcalin.  <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'eau bouillante, solution décolorée par NH<sup>3</sup>, bleuit par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>. CHCl<sup>3</sup> rien.</p>
<p>J.-R. GEIGY <i>D.R.P.</i>, 30 décembre 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 343.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline bleue à reflets verts. Mêmes réactions que Bleu coton.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne en teinture sur soie et coton des bleus d'une grande pureté de ton. Même solidité que bleu coton. Même caractérisation sur fibre.</p>

MATIÈRES COLORANTES AMIDÉES DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE  
N'AYANT QU'UN INTÉRÊT HISTORIQUE OU D'UN EMPLOI TRÈS RESTREINT

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
350	<b>Vert solide 3 B en cristaux.</b> Vert Victoria 3 B.	Condensation de la diméthylaniline avec la benzaldéhyde métadichlorée.	IND. CHIM. BALE.
350*	<b>Vert au chrome.</b>	Condensation de l'hydrol de Michler avec l'acide benzoïque.	F.-F. BAYER. — <i>D.R.P.</i> , 58483, 21 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 886.
351	<b>Vert Helvétia.</b> Vert acide.	Sulfonation de la leucobase du vert malachite et oxydation par PbO <sup>2</sup> .	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 6714, 27 octobre 1878. <i>Monit. scient.</i> (1881), 750.
352	<b>Viridine.</b>	Oxydation par As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> de la benzyl diphénylamine.	MEISTER L. et BRÜNING. — <i>D.R.P.</i> , 8251, 24 juin 1879. <i>Monit. scient.</i> (1881), 753.
353	<b>Vert alcalin.</b>	Sulfo du précédent obtenu par condensation de diphénylamine sulfonée avec benzaldéhyde.	A. G. FÜR ANILINE. — <i>D.R.P.</i> , 73126, 9 avril 1889. <i>Monit. scient.</i> (1894), 69. <i>Brev.</i>
354	<b>Vert solide extra bleuâtre</b> (Bayer)	Chauffage de la leuco du vert métamidé avec du chlorure de benzyle et NaOH. Sulfonation et oxydation.	F.-F. BAYER. — <i>D.R.P.</i> , 37067, 10 décembre 1885. <i>Friedlaender I.</i> 120.
355	<b>Vert de Paris.</b>	Oxydation de la benzylaniline.	POIRRIER, LAUTH et BARDY. — <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1871), 156.
356	<b>Violet benzylé B</b> (Badische).	Condensation de la tétraméthylidiamidobenzophénone avec la dibenzylaniline.	BADISCHE. — <i>D.R.P.</i> , 27789, 17 décembre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 338.
357	<b>Violet benzylé 2 B</b> (Badische).	Homologue supérieur obtenu avec la tétrahyldiamidobenzophénone.	BADISCHE. — <i>D.R.P.</i> , 27789, 17 décembre 1883. <i>Monit. scient.</i> (1884), 338.
358	<b>Rosotoluidine.</b>	Oxydation d'un mélange d'ortho et de paratoluidine (toluidine brute).	COUPIER. — <i>Monit. scient.</i> , 1867, 56. ROSENSTIEHL. — <i>Bull. Mulhouse</i> , 1868, 543.
359	<b>Violet Impérial.</b> Dahlia impérial.	Phénylation incomplète de la rosaniline (monophényltrosaniline).	GIRARD et DE LAIRE. — <i>Brev. franc.</i> , 45826 (1860).

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
360	Violet de Parme. Violet impérial B. Violet à l'alcool. Regina Purple.	Rosaniline diphénylée.	GIRARD et DE LAIRE. — <i>Brev. franc.</i> , 45326 (1860).
361	Violet de fuchsine. Violet de Parme soluble.	Sulfonation de la diphénylrosaniline.	CLAVEL. — <i>Brev. franc.</i> , 55738 (1862).
362	Pourpre de Spiller.	Méthylation du violet de Parme.	
363	Violet alcool.	Rosaniline benzylée.	LAUTH et GRIMAUX. — <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1867), 105.
364	Violet acide (Dahl).	Sulfo du précédent.	DAHL. — <i>D.R.P.</i> , 37931, 18 février 1886. <i>Friedlaender I</i> , 116.
365	Bleu Collin. Bleu verdâtre.	Chauffage de la rosaniline avec de la toluidine brute.	COLLIN. — <i>Brev. franc.</i> , 54191, 16 mai 1862.
366	Bleu Blackley.	Sulfonation du bleu Collin.	LEVINSTEIN. — <i>Brev. franc.</i> , 64355, 2 septembre 1864. <i>Monit. scient.</i> (1865), 420.
367	Bleu de Java.	Chauffage de la rosaniline avec de la paraphénylène diamine en présence d'acide benzoïque.	DAHL. — <i>D.R.P.</i> , 36900, 11 mars 1886. <i>Monit. scient.</i> (1886), 355.
368	Azuline.	Chauffage de l'acide rosolique avec de l'aniline (triphénylrosaniline).	GUINON, MARNAS et BONNET. — <i>Brev. franc.</i> , 54911, 21 juillet 1862. <i>Monit. scient.</i> (1871), 267.
369	Bleu de méthylidiphénylamine.	Oxydation de la méthylidiphénylamine par $As_2O_5$ .	BARDY. — <i>Brev. franc.</i> , 88713, 31 janvier 1870. <i>Monit. scient.</i> (1870), 553.
370	Nouveau bleu de Hoechst.	Condensation de la méthylidiphénylamine avec $COCl_2$ puis sulfonation.	MEISTER L. et BRÜNING. — <i>D.R.P.</i> , 34463, 24 juil. 1884. <i>Monit. scient.</i> (1885), 258.
371	Géranosine.	Action de l'eau oxygénée sur la rosaniline.	LUTHRINGER, SOCIÉTÉ LA FUCHSINE. — <i>Brev. franc.</i> , 77404, 7 août 1867. <i>Monit. scient.</i> (1868), 39.
372	Ecarlate d'Ulrich.	Action de $Pb(NO_3)_2$ sur la rosaniline.	ULRICH. — <i>Brev. franc.</i> , 84872, 3 mars 1869.
373	Bleu de Mulhouse.	Chauffage d'une solution alcoolique de fuchsine avec de la gomme laque et $CO_2Na_2$ .	GROSRENAUD et SCHOEFFER. — <i>Monit. scient.</i> (1861), 242.

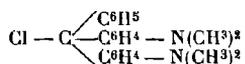
## DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

1<sup>er</sup> TYPE DE PRÉPARATION

## Condensation avec la benzaldéhyde

## Tétraméthylamidotriphénylcarbinol

(Chlorhydrine)

*Vert Malachite*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 299.

**Préparation.** — Le Vert Malachite s'obtient en oxydant, avec le peroxyde de plomb, la *leucobase* préparée par condensation de la diméthylaniline avec la benzaldéhyde, en présence d'acide chlorhydrique ou de chlorure de zinc.

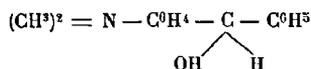
On emploie les réactifs suivants :

- 10 gr. Benzaldéhyde
- 25 gr. Diméthylaniline
- 12 gr. Acide chlorhydrique (1).

On mélange les réactifs dans une capsule de porcelaine de 250 cc. qu'on maintient dans un bain-marie bouillant.

Les réactifs, qui forment deux couches au début, constituent bientôt une masse homogène qui devient de plus en plus visqueuse au fur et à mesure du chauffage.

(1) NOTA. — Cette quantité d'acide chlorhydrique correspond aux 2/3 de celle nécessaire pour salifier toute la diméthylaniline. En présence d'un excès d'acide, on obtiendrait du *diméthylamidobenzhydrol* :



Pour suivre la marche de la réaction, on prélèvera de temps en temps des échantillons de la masse qu'on traitera par l'eau chlorhydrique, de façon à dissoudre toute la diméthylaniline, puis on extraira avec un peu d'éther. En évaporant celui-ci sur un verre de montre, on obtiendra des gouttes huileuses, d'odeur caractéristique *de benzaldéhyde*. L'extraction à l'éther enlève en même temps une petite quantité de leucobase qui se dépose à l'état de poudre blanche amorphe, en même temps que la benzaldéhyde, mais ne masque pas son odeur.

*La réaction sera terminée* lorsqu'on ne pourra plus, dans ces essais, déceler la présence de la benzaldéhyde. Ce résultat sera atteint après sept heures environ de chauffage au bain-marie. Le produit se présente alors sous forme d'une masse verdâtre, visqueuse à chaud, presque solide à froid.

On ajoutera ensuite au mélange :

*100 cc. d'eau renfermant 6 gr. de soude*

pour saturer l'acide chlorhydrique qui s'est combiné à la leucobase formée, puis on fondra le mélange au bain-marie. On l'introduira alors dans un ballon d'un litre environ, dans lequel on fera passer un courant de vapeur d'eau pour entraîner la diméthylaniline.

On arrêtera la distillation lorsqu'il ne se condensera plus de diméthylaniline, reconnaissable à son insolubilité dans l'eau. Finalement, il restera dans le ballon *le tétraméthylidiamidotriphénylméthane brut*.

On décantera l'eau du ballon, laissera égoutter quelque temps la base en retournant le ballon au-dessus d'une capsule, puis on la lavera avec 20 cc. d'alcool froid pour éliminer l'eau et on laissera égoutter de nouveau.

On introduira alors dans le ballon :

*150 cc. d'alcool absolu*

puis on chauffera au bain-marie le ballon muni d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à dissolution complète de la base. Le liquide filtré est coloré en vert clair ; par refroidissement il laisse déposer des houppes blanches qu'on essorera à la trompe, lavera avec un peu d'alcool froid pour éliminer la matière colorante verte, puis séchera sur une brique en plâtre.

Le produit ainsi obtenu fond à 120° : il est constitué par la *leucobase pure* du vert Malachite.

Les eaux mères évaporées laissent déposer une nouvelle quantité de leucobase.

## Oxydation de la leucobase

Pour oxyder la leucobase on emploiera :

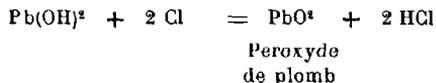
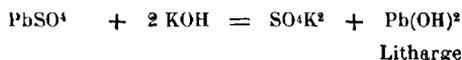
12 gr. leucobase  
14 cc. d'acide chlorhydrique  
700 cc. d'eau

Bioxyde de plomb }  
humide contenant } 9 gr. de bioxyde de plomb pur.

« Préparation du peroxyde de plomb. — On préparera le peroxyde de plomb à partir du sulfate de plomb, qui est un résidu de préparation dans la fabrication des couleurs.

« Ce composé, traité par une solution concentrée de potasse à l'ébullition, donne du peroxyde de plomb quand on y dirige un rapide courant de chlore.

Equations :



« Pour obtenir de bons résultats, on dirige un rapide courant de chlore dans un mélange de :

100 gr. potasse caustique dissoute dans  
200 cc. d'eau  
avec 100 gr. sulfate de plomb

le tout étant maintenu à l'ébullition dans une capsule.

« On observe d'abord la formation de *litharge* par action de la potasse à chaud sur le sulfate de plomb, puis sous l'action du chlore, la litharge se transforme en *minium* et finalement en *peroxyde de plomb*. Le précipité blanc de sulfate de plomb devient peu à peu rougeâtre, puis rouge orangé et enfin puce. A ce moment, la transformation est terminée et on arrête le courant de chlore. Si on prolongeait la réaction, la couleur puce deviendrait grise et on obtiendrait du *plombate de potassium*.

« Dès qu'on a obtenu la couleur puce, on étend d'eau la liqueur et on y ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique pour neutraliser la potasse. On lave ensuite à l'eau pour éliminer le chlorure de potassium. Après avoir bien égoutté le peroxyde de plomb, on en prélève un échantillon moyen qu'on titre par l'iode et l'hyposulfite de soude.

« *Titrage du peroxyde de plomb.* — On pèse la totalité du peroxyde humide et on l'enferme dans un flacon bien bouché. On agite la masse de façon qu'elle soit bien homogène, et on en fait tomber environ 20 grammes dans un ballon de 200 cc. préalablement séché et taré.

« On détermine exactement le poids du peroxyde humide introduit dans le ballon. On munit alors celui-ci d'un bouchon portant un tube en S et un tube abducteur se rendant dans un ballon renfermant un volume connu d'une liqueur titrée d'iode dissous dans l'iodure de potassium.

« On ajoute alors par le tube en S, 30 cc. d'acide chlorhydrique pur concentré et on chauffe peu à peu pour dégager tout le chlore. Lorsque tout le chlore a été dégagé et absorbé par la solution d'iodure de potassium on titre de nouveau l'iode par l'hyposulfite de soude et on en déduit le chlore dégagé et par suite la teneur du peroxyde de plomb humide en peroxyde pur.

« L'équation de décomposition de l'hyposulfite de soude par l'iode est la suivante :  $2 (S^2O^3Na^2) + I^2 = 2 NaI + S^2O^6Na^2.$  »

### *Transformation de la leucobase en vert malachite.*

La leucobase est placée dans un vase à précipiter d'un litre environ, on la dissout dans le mélange d'eau et d'acide chlorhydrique, puis on lui ajoute le bioxyde de plomb délayé dans 100 cc. d'eau, en agitant pendant cinq minutes. Il se produira une magnifique coloration verte. On précipitera le plomb par la quantité théorique de sulfate de soude, on filtrera, puis on additionnera finalement la couleur de :

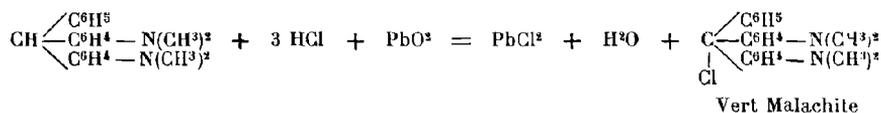
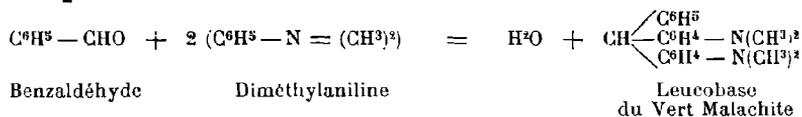
*10 gr. de chlorure de zinc.*

On agitera de nouveau, laissera reposer un quart d'heure, puis on isolera la matière colorante à l'état de combinaison avec le chlorure de zinc, on l'égouttera sur un filtre en calicot, la séchera sur une brique en plâtre, puis finalement à l'étuve vers 40°-50°.

On pourra remplacer le chlorure de zinc par la quantité théorique d'oxalate neutre de potasse qu'on dissoudra à chaud dans la solution de chlorhydrate de vert malachite. Par refroidissement, l'oxalate de vert malachite se déposera en feuillets verts à reflets dorés.

*Purification.* — On purifiera l'oxalate ou le sel de zinc précipités, en les dissolvant à l'ébullition dans la plus petite quantité possible de solution saturée de sel et abandonnant à la cristallisation par refroidissement.

Equations de la réaction :



Caractères — Voyez Tableaux : N° 290.

## 2° TYPE DE PRÉPARATION

### Condensation avec la formaldéhyde

#### Triamidotriphénylcarbinol (Rosaniline)

(Chlorhydrine)

#### *Parafuchsine*



Littérature : Voyez Tableaux : N° 314.

*Préparation.* — Si l'on chauffe de l'aldéhyde formique et de l'aniline, il se forme d'abord un produit de condensation de ces deux corps, l'*anhydroformaniline*. Ce composé chauffé avec une nouvelle molécule d'aniline donne le *diamidodiphénylméthane*. Enfin, en condensant ce dernier corps avec une nouvelle molécule d'aniline en présence d'un oxydant, on obtient la *parafuchsine*.

#### 1° Formation de l'anhydroformaniline

On emploie les réactifs suivants :

20 gr. aniline

20 gr. formaldéhyde commerciale (à 40 o/o d'anhydride).

On mélangera les réactifs dans une capsule de 250<sup>cc</sup> qu'on chauffera au bain-marie, la température de la masse s'élèvera jusqu'à 80-90°. On chauffera le bain-marie à l'ébullition, on y maintiendra le mélange jusqu'à ce que l'odeur de formaldéhyde ait complètement disparu et que la masse soit devenue complètement sèche. Ce résultat sera atteint au bout de quatre heures environ. On obtiendra ainsi une masse blanc grisâtre, constituée par de l'*anhydroformaniline brute* qu'on purifiera par cristallisation dans le toluène bouillant; point de fusion 217°.

2° *Transformation de l'anhydroformaniline en diamidodiphénylméthane et en parafuchsine.*

On emploie les réactifs suivants :

- 20 gr. *anhydroformaniline pure*
- 25 gr. *chlorhydrate d'aniline*
- 17 gr. *d'aniline*
- 13 gr. *nitrobenzène*
- 1 gr. *perchlorure de fer sec*

On placera les réactifs dans un pot en faïence, de 100<sup>cc</sup> environ, chauffé au bain de valvoline, et on les mélangera aussi intimement que possible. Au début, on portera la température du bain vers 130° environ : il se dégagera de la vapeur d'eau. Tant que ce dégagement durera (deux heures), la température du bain d'huile ne dépassera pas 130°. Toute l'eau ayant été chassée, on portera peu à peu le bain vers 180° environ et on maintiendra cette température jusqu'à la fin de l'opération.

La masse deviendra de plus en plus rouge foncé. On suivra la marche de la réaction, en prélevant de temps en temps des essais dans la masse chaude, les dissolvant dans l'eau chlorhydrique bouillante et comparant les couleurs obtenues.

*La réaction sera terminée* lorsque la coloration de cette solution chlorhydrique n'augmentera plus. On pourra également s'assurer en traitant par un excès de soude un échantillon de la solution chlorhydrique, préalablement filtrée pour séparer le nitrobenzène, puis agitant avec l'éther, que l'évaporation de ce dernier ne donne pas de gouttes huileuses d'amines.

Ce résultat sera atteint après trois heures de chauffage environ. Si on continue à chauffer après avoir atteint ce point, on détruit peu à peu la

fuchsine qui devient de plus en plus jaunâtre et de moins en moins soluble dans l'eau chlorhydrique.

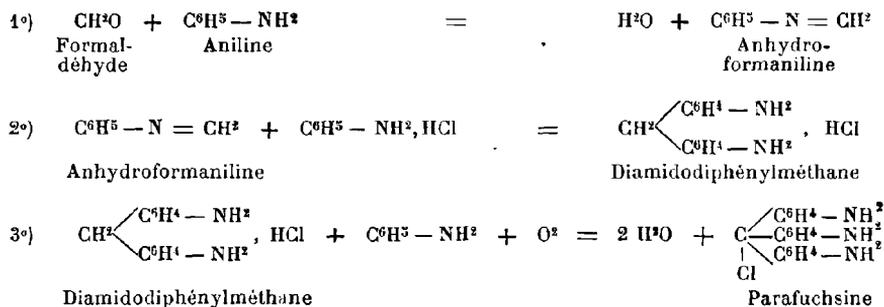
*Purification de la fuchsine brute.* — La fuchsine brute sera placée dans un ballon d'un litre et on chassera l'excès de nitrobenzène par un courant de vapeur d'eau.

Le résidu est épuisé à plusieurs reprises à l'ébullition, par l'eau chlorhydrique bouillante (un volume HCl à 22° B. pour 100 volumes d'eau) jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus sensiblement.

La fuchsine se déposera par refroidissement lent des solutions bouillantes, en cristaux rouges à reflets dorés. Les eaux-mères seront ensuite précipitées par le sel marin.

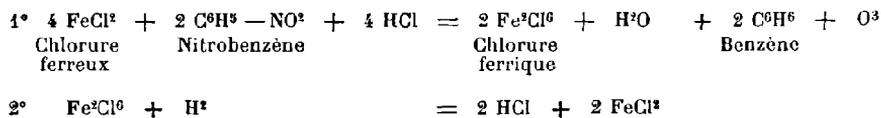
La fuchsine ainsi précipitée pourra être recristallisée en la dissolvant à l'ébullition dans une solution saturée de sel, et abandonnant la solution au refroidissement.

*Equations de la réaction :*



NOTA. — Dans l'oxydation la petite quantité de perchlorure de fer que l'on ajoute au nitrobenzène, sert d'agent de transport de l'oxygène du dérivé nitré sur les amines à oxyder. Sans la présence de ce corps, l'oxydation ne se déclare pas, elle se produit aussitôt dès qu'on en ajoute une trace. Le perchlorure de fer est réduit par l'hydrogène provenant de la condensation des amines, il est réoxydé ensuite par une nouvelle quantité de nitrobenzène, puis réduit de nouveau, etc., etc.

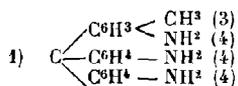
*Equations :*



*Caractères.* — Voyez Tableaux : N° 314.

## 3° TYPE DE PRÉPARATION

## Condensation avec la paratoluidine

Triamidodiphényltolylcarbinol  
(Chlorhydrine)*Fuchsine ordinaire*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 315.

*Préparation.* — On obtient la fuchsine ordinaire en oxydant un mélange d'aniline et d'orthotoluidine en présence de paratoluidine, celle-ci donnant le noyau méthanique qui dans la préparation précédente avait été fourni par la *formaldéhyde*.

Comme oxydant on peut, de même que dans la méthode précédente, employer un grand nombre de corps.

Autrefois on utilisait l'*acide arsénique*, aujourd'hui on emploie de préférence la méthode Coupier dans laquelle on utilise le mélange de *nitrobenzène* avec une petite quantité de *perchlorure de fer*, réaction dont nous avons indiqué le mécanisme dans le type précédent.

On emploie les réactifs suivants :

- 12 gr. aniline
- 14 gr. orthotoluidine
- 14 gr. paratoluidine
- 21 gr. acide chlorhydrique
- 25 gr. nitrobenzène
- 1 gr. perchlorure de fer sec

On mélange les amines dans une capsule de porcelaine de 200<sup>cc</sup>, puis on en prélève la moitié qu'on place dans une capsule de 100<sup>cc</sup> et on les additionne de la totalité de l'acide chlorhydrique.

Les chlorhydrates ainsi obtenus sont complètement desséchés, en chauffant la capsule au bain d'huile vers 130°-140°.

La quantité d'acide chlorhydrique étant juste suffisante pour ne saturer que la moitié des amines, on n'opère pas la dessiccation avec la totalité de celles-ci, car la vapeur d'eau en se dégageant pourrait en entraîner de notables quantités pendant cette dessiccation.

Cette opération terminée, on mélangera les chlorhydrates au reste des amines placées dans la capsule, puis on ajoutera au mélange le nitrobenzène dans lequel on aura délayé préalablement le chlorure de fer en poudre.

On chauffera le mélange, en l'agitant souvent, au bain de valvoline qu'on maintiendra vers 180°-190°. La masse deviendra peu à peu rouge violacé et la fuchsine prendra naissance.

La réaction sera terminée lorsqu'un échantillon de la masse épuisé à l'eau chlorhydrique bouillante, filtré et additionné d'un excès de soude, ne donnera plus, après extraction à l'éther, de gouttes huileuses d'amine par évaporation du dissolvant; en outre, lorsque la coloration que donnera un échantillon du mélange bouilli avec l'eau chlorhydrique et filtré n'augmentera plus d'intensité.

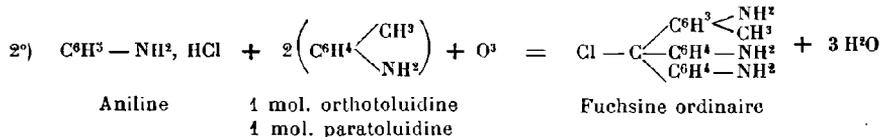
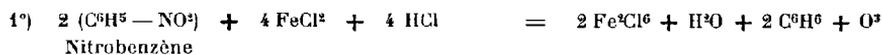
Ce résultat sera atteint après trois heures et demie de chauffage environ.

*Purification de la fuchsine brute.* — La fuchsine obtenue par ce procédé est moins pure que celle produite par condensation au moyen de la formaldéhyde. Elle renferme surtout de la *phosphine* et des couleurs dérivées des *indulines*.

Ces corps proviennent de l'action de l'oxydant sur les groupes amidés de l'aniline et de la toluidine en présence des sels d'aniline.

La purification de la fuchsine brute se fera exactement comme celle de la parafuchsine que nous avons indiquée dans le type de préparation précédent.

#### Equations de la réaction :



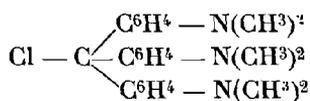
**Caractères.** — *Voyez Tableaux : N° 315.*

4° TYPE DE PRÉPARATION

Condensation d'amines trisubstituées, avec la formaldéhyde

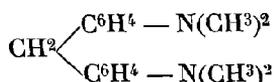
**Hexaméthyltriparamidotriphénylcarbinol**  
(Chlorhydrine).

*Violet cristallisé*

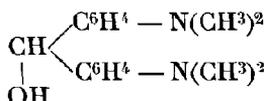


Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 317.

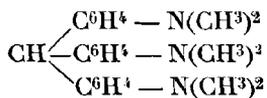
*Préparation.* — On l'obtient en formant d'abord le *tétraméthyl-diamidodiphénylméthane* :



Ce corps est obtenu en condensant la *diméthylaniline* avec la *formaldéhyde*. On le transforme ensuite par oxydation en *tétraméthyl-diamidobenzhydrol* :



Ce composé condensé avec une nouvelle molécule de *diméthylaniline* donne la *leucobase du violet* :



qui par oxydation fournit enfin le *violet cristallisé*.

1° *Préparation du Tétraméthyl-diamidodiphénylméthane.*

On emploie les réactifs suivants :

<i>Diméthylaniline</i> . . . . .	50 gr.
<i>Acide sulfurique</i> . . . . .	50 gr.
<i>Eau</i> . . . . .	50 gr.
<i>Formaldéhyde commerciale</i> (40 o/o) . . . . .	15 gr.

La *diméthylaniline* placée dans une capsule en porcelaine de 250 cc. sera dissoute dans l'eau acidulée, puis on lui ajoutera la *formaldéhyde* et on chauffera le mélange au bain-marie vers 60°-70°. Le mélange deviendra de plus en plus pâteux à froid. *La réaction sera terminée*, lorsqu'en traitant un échantillon du produit par l'eau bouillante, filtrant et ajoutant de la soude dans la solution la diméthylaniline précipitée sera en quantité constante et très faible, d'autre part lorsque l'odeur de formaldéhyde ne sera plus perceptible. Ce résultat sera atteint après une heure et demie de chauffage environ.

La réaction terminée, on neutralise l'acide sulfurique par la soude et on chasse la diméthylaniline en excès par un courant de vapeur d'eau.

Par refroidissement, le résidu de la distillation se prendra en une masse cristalline de *tétraméthylldiamidodiphénylméthane*, qu'on purifiera par deux cristallisations dans la ligroïne, en essorant et pressant chaque fois le produit pour le débarrasser des huiles.

Le composé obtenu doit être blanc nacré et fondre à 90°.

### 2° Transformation du tétraméthylldiamidodiphénylméthane en benzhydrol.

On emploie les réactifs suivants :

<i>Tétraméthylldiamidodiphénylméthane</i> . . .	40 gr.
<i>Acide chlorhydrique à 22° B.</i> . . . . .	47 gr.
<i>Acide acétique à 40 o/o</i> . . . . .	40 gr.
<i>Eau.</i> . . . . .	100 gr.
<i>Bioxyde de plomb humide titré, correspondant à produit pur : (Voir Vert Malachite)</i> .	42 gr.

On placera le *diamidodiphénylméthane* dans un vase à précipiter d'un litre, et on le dissoudra dans l'eau chlorhydrique, puis on amènera la température vers 0° avec de la glace.

D'autre part on délayera le bioxyde de plomb dans 25 cc. d'eau environ additionnée de l'acide acétique, puis on amènera également la température du mélange vers 0° avec de la glace.

La pâte de bioxyde de plomb bien homogène sera versée, *en une seule fois*, en agitant vivement dans la solution de tétraméthylldiamidodiphénylméthane.

On brassera sans interruption pendant un quart d'heure puis on laissera déposer deux heures. On obtiendra une liqueur bleu foncé et il se formera de petits cristaux bleu verdâtre de benzhydrol, qu'on recueillera sur filtre et séchera sur une brique en plâtre.

3° *Transformation du benzhydrol en leucobase du violet.*

On emploie les réactifs suivants :

<i>Diméthylaniline</i> . . . . .	12 gr.
<i>Benzhydrol en poudre</i> . . . . .	33 gr.
<i>Acide sulfurique</i> . . . . .	21 gr.
<i>Eau</i> . . . . .	53 gr.

La diméthylaniline placée dans une capsule de 250 cc. sera dissoute dans l'eau sulfurique, puis on refroidira la dissolution vers 0° et on y projettera, par petites portions et en agitant, l'hydrol en poudre.

Le mélange sera ensuite chauffé au bain-marie bouillant.

*La réaction sera terminée* lorsqu'un échantillon de la masse traité par la soude et agité avec l'éther donnera par évaporation de ce dissolvant une quantité très faible et constante de diméthylaniline.

On étend alors le liquide de deux ou trois fois son volume d'eau alcalinisée par la soude qui précipite l'excès de diméthylaniline qu'on enlève par un courant de vapeur d'eau.

La leucobase reste comme résidu sous forme d'une masse cristalline brune qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou la ligroïne.

4° *Oxydation de la leucobase et transformation en violet.*

On emploiera les réactifs suivants :

<i>Leucodérivé</i> . . . . .	25 gr.
<i>Acide sulfurique au 1/3</i> . . . . .	40 gr.

La dissolution sera faite dans un vase à précipité de 500 cc. On la refroidira vers 0° avec de la glace, de façon que le volume total ne dépasse pas 300 cc.

Pour l'oxydation, on emploiera du *bioxyde de manganèse artificiel* (provenant de la calcination du nitrate) en quantité théorique. C'est

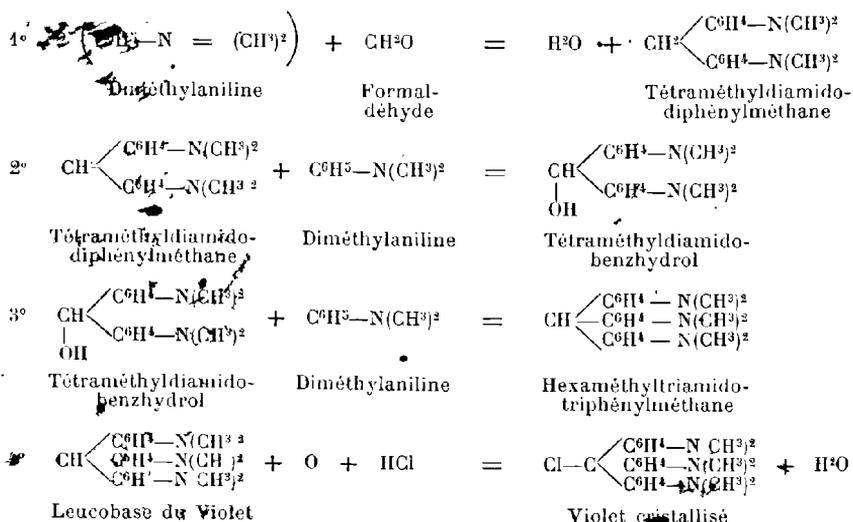
l'oxydant donnant les meilleurs résultats. Il sera mis dans 20 cc. d'eau environ et le mélange sera refroidi vers 0° avec de la glace.

La solution sulfurique de leucodérivé étant à 0°, on y ajoutera brusquement et en une seule fois la bouillie de bioxyde de manganèse : le violet prendra aussitôt naissance. On saturera la solution par du sel marin en poudre, puis on portera le mélange au bain-marie : le violet s'agglomérera au fond du vase.

On y ajoutera peu à peu, pour neutraliser le mélange, une solution concentrée de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'en prélevant un échantillon de la masse violette et la comprimant dans une soucoupe, le liquide qui s'en échappe sorte sensiblement incolore. On le recueillera sur filtre et l'essorera à la trompe après refroidissement complet de la liqueur.

*Purification du violet.* — Pour purifier le violet on le dissoudra dans l'eau en le chauffant au bain-marie, on filtrera la solution chaude, puis on la précipitera par le sel. Le violet se précipitera sous forme d'une pâte, qu'on recueillera sur filtre, essorera sur brique et séchera finalement à l'étuve vers 60°-70°. Eviter de dépasser cette température sans quoi le violet s'altérerait.

*Equations de la réaction :*



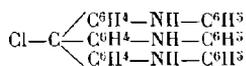
*Caractères.* — Voyez Tableaux : N° 317.

5° TYPE DE PRÉPARATION

Rosaniline phénylée

**Triphényltripamidotriphénylcarbinol**  
(Chlorhydrine)

*Bleu d'aniline à l'alcool*



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 342.

*Préparation.* — On l'obtient en chauffant la *rosaniline* en présence de certains acides organiques à une température d'environ 180° avec un excès d'aniline. Suivant le nombre de groupes qui se substituent, on a des combinaisons dont la couleur varie du violet au bleu pur.

NOTA. — Parmi les acides organiques employés, on a utilisé dans la pratique les acides *acétique*, *benzoïque* et même *stearique*. C'est l'acide *benzoïque* qui donne les meilleurs résultats. On ne connaît pas de quelle façon agissent ces acides, mais leur présence favorise la formation du bleu. Une très petite quantité d'acide benzoïque suffit pour imprimer la réaction, pourtant celle-ci marche plus vite avec une plus grande quantité d'acide. D'ailleurs, celui-ci reste complètement inattaqué et peut être presque intégralement récupéré en l'extrayant par les alcools et le précipitant ensuite par les acides.

On emploiera les réactifs suivants :

<i>Rosaniline</i> . . . . .	10 gr.
<i>Aniline pure.</i> . . . . .	90 gr.
<i>Acide benzoïque</i> . . . . .	1 gr.

NOTA. — On emploie 10 fois la quantité théorique d'aniline, le corps servant de dissolvant à la masse.

L'aniline employée pour la fabrication du bleu doit être chimiquement pure et distiller dans l'intervalle d'un degré (aniline pour bleu), sans quoi on n'obtient pas un bleu pur. De même si la *rosaniline* renferme son homologue inférieur, la *pararosaniline*, cette dernière se phénylant plus vite que la première, on obtient une phénylation irrégulière des deux bases et il est impossible de préparer un bleu pur.

Les réactifs seront introduits dans un ballon de 250<sup>cc</sup> muni d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre plongeant au fond du ballon.

On chauffera le mélange au bain de valvoline jusqu'à la température d'ébullition de l'aniline (180°). Tous les quarts d'heure environ, on prélèvera un échantillon de la masse, que l'on traitera dans un tube par de l'alcool additionné d'un peu d'acide acétique. On comparera entre eux les divers essais : on constatera que la couleur rouge primitive de la rosaniline devient successivement *rouge violacé*, *violet rouge*, *violet bleu*, puis finalement *bleu pur*. Lorsque ce point aura été atteint, *la réaction sera terminée*. L'opération dure environ trois à quatre heures. Un chauffage trop prolongé produirait une décomposition partielle de la couleur.

*Purification.* — Le produit brut est traité, après refroidissement, par :  
50<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique concentré.

La quantité théorique nécessaire pour saturer complètement le mélange étant 100<sup>cc</sup> environ.

Il se dépose des cristaux de *triphénylrosaniline* presque pure, qu'on lave à l'eau pour éliminer les eaux-mères.

La solution concentrée d'aniline dans le chlorhydrate d'aniline retient la plupart des impuretés. Celles-ci peuvent être précipitées de la solution, séparées des cristaux par essorage à la trompe. En saturant complètement l'eau-mère par l'acide chlorhydrique, on obtient ainsi un produit utilisé dans l'industrie sous le nom de *résidu de bleu*.

NOTA. — Le nombre de marques de bleu est considérable, puisque le degré de la phénylation, ainsi que le nombre des groupes sulfoniques qui sont introduits, pour la production du bleu soluble, dans les différentes rosanilines phénylées, jouent un rôle particulier au point de vue de la couleur.

**Propriétés.** — Le chlorhydrate de triphénylrosaniline se présente en aiguilles à reflets cuivrés, insolubles dans l'eau, assez peu solubles dans l'alcool bouillant avec une coloration bleu pur.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid avec une couleur brune, la solution précipite en bleu par l'eau. Cette solution sulfurique chauffée quelques instants vers 100° environ ne précipite plus par l'eau, mais donne une solution bleue, car il s'est formé un *dérivé sulfoconjugué du bleu d'aniline*. Additionné d'un alcali, ce composé se décolore par formation d'un sel et ses dérivés carbinoliques sont analogues à ceux de la triphénylrosaniline.

On peut, en prolongeant l'action de l'acide sulfurique ordinaire, et en élevant suffisamment la température, fixer quatre groupements sulfoniques dans la molécule.

## b. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE ROSOLIQUE

(Matières colorantes phénoliques dérivées du triphénylméthane

Les dérivés parahydroxylés du triphénylméthane présentent un pouvoir tinctorial très faible, comparé à celui des dérivés amidés. Les dérivés *triparahydroxylés* seuls sont des matières colorantes au sens propre du mot.

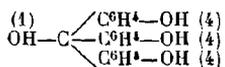
A l'état libre, ces corps ne présentent qu'une faible coloration; la neutralisation des groupes OH donne des sels fortement colorés qui seuls semblent teindre les fibres animales, mais ne possèdent aucune affinité pour le coton.

Les colorants de ce groupe quoique étant connus depuis fort longtemps sont peu nombreux et leur étude scientifique est encore incomplète. C'est au peu d'intérêt industriel que présentent ces corps, qu'il faut attribuer l'état peu avancé de nos connaissances à leur sujet.

**Nomenclature.** — Les noms divers sous lesquels ces matières colorantes sont connues, produisent une confusion regrettable dans leur nomenclature. Nous désignerons sous le nom d'*Acide pararosolique* ou *paraaurine* les dérivés trihydroxylés du triphénylméthane en C<sup>19</sup> et *Acide Rosolique* ou *Aurine* ceux en C<sup>20</sup>, par analogie avec la *pararosaniline* et la *Rosaniline*.

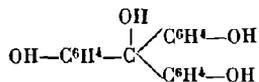
Nous appellerons *Coralline* le produit brut de l'action de l'acide oxalique en présence de l'acide sulfurique sur le phénol commercial, c'est-à-dire renfermant plus ou moins de crésols; *Coralline-péonine* ou *péonine* le produit brut obtenu en chauffant à 120° la coralline et l'ammoniaque.

**Constitution.** — Ces couleurs dérivent toutes du *triphénylcarbinol triparahydroxylé*:



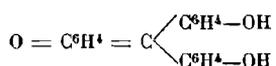
qui peut être considéré comme de la *Rosaniline* dans laquelle les trois groupes amidogènes sont remplacés par trois hydroxyles.

Si l'on est d'accord sur la constitution du *trioxytriphénylcarbinol*:



on ne l'est pas sur celle de la matière colorante.

*Hypothèse de Nietzki.* — Nietzki envisage l'acide Rosolique, par analogie avec les matières colorantes dérivées de la Rosaniline, comme l'anhydride du carbinol qu'il considère comme hypothétique, ce qui introduirait dans la couleur un résidu quinonique :



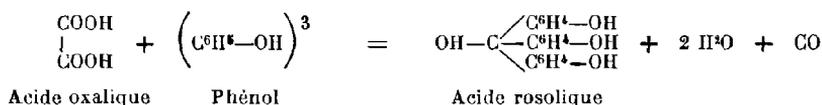
*Hypothèse de Rosenstiehl.* — Rosenstiehl ne fait aucune différence entre ce carbinol et l'acide Rosolique : il considère donc ce dernier comme du *trioxytriphénylcarbinol*.

Il est impossible de se prononcer en faveur de l'une ou l'autre de ces théories, aucune d'elles n'ayant été justifiée jusqu'ici par des résultats expérimentaux. Néanmoins, nous adopterons la formule de Rosenstiehl ainsi que nous l'avons fait pour les dérivés de la Rosaniline.

**Modes de formation.** — 1° *Par le phénol et l'acide oxalique.* — L'acide Rosolique ou Aurine découvert par Persoz (1) Kolbe et Schmitt (2) se forme en chauffant du *phénol* avec de l'*acide oxalique* desséché et de l'*acide sulfurique* à 100-110°.

Ce mode de formation est analogue à celui du *bleu de diphenylamine* et la théorie de la réaction n'est pas encore connue avec certitude. Il se forme sans doute de l'acide formique qui est l'agent de condensation devant fournir le carbone central.

L'équation de la réaction est probablement la suivante :



Il se dégage, outre l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'acide formique, mais ces corps sont dus probablement à l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique. L'acide sulfurique ne joue dans cette réaction que le rôle de déshydratant. On a pu le remplacer, en effet, par les acides arsénieux, arsénique et borique. Prudhomme (3) a même pu obtenir l'aurine en chauffant vers 110°-120° du phénol et de l'acide oxalique sec.

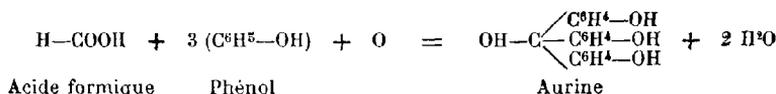
(1) PERSOZ (1859), GUINON, MARNAS, BONNET. — *Pat. angl.*, numéro 21302, 28 juillet 1862.

(2) *Ann.* (1861), p. 169.

(3) PRUDHOMME. — *Bull. Soc. chim.* Paris, XIX, p. 339 et XX, p. 97.

Nencki (1) a pu préparer l'Aurine en chauffant à 120°, 10 parties d'acide formique, 30 parties de phénol et 40 parties de chlorure de zinc.

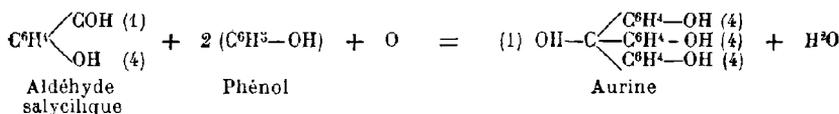
Dans cette réaction, il est probable que l'oxygène de l'air intervient, car on devrait obtenir la leucobase de l'acide rosolique :



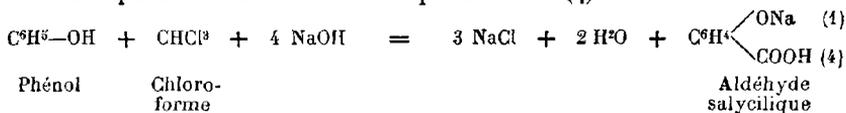
*Action de CO, de CO<sup>2</sup> et de l'oxygène sur le phénol.* — Afin de vérifier si l'oxyde de carbone ou l'acide carbonique, seuls ou en présence de l'oxygène, étaient susceptibles de transformer le phénol en aurine, Clermont et Frommel (2) ont essayé l'action de ces gaz sur le phénol. Ils ont trouvé que l'oxyde de carbone et l'oxygène en réagissant sur le phénol donnaient seuls des quantités notables d'aurine.

*Formation d'aldéhyde salicylique.* — On a aussi expliqué l'action de l'acide oxalique sur le phénol en admettant la formation d'aldéhyde salicylique aux dépens du phénol et de l'oxyde de carbone qui se dégagent pendant la réaction.

L'aldéhyde salicylique se condense en effet avec le phénol, en présence d'acide sulfurique, pour donner l'aurine (3).



On a même, en faisant réagir le chloroforme et la soude sur le phénol, procédé synthétique d'obtention des aldédhydes ortho et paraoxybenzoïque, préparé en même temps que ces corps de petites quantités d'une matière colorante qui ne serait autre chose que l'aurine (4).



*2° Par décomposition du dérivé hexazoïque de la rosaniline.* — Caro et Grœbe (5) ont fait la synthèse de l'acide rosolique à partir de la rosa-

(1) NENCKI et SCHMITT. — *Journ. f. pr. Ch.* XXIII, p. 549. — FRESSENIUS, *Journ. f. pr. Ch.* V, p. 184

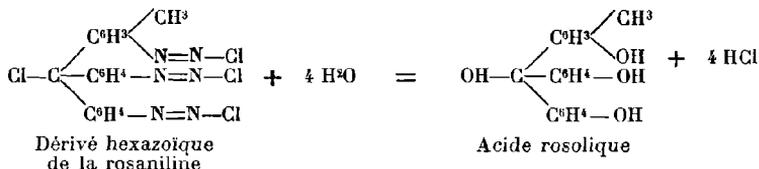
(2) *Bull. Soc. chim.*, Paris, XXXI, 340.

(3) LIEBERMANN et SCHWARZER. — *Ber.* IX (1876), 800.

(4) GUARESCHI. — *Ber.* V, 1065. REIMER et TIEMANN. — *Ber.* IX, 824.

(5) *Ann.* (1875), 184.

niline, en décomposant par l'ébullition une solution acide du dérivé hexazoïque de la rosaniline :

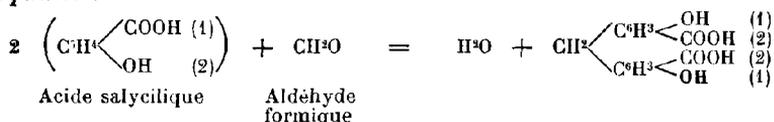


C'est ce procédé qui est suivi pour la préparation de l'*acide rosolique* en C<sup>20</sup>. La *paraaurine* ou *acide pararosolique*, dérivée de la pararosaniline se prépare plus aisément au moyen de l'acide oxalique et du phénol.

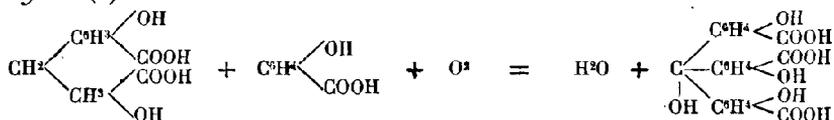
**Dérivé tricarboxylé de l'aurine.** — On a préparé un dérivé tricarboxylé de l'aurine en condensant l'*aldéhyde formique* avec l'*acide salicylique*.

Il se forme d'abord le composé :  $\text{CH}^2 = \left( \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \right)^2$

Equation :



Ce corps condensé avec une deuxième molécule d'acide salicylique en milieu sulfurique, donne le *Violet au chrome* de Geigy ou *aurine tricarboxylée* (1).



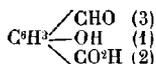
**Dérivés amido-carboxylés de l'aurine.** — Des colorants analogues renfermant les groupes NH<sup>2</sup> et OH ont été préparés en condensant l'*hydrol* avec des phénols ou des acides phénols.

Exemple : Le *Bleu au chrome* qui se prépare en condensant le *tétraméthylamidobenzhydrol* avec l'acide  $\alpha$  *oxynaphtoïque*. On prépare de même un violet avec l'*acide salicylique*.



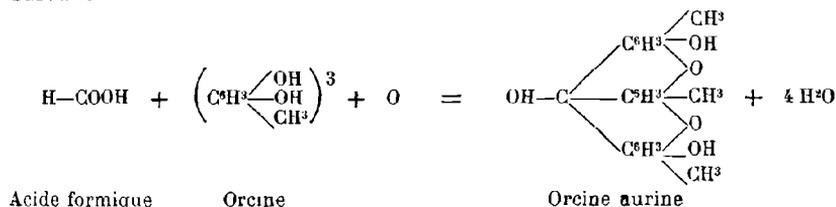
(1) J.-R. GEIGY. — D.R.P. 49970, 25 février (1888). *Monit. scient.* (1889), 1467. CARO. — *Ber.* (1892), 939.

Un isomère de cette dernière couleur a été aussi préparé en condensant l'acide *orthoaldéhydosalicylique*



avec la *diméthylaniline* (1). Ce composé renferme le groupe OH en ortho par rapport au carbone méthanique et teint la laine chromée en bleu pur.

**Homofluorescéine et Orcine-aurine.** — Schwartz (2) en faisant réagir le chloroforme et la soude sur l'orcine a obtenu un corps qu'il appela *Homofluorescéine* et que l'on considéra longtemps comme l'homologue supérieur de la fluorescéine. Grimaux (3) a récemment montré que ce corps était identique à l'*orcine-aurine*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^5$ , préparée par Nencki (4) en condensant l'orcine et l'acide formique en présence du chlorure de zinc, et devait être considéré comme un homologue supérieur de l'acide rosolique. L'équation de cette réaction est probablement la suivante :



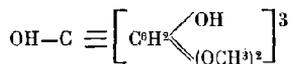
Les solutions alcalines d'homofluorescéine présentent un dichroïsme vert intense.

L. Lefevre (5) a montré que ce corps teignait la laine en jaune. Nous pouvons confirmer ce fait et ajouter que son dérivé bromé teint également la laine et la soie en donnant une nuance analogue à l'éosine (6).

**Pittacale ou acide Eupittonique.** — On peut rattacher aux dérivés hydroxylés du triphénylméthane une matière colorante qui a été retirée du goudron de bois par Reichenbach (7), le *Pittacale ou acide Eupitto-*

- (1) SCHÉRING. — *D.R.P.*, 80950, 3 décembre 1894.
- (2) SCHWARTZ. — *Ber.* XIII, 543.
- (3) GRIMAUX. — *Bull. Soc. chim.* Paris (1891), V, 465
- (4) *Journ. f. pr. Chem.* XXV, 277.
- (5) L. LEFÈVRE. — *Traité des mat. color. art.* t. II, 1123.
- (6) P. SISLEY. — Expériences inédites.
- (7) REICHENBACH, BERZELIUS. — *Jahresber* (1835), 385.

*rique* (1) Hofmann en a réalisé la synthèse en oxydant par l'air une solution alcoolique alcaline de *méthylpyrogallol diméthylé* et de *pyrogalloldiméthylé*. Ce corps répond à la formule :

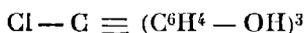


Ses solutions alcalines teignent les fibres animales en orangé sale.

Il posséderait une certaine affinité pour les mordants d'étain qu'il teindrait en bleu violacé.

**Propriétés de l'acide rosolique, Action des alcalis.** — L'acide rosolique donne des sels alcalins solubles dans l'eau en rouge orangé. Les solutions alcalines se décomposent en donnant de la paradioxybenzophénone :  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^4-\text{OH} \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4-\text{OH} \end{array}$  et du phénol (2).

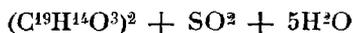
**Action des acides.** — Les acides précipitent l'aurine et l'acide rosolique et leurs solutions alcalines. Un excès d'acide les dissout à chaud et les laisse cristalliser par refroidissement ; il se forme une combinaison que Rosenstiehl considère comme analogue aux éthers des rosanilines. La combinaison de l'aurine avec HCl ne serait autre que la *chlorhydrine*.



L'opposition de fonction entre Cl et OH n'existant pas, ce corps n'est pas un colorant.

**Action des halogènes.** — Les halogènes donnent avec l'aurine des dérivés de substitution. On connaît un dérivé tétrabromé soluble en violet dans les alcalis et teignant la soie.

**Action de l'acide sulfureux et des bisulfites alcalins.** — L'acide sulfureux se combine à l'aurine et donne un produit cristallisé ayant pour formule :



Ce corps perd de l'acide sulfureux quand on le chauffe (3).

Les bisulfites alcalins se combinent également à l'aurine.

(1) HOFMANN. — *Ber.* (1879), 2216.

(2) DALE et SCHORLEMMER. — *Ber.* (1877), 10, 1016 et 1123

(3) DALE et SCHORLEMMER. — *Ann.* (1873), t. 166, p. 281. — ZULKOWSKY. — *Ann.* (1878), t. 194, p. 109.

Les combinaisons cristallisées que l'on obtient sont décomposables par l'eau à l'ébullition et à froid par les acides et les alcalis.

*Action de l'anhydride acétique.* — L'anhydride acétique donne avec l'aurine une combinaison équi-moléculaire, pouvant régénérer l'aurine par l'action de la soude ou de l'acide (1).

*Action des chlorures d'acétyle et de benzoyle.* — Ces corps transforment l'aurine en triacétyle et tribenzoylleucoaurine.

*Action de l'ammoniaque.* — A froid, l'ammoniaque réagit sur l'aurine pour donner une combinaison moléculaire très instable.

Chauffée sous pression avec une solution d'ammoniaque, les groupes OH sont remplacés par NH<sup>2</sup>. Cette réaction a donné naissance à une matière colorante, la *Péonine* (2). Ce colorant qui a eu une très grande vogue, paraît être une combinaison d'aurine et de pararosanine. L'action prolongée de l'ammoniaque à 150° transforme l'aurine en pararosanine.

*Action de l'aniline.* — L'aniline agit de même et donne une matière colorante bleue, l'*azuline* (3), qui a été identifiée avec la *triphénylrosanine* (4).

*Action des réducteurs.* — Les agents réducteurs transforment l'aurine et l'acide rosolique en *leucodérivés*, corps incolores, régénérant l'aurine par oxydation ménagée.

**Propriétés tinctoriales.** — Les dérivés parahydroxylés du triphénylméthane ont peu d'applications à cause de leur faible pouvoir tinctorial et de leur peu de solidité. La *coralline* s'emploie encore quelque peu pour nuancer certains fonds en impression sur soie et pour la fabrication des couleurs pour papier peint. Les seules couleurs offrant quelque intérêt sont les *bleus et violets au chrome* qui grâce à la présence du groupe tinctogène OH.<sup>(1)</sup> COOH<sup>(2)</sup> teignent les fibres mordancées aux sels de chrome et donnent des nuances assez solides au savonnage, mais malheureusement fugaces à la lumière.

(1) CARO et GRUBE. — *Ber.* (1878) t. 11, 1116.

(2) GUINON, MARNAS et BONNET. — *Brev. franç.* 54910, 21 juillet 1862, *Monit. scient.* 1871, 266.

(3) » » » 54911, 21 juillet 1862, » 1871, 267.

(4) DALE et SCHORLEMMER. — *Ber.* (1877), 10. 1016.

NUMÉROS	a NOMS SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
374	a <i>Paratrioxytriphénylcarbinol. Sel de sodium.</i> b <b>Coralline jaune.</b> Aurine. Acide pararosolique C <sup>19</sup> .	Action de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique concentré sur le phénol.	$\text{OH}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \right]^3$ $\text{C}^{19} \text{H}^{16} \text{O}^4$
375	b <b>Acide Rosolique C<sup>20</sup>.</b>	Décomposition par les acides étendus bouillants, de l'hexazoïque de la rosaniline ordinaire.	$\text{OH}-\text{C} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^3 < \text{CH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{C}^8\text{H}^4 < \text{OH} \\ \text{C}^9\text{H}^4 < \text{OH} \end{cases}$ $\text{C}^{20} \text{H}^{18} \text{O}^1$
376	a <i>Trioxytriphénylcarbinol tricarboxylé. Sel de sodium. — Aurine tricarboxylée.</i> b <b>Violet au chrome.</b> Geigy.	Action du nitrite de soude sur une solution d'acide salicylique dans l'alcool méthylique additionnée de formaldéhyde et d'acide sulfurique.	$\text{OH}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COONa}) \right]^3$ $\text{C}^{22} \text{H}^{13} \text{O}^{10} \text{Na}^3$
377	a <i>Tétraméthyl diamido diphényl α oxynaphtylcarbinol carboxylé. Sel de sodium.</i> b <b>Bleu au chrome.</b> (Bayer).	Condensation de l'hydrol de Michler avec l'acide α oxynaphtoïque.	$\text{OH}-\text{C} \equiv \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^2 \right]^2$ $\text{COONa}$ $\text{OH}$ $\text{C}^{28} \text{H}^{22} \text{N}^2 \text{O}^4 \text{Na}$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>J. PENSOZ (1859) GUINON, MARNAS et BONNET <i>Pat. angl.</i>, 2130, 28 juillet 1862.</p> <p>KOLBE et SCHMITT <i>Ann.</i> (1861), 169.</p> <p>CARO et WANGELYM <i>Zeitsch. f. Chim.</i> (1866), 563.</p> <p>GROEBE et CARO <i>Ann.</i> (1875), 134.</p> <p>ZULKOWSKY <i>Ann.</i> (1878), 409.</p> <p>FRÉSENIUS <i>Journ. f. pr. Chim.</i> 5, 184.</p>	<p><b>Asp.</b> : Masse concassée, brun rouge à reflets verts.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge orangé.  <b>HCl</b> : Précipité brun, solution jaune.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, par dilution, précipité jaune brun.  <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la laine et la soie en orangé. N'est plus employée qu'en impression et pour la fabrication des couleurs pour papiers peints.  <b>Solidité</b> : Très fugace aux acides et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre lâche rouge cerise par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> ou NH<sup>3</sup>, la solution devient jaune par les acides.</p>
<p>J -R. GEIGY <i>D.R.P.</i>, 49970, 26 février 1889, <i>Monit. scient.</i> (1889), 1467.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre ou pâte brun violacé à reflets verts.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution corinthe.  <b>HCl</b> : Précipité brun.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brune, par dilution précipité brun.  <b>Alc. caust.</b> : Solution rouge carmin.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b>                      Teint la laine chromée en violet rougeâtre, s'emploie dans l'impression sur coton associé aux mordants de chrome.  <b>Solidité</b> : Assez solide aux alcalis et au foulon, moins à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b>  <b>HCl</b> à 1/8 : Fibre brune.  <b>NaOH</b> : Fibre lâche cerise.</p>
<p>F.-F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 67429.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre gris bleu.  <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble bleue.  <b>HCl</b> : Précipité bleu puis solution jaune brun.  <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par ditution précipité bleu.  <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>                      Teint les mordants de chrome en bleu indigo.  <b>Solidité</b> : Assez solide aux alcalis, peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b>                      Fibre jaune sale par vaporisage avec poudre de zinc.  <b>HCl</b> à 1/3 : Fibre bleu vert.  <b>Gendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

MATIÈRES COLORANTES PHÉNOLIQUES DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE  
N'AYANT QU'UN INTÉRÊT HISTORIQUE OU SCIENTIFIQUE, OU D'UN EMPLOI RESTREINT

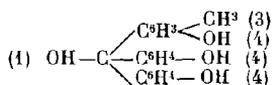
NUMÉROS	NOM COMMERCIAL	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
378	<b>Coralline Péonine</b> Coralline capucine.	Action de l'ammoniaque aqueux sur la coralline, à 150°.	GUINON MARNAS et BONNET. — <i>Brev. franç.</i> , 54910, 21 juillet 1862. <i>Monit. scient.</i> (1874), 266.
379	<b>Rosophénoline.</b>	Action de l'ammoniaque alcoolique sur la coralline en présence d'acide benzoïque.	LÖRWE. — <i>Pat. angl.</i> , 5554, 22 novembre 1882.
380	<b>Résaurine.</b>	Action de l'acide formique sur la résorcine en présence de $ZnCl_2$ .	NEUCKI et SCHMID. — <i>Journ. f. pr. Chem.</i> , <b>23</b> , 547.
381	<b>Pittacale.</b> Acide Eupittonique.	Extrait du goudron de bois, oxydation par l'air d'une solution alcaline de méthylpyrogallol diméthylé et de méthylpyrogallol.	REICHENBACH. — <i>Bergelius Jahresber</i> (1835), 385. LEBBERMANN. — <i>Ber.</i> (1876), 334. HOFMANN. — <i>Ber.</i> (1879) 2246.
382	<b>Violet au chrome</b> (Bayer).	Condensation de l'hydrol avec l'acide salicylique, oxydation de la leuco par $PbO_2$ .	F.-F. BAYER. — <i>D. R. P.</i> , 58482, 21 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 886.
383	<b>Violet au chrome</b> (Schéring).	Condensation de l'acide 1.2.4 aldéhydo salicylique avec la diméthylaniline en milieu sulfurique.	SCHÉRING. — <i>D. R. P.</i> , 80950, 31 décembre 1894.
384	<b>Bleu sur chrome</b> (Schéring).	Isomère obtenu avec l'acide orthoaldéhydosalicylique.	SCHÉRING. — <i>D. R. P.</i> , 80951, 31 décembre 1894.
385	<b>Homofluorescéine.</b> Orcinaurine.	Action de $CHCl_3$ et $NaOH$ sur l'orcine. Condensation de l'orcine avec l'acide formique en présence de $ZnCl_2$ .	SCHWARTZ. — <i>Ber.</i> , <b>13</b> , 513 NEUCKI. — <i>Journ. f. pr. Chem.</i> <b>25</b> , 277. GRIMAUX. — <i>Bull. Soc. chim.</i> , Paris (1891), <b>5</b> , 463.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE ROSOLIQUE

TYPE DE PRÉPARATION :

**Paratrioxydiphényltolylcarbinol**

*Acide Rosolique*



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 424.

*Préparation.* — L'acide Rosolique s'obtient en décomposant par l'eau acidulée à chaud (ou avec le cuivre précipité à froid) le dérivé hexazoïque de la Rosaniline.

On emploiera les réactifs suivants :

- 5 gr. rosaniline
- 100 gr. eau
- 15 gr. acide sulfurique ordinaire
- 4 gr. nitrite de soude.

La Rosaniline placée dans un vase à précipiter de 250 cc. sera dissoute dans l'eau sulfurique et le mélange refroidi vers 0° avec de la glace sera diazoté dans les conditions habituelles.

On obtiendra un dérivé diazoïque jaune rougeâtre formant une liqueur limpide.

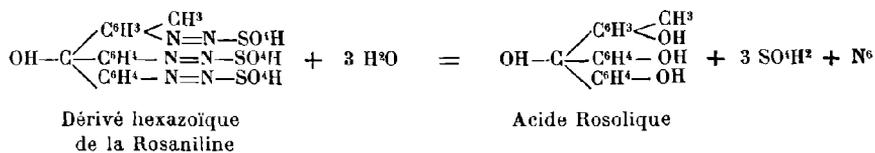
On s'assurera par le papier iodoamidonné que l'absorption de nitrite se produit peu à peu et on s'assurera que la liqueur renferme finalement un faible excès de ce corps.

Le dérivé diazoïque formé sera additionné de son volume d'acide sulfurique au 1/10 et le mélange maintenu à l'ébullition jusqu'à ce que le dégagement d'azote ait complètement cessé.

La liqueur limpide se troublera avec formation d'un précipité rouge jaunâtre à reflets verdâtres. C'est l'*Aurine*.

On la purifiera par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Equation :

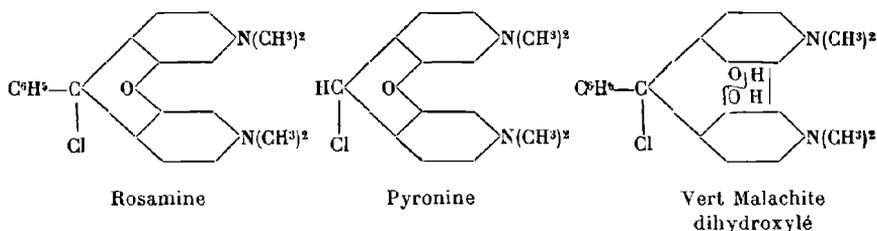


Caractères. — Voyez Tableaux : N° 424.

c). — ROSAMINES ET BENZÉINES

**Constitution des Rosamines.** — Les *Rosamines*, appelées encore *Rosindamines* peuvent être considérées comme des *pyronines* phénylées. Elles dérivent du diamidotriphénylméthane et diffèrent des couleurs de la série du vert malachite par un atome d'oxygène qui relie les deux noyaux amidés.

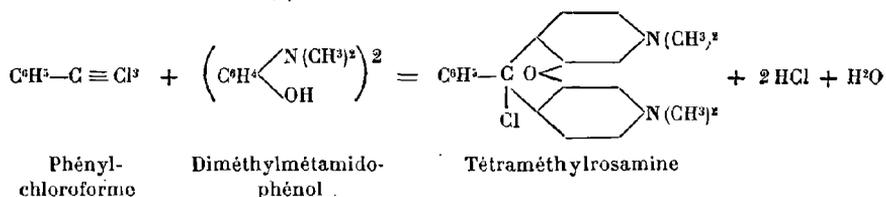
Comme nous le verrons plus loin, le rapprochement que l'on peut faire entre ces couleurs et celles analogues au vert malachite, paraît recevoir une certaine confirmation dans les modes de formation de ce composé consistant à remplacer dans les procédés de la préparation du vert malachite la *diméthylaniline* par le *diméthylmétaamidophénol*. Probablement que le vert malachite dihydroxylé prend d'abord naissance, puis il s'anhydrique :



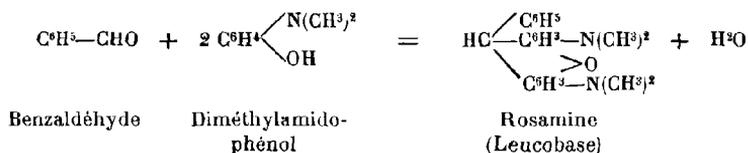
Ces couleurs possèdent également de grandes analogies avec les rhodamines que nous étudierons plus loin.

**Modes de formation.** — Les Rosamines se préparent par plusieurs procédés.

*Premier procédé.* — En faisant réagir le *phénylchloroforme*  $C^6H^5-CCl^3$  sur deux molécules d'un *dialkylmétamidophénol*. La condensation s'opère en présence de toluène et l'on obtient directement la base de la couleur (1).

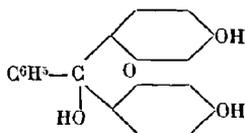


*Deuxième procédé.* — En condensant l'*aldéhyde benzoïque* avec le *diméthylmétamidophénol*, on obtient la leucobase de la couleur précédente qui chauffée à l'air avec de l'acide sulfurique engendre la couleur (2).



**Benzéines.** — En chauffant la *résorcine* avec le *phénylchloroforme*, il se forme un corps soluble dans les alcalis avec un dichroïsme vert très intense. C'est la *Résorcine benzéine* de Dœbner (3) appelée encore *Rosaminol*. Ce colorant présente de grandes analogies avec les Rosamines. Il paraît être aux *Rosamines* ce que l'*acide Rosolique* est à la *Rosaniline*.

Traité par les acides il donne une chlorhydrine et répond probablement à la formule :



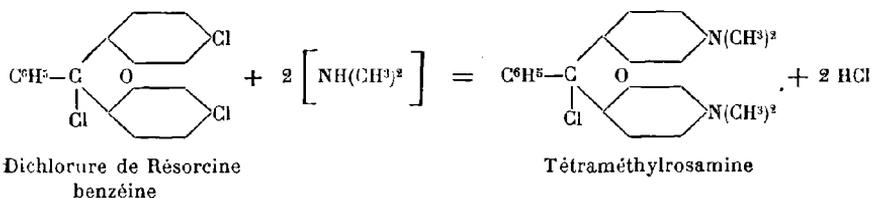
Résorcine-benzéine

(1) HERNANN et REY. — *Ber.* (1889), 3681. BADISCHE, *D. R. P.* 56018, 7 mai 1890. *Monit. scient.* (1891), 333.

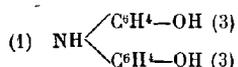
(2) MEISTER L. et BRÜNING. *D. R. P.*, 52030, 20 août 1889. *Monit. scient.* (1890), 429.

(3) DÖEBNER. — *Ann.* (1883), 217, 223.

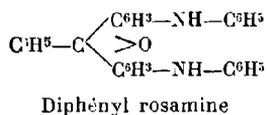
Ce corps traité par  $\text{PCl}_5$  se transforme en un dichlorure qui chauffé avec la diméthylamine, en vase clos, se transforme en *Rosamine* (1).



**Diphénylrosamine.** — En condensant la *métoxydiphénylamine*



avec le phénylchloroforme, on obtient une rosamine phénylée dans l'amidogène qui se laisse facilement sulfoner et engendre un violet rouge teignant la laine.



**Propriétés tinctoriales.** — Les *Rosamines* sont des matières colorantes rouges plus ou moins violacées possédant un dichroïsme jaune assez intense et teignant la laine et la soie ainsi que le coton engallé. Elles n'offrent pas grand intérêt car elles n'atteignent pas l'éclat des nuances obtenues avec les Rhodamines, aussi elles ne sont pas entrées dans la consommation.

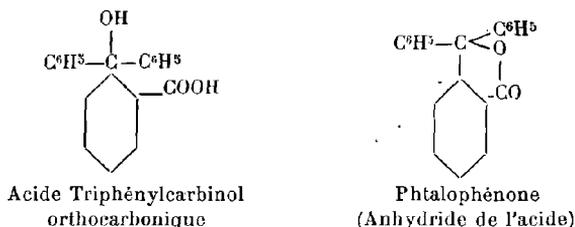
#### d) — PHTALÉINES

**Définition.** — On désigne sous le nom de Phtaléines des matières colorantes dérivées du triphénylméthane qui prennent naissance en chauffant l'anhydride phtalique avec les phénols, les amines ou les amidophénols et qui grâce au bel éclat des nuances qu'elles fournissent ont reçu des applications techniques importantes.

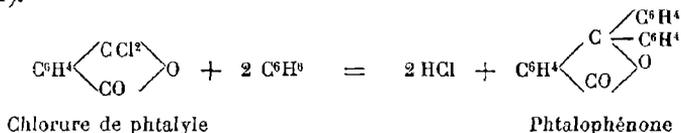
(1) F. F. BAYER — *D. P. A. F.*, 4097, 17 juillet 1889, *Monit. scient.* (1890), 107.

CONSTITUTION DES PHTALÉINES

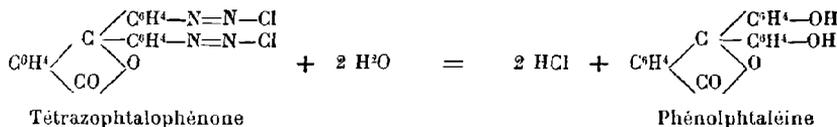
L'anhydride de l'acide *triphénylcarbinolorthocarbonique* ou *phtalophénone* peut être considérée comme le point de départ des phtaléines.



Ce corps a été préparé par Friedel et Crafts en faisant réagir le benzène sur le chlorure de phtalyle en présence du chlorure d'aluminium (1).



La constitution asymétrique de la phtalophénone a été démontrée par Baeyer (2). Ce savant en nitrant la phtalophénone a obtenu deux dérivés nitrés isomères qui par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique se transforment en corps amidés. Ces composés diazotés et bouillis avec l'eau acide se transforment en *phénolphtaléine*.

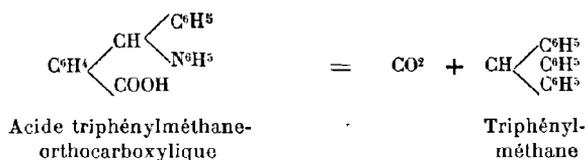
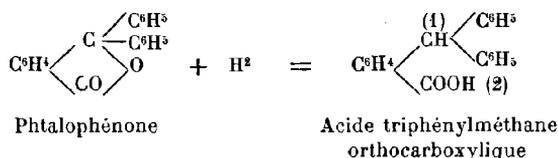


**Rapport des phtaléines avec le triphénylméthane.** — On démontre que les phtaléines sont des dérivés du triphénylméthane. En effet, la *phtalophénone* réduite par le zinc en solution alcaline se transforme en

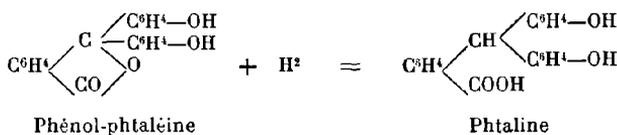
(1) *Comptes rendus*, 84, 1392.

(2) *Ann.* (1880), 202, 36.

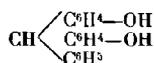
acide *triphénylméthane orthocarboxylique* qui perd  $\text{CO}^2$  quand on le chauffe avec de la baryte et donne le triphénylméthane :



Traitée dans des conditions analogues, la phénol-phtaléine donne la *phtaline* ou acide *triphénylméthane orthocarboxylique dihydroxylé* :



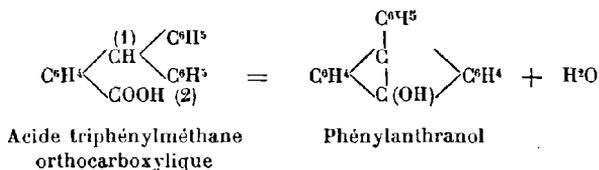
qui peut perdre également  $\text{CO}^2$  par chauffage avec la baryte et donner le *dioxytriphénylméthane*.



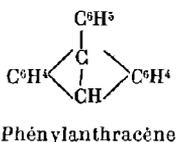
Dioxytriphénylméthane

**Rapports des phtaléines avec l'anthracène.** — On peut prouver également que les phtaléines se rattachent à l'anthracène.

En effet, le produit de réduction de la phtalophénone, l'acide *triphénylméthane orthocarboxylique* perd  $\text{H}^2\text{O}$  quand on le traite par l'acide sulfurique et donne le *phénylanthranol* :



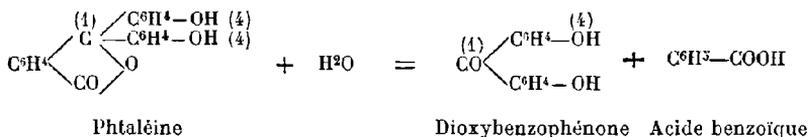
dérivé anthracénique qui distillé avec le zinc fournit le *phénylanthracène*.



Ces corps possèdent toutes les propriétés des dérivés de l'anthracène.

**Détermination de la position des oxhydriles phénoliques.**—Divers travaux ont été entrepris dans le but de déterminer, dans la phénolphtaléine, la position des oxhydriles phénoliques par rapport au carbone méthanique.

On a démontré que les deux oxhydriles étaient en position *para*, car quand on chauffe la phénolphtaléine avec la potasse, elle donne naissance à de la *para dioxibenzophénone* et à de l'*acide benzoïque* (1) d'après l'équation suivante :



*Phénols dont la position para est occupée.* — **Fluoranes.** — D'après ce qui précède, les phénols dont la position *para* n'est pas libre ne doivent pas donner de phtaléine proprement dite. Mais, si ces phénols ont néanmoins la position *ortho* libre, ils subissent une condensation spéciale en *ortho* avec anhydrisation des oxhydriles (2).

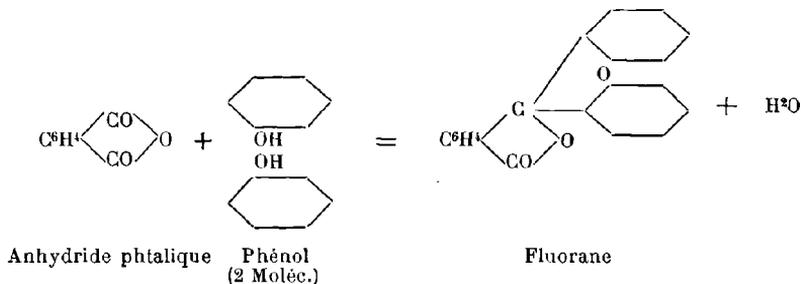
Les corps qui prennent ainsi naissance ont reçu le nom de *fluoranes* et ils se produisent même en petite quantité dans la préparation des phtaléines normales.

Avec le phénol ordinaire, on obtient le *fluorane* le plus simple. C'est un composé insoluble dans l'eau et les alcalis qui se forme en petite quantité dans la réaction de l'anhydride phtalique sur le phénol

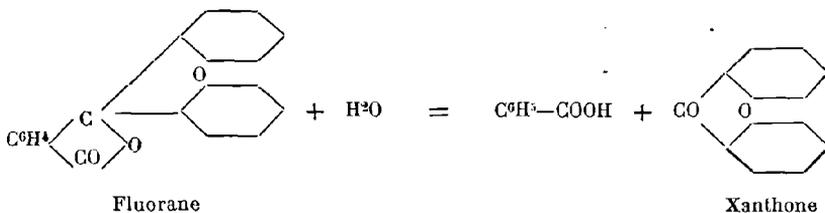
(1) BÉYER. — *Ann.* (1880), 202, 36.

(2) MEYER et HOFMEYER. — *Ber.* (1892), 25, 1385 et 2118.

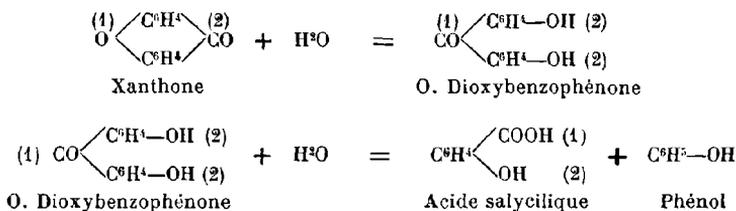
et qui pendant longtemps avait été considéré comme l'anhydride de la phénolphtaléine.



*Hydratation du fluorane par la chaux.* — Par hydratation avec la chaux, le fluorane donne une réaction analogue à la phénolphtaléine. Au lieu d'obtenir la *paradioxybenzophénone*, il se forme de la *xanthone*.



*Hydratation du fluorane par la potasse.* — R. Meyer (1) a montré que si l'on hydrate le fluorane par la potasse en fusion, il se forme aussi de l'*orthodioxxybenzophénone* ainsi que de l'*acide salicylique* et du *phénol* par hydratation de la xanthone.



**Relations entre la phtaléine de la résorcine (fluorescéine) et le fluorane.** — On a montré que le produit de réaction d'une molécule d'anhydride phtalique avec deux molécules de résorcine ou *fluorescéine*

(1) R. MEYER. — *Ber.* 28, 428.

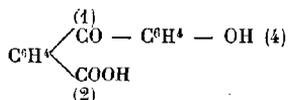
dérivait du *fluorane*. En effet, quand on traite la *fluorescéine* par le perbromure de phosphore, elle se transforme en dérivé tribromé dans lequel 2Br ont été substitués aux deux oxhydriles, c'est le *tribromofluorane* :  $C^{20}H^9Br^3O^3$ .

Ce corps réduit par le zinc en solution alcoolique donne, en remplaçant son brôme par de l'hydrogène, un leucodérivé analogue à celui obtenu par réduction de la phénolphtaléine.

Enfin, l'hydratation du *chlorure de fluorescéine* par la potasse donne, outre l'acide benzoïque et de la résorcine, des *acides dioxybenzoïques* dont la constitution paraît plaider en faveur de la formule fluoranique de la *fluorescéine*.

**Position des oxhydriles dans la fluorescéine.** — On a admis dans la *fluorescéine* que, par analogie avec la phénolphtaléine, les oxhydriles devaient se trouver en para relativement au carbone méthanique. Graebe (1), se basant sur le fait que la *monorésorcine phtaléine* ne fournit pas de dérivé de l'antraquinone, en a conclu que les hydroxyyles de la *fluorescéine* pourraient bien ne pas être en position para.

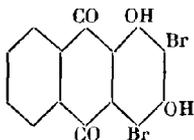
G. Heller (2) a réfuté cette hypothèse en montrant que l'acide *para-oxorthobenzoylbenzoïque* :



qui renferme sûrement l'oxhydrile en para, ne peut pas non plus donner de dérivé de l'antraquinone.

Il suppose que la réaction est entravée par la transformation de ces composés, quand on les chauffe avec l'acide sulfurique, en dérivés sulfo-conjugués et ces corps ne sont plus condensables.

Par contre, si l'on prend le dérivé dibromé de la *monorésorcine phtaléine* et qu'on le condense au bain-marie avec de l'acide sulfurique fumant, on obtient une *dibromoxanthopurpurine* identique à celle décrite par Plath (3).



Dibromoxanthopurpurine

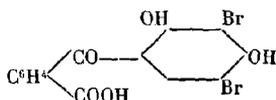
(1) GRAEBE. — *Ber.* (1895), t. XXVIII, p. 38.

(2) HELLER. — *Ber.* (1895), t. XXVIII, p. 312.

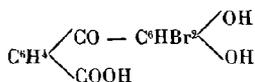
(3) *Ber.*, IX, 1204.

Ces résultats permettent également d'être fixé sur la constitution du dérivé tétrabromé de la fluorescéine, matière colorante connue sous le nom d'*Eosine*.

La monorésorcine phtaléine dibromée est, en effet, identique à l'acide *dibromodioxybenzoylbenzoïque* :



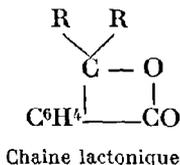
obtenu par bromuration directe de l'acide dioxybenzoylbenzoïque :



Richard Meyer (1) a du reste confirmé ce fait, en montrant que l'acide *dibromodioxybenzoylbenzoïque* chauffé quelque temps au-dessus de son point de fusion, donne de l'anhydride phtalique et on retrouve de l'*éosine* dans le résidu.

On doit donc admettre pour l'*éosine*, et par suite pour la fluorescéine, une constitution symétrique avec les oxhydriles en para.

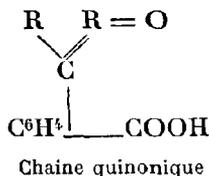
**Chaîne lactonique et chaîne quinonique.** — Si les divers savants sont d'accord aujourd'hui sur la nature du carbure fondamental d'où dérivent les phtaléines ainsi que sur la position relative des oxhydriles phénoliques qui y sont substitués, il n'en est pas de même de la présence dans ces formules d'une *chaîne lactonique* :



Les uns admettent, dans tous les cas, la présence de cette chaîne, d'autres supposent que ce résidu qui existe dans les phtaléines non

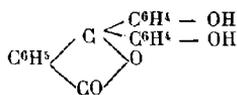
(1) *Ber. t.* XXVIII, 1576.

colorées est détruit dans les composés colorés et qu'un hydrogène hydroxylé se soude au carboxyle, formant ainsi une *chaîne quinonique*.

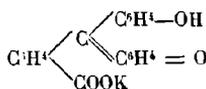


**Preuves en faveur de l'existence des chaînes lactonique et quinonique.** — Bernthsen (1) et Dehnst (2) ont, les premiers, cherché à expliquer la coloration de la phénolphtaléine incolore sous l'action des alcalis, en supposant la rupture de la chaîne lactonique et formation d'un résidu quinonique.

Ces auteurs admettent l'existence de deux *formules tautomères* dont l'une correspondrait à la phtaléine ordinaire et l'autre à son sel alcalin.

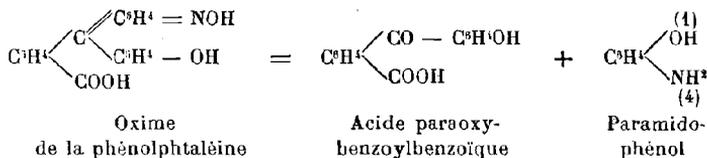


Formule lactonique  
Phénolphtaléine incolore



Formule quinonique  
Sel de potassium coloré

*Formation de l'oxime de la phénolphtaléine.* — Friedlaender (3) a confirmé ces formules en montrant que la *phénolphtaléine colorée* donne une *oxime* soluble dans les alcalis et qui peut être décomposée à chaud par l'acide sulfurique étendu en *acide paraoxybenzoylbenzoïque* et *phénylhydroxylamine* qui se transpose immédiatement en *paramidophénol*.



*Arguments contre la formule quinonique.* — Plusieurs auteurs ont combattu cette manière de voir et divers faits expérimentaux sont contraires à la formule quinonique.

(1) *Chemiker Zeitung*, t. XVI, (1892) 1957.

(2) *Chemiker Zeitung*, t. XVII, (1893) 654.

(3) *Ber.* t. XXVI, 172.

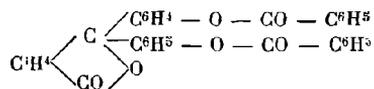
Haller et Guyot (1) ont préparé un *éther dicarbonique* de la phénolphtaléine par l'action de deux molécules d'*isocyanate de phényle* sur la *phénolphtaléine*.

Ils ont aussi préparé un composé en cristaux bleus qui ne peut être combiné à l'hydroxylamine, c'est la *dibenzylphénolphtaléine*.

Ils ont obtenu également par l'action du *bromure d'éthyle* sur une solution alcoolique de phénolphtaléine un éther diéthylique ne donnant pas d'oxime, identique à celui qu'ils ont préparé par l'action du *phénéto*l sur le *chlorure de phtalyle* en présence du chlorure d'aluminium.

Ces auteurs n'ont pas pu obtenir les deux éthers diéthylés isomériques que fait prévoir la formule quinonique.

Enfin Bistrzycki et Kitencki (2) ont montré récemment qu'en benzoylant la phénolphtaléine en présence d'un excès d'alcali, on obtenait un dérivé dibenzoylé insoluble dans les alcalis



tandis qu'on aurait dû avoir un dérivé monobenzoylé soluble dans les alcalis dans le cas d'une formule quinonique.

**Conclusions.** — D'après ce que nous venons d'exposer on voit donc que l'hypothèse des formules tautomères bien que permettant d'expliquer plusieurs des propriétés de la phénolphtaléine n'est pas suffisamment démontrée pour être admise sans restriction.

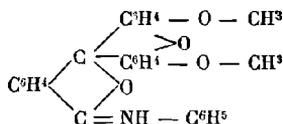
**Chaîne lactonique et chaîne quinonique dans la fluorescéine.** — Dans le cas de la fluorescéine, on admet le plus généralement que la chaîne lactonique existe dans les sels, ceux-ci ayant des couleurs voisines de celles des acides. On suppose que ce n'est que dans les dérivés colorés, comme dans l'*Eosine*, par exemple, que la chaîne lactonique est rompue.

Pourtant plusieurs faits d'expérience plaident en faveur de la formule quinonique pour les sels.

(1) *Comptes rendus*, 6 mars 1893 et 11 février 1895.

(2) *Ber.* t. XXIX, 131.

*Ethers mono et diméthyliques colorés et incolores.* — Fischer et Hepp (1) ont pu obtenir, par saponification de l'éther diméthylque de la fluorescéine anilide :

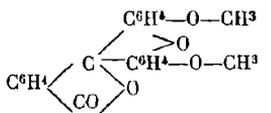


Fluorescéine anilide (Ether diméthylque)

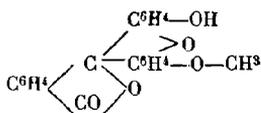
un éther diméthylque incolore, tandis que l'action de l'iodure de méthyle sur les sels alcalins de la fluorescéine donne naissance à un éther diméthylque coloré (2).

Cet éther diméthylque coloré se transforme en monoéther incolore, soluble en jaune foncé dans les alcalis, par ébullition avec les alcalis étendus.

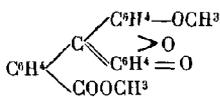
On explique facilement ces réactions, en admettant la formule quinonique pour les éthers colorés.



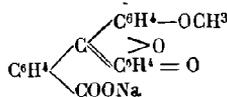
Ether diméthylque, incolore



Ether monométhylque, incolore



Ether diméthylque coloré



Sel de sodium coloré de l'éther monométhylque

*Ethers mono et diéthyliques, colorés et incolores.* — Nietzki et Schroter (3), dans le but d'apporter quelques nouveaux éclaircissements sur la constitution des phtaléines, ont étudié ses éthers éthyliques.

Ils ont préparé deux éthers monoéthyliques :

L'un, coloré, en oxydant l'éther éthylique de la *fluorescéine* (produit de réduction de la fluorescéine). Ce composé est soluble dans les alcalis et donne un dérivé tétrabromé rouge, *l'éosine à l'alcool* ou *érythrine*.

(1) Ber. t. XXVIII, 396 (1895).

(2) Ber. t. XXVII, 2790 (1894)

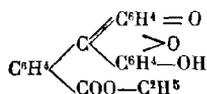
(3) Ber. (1895), t. XXVIII, 44.

L'autre, incolore, s'obtient en saponifiant par la soude alcoolique un éther diéthylique coloré en jaune, insoluble dans les alcalis que Baeyer prépare par l'action du *bromure d'éthyle* sur la *fluorescéine argentine*. Il donne par le brome un dérivé bromé incolore très différent des éosines.

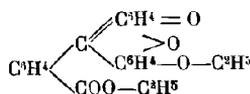
Un éther monoéthylique en aiguilles pâles, insoluble dans les alcalis et différent des deux précédents avait été préparé par Bayer (1) en faisant réagir le bromure d'éthyle sur la *fluorescéine potassique*.

Dans cette réaction, Nietzki et Schroter ont pu isoler, d'une part les deux éthers monoéthyliques qu'ils avaient préparés par des voies différentes, d'autre part deux éthers diéthyliques dont l'un coloré serait identique au monoéther de Bayer et l'autre incolore correspondant à son éther diéthylique.

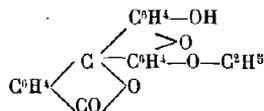
Voici comment ils représentent ces divers composés :



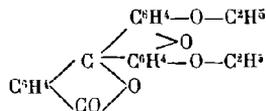
Ether monoéthylique coloré soluble dans les alcalis



Ether diéthylique coloré insoluble dans les alcalis

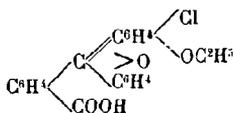


Ether monoéthylique incolore soluble dans les alcalis

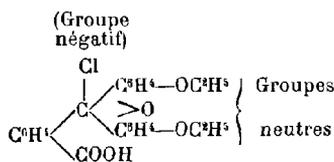


Ether diéthylique incolore insoluble dans les alcalis

La *diéthylfluorescéine incolore* se combine avec l'acide chlorhydrique comme la *fluorescéine* elle-même et donne un composé fortement coloré en jaune et fluorescent, que Nietzki (2) et Rosenstiehl représentent chacun par des formules différentes :



Formule quinonique d'après Nietzki

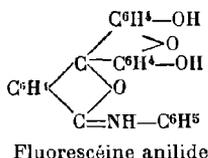


Formule d'après Rosenstiehl

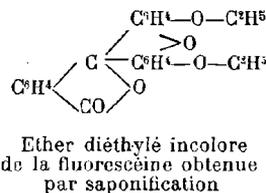
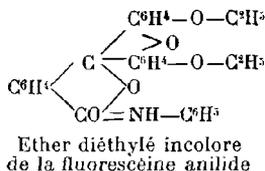
(1) *Ann.* (1876), t. CLXXXIII, 1.

(2) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 44.

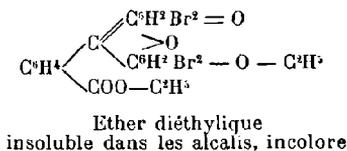
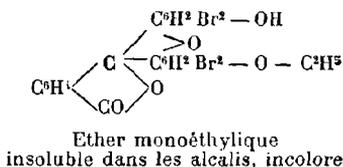
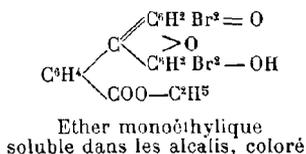
*Ethers méthylés et éthylés de la fluorescéine anilide.* — Quand on chauffe vers l'ébullition 1 p. de fluorescéine, 4 p. d'aniline et 2 p. chlorhydrate d'aniline on obtient une anilide incolore (1).



Ce composé donne un éther diméthylé et un éther diéthylé qui chauffés à 150-160° avec l'acide chlorhydrique concentré et l'acide acétique cristallisable, donnent des éthers incolores de la fluorescéine avec perte d'aniline. Il se forme en outre toujours un peu de fluorescéine.



*Ethers éthyliques colorés et incolores de l'éosine* — Le dérivé tétra-bromé de la fluorescéine, l'éosine, donne un éther monoéthylique incolore, un éther monoéthylique coloré et un éther diéthylique incolore quand on traite son sel d'argent par l'iodure d'éthyle (Bayer). Nietzki et Schroter (2) ont tenté, sans obtenir de résultats certains, de transformer par la saponification le diéther coloré en monoéther.



(1) O. FISCHER ET HEPP (1893), t. XXVI, 2236.

» » (1894), t. XXVII, 290.

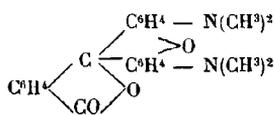
2) NIETZKI ET SCHROTER (1895), t. XXVIII, 44.

**Constitution des Rhodamines.** — Les phtaléines du métamidophénol et de ses éthers alkylés, connues sous le nom de *rhodamines*, doivent être représentées par des formules analogues à la fluorescéine, car leur dérivé tétrazoïque décomposé par l'eau acide bouillante se transforme en *fluorescéine* (1). Inversement, la fluorescéine chauffée avec la diéthylamine se transforme en Rhodamine tétraéthylée (Rhodamine B.)

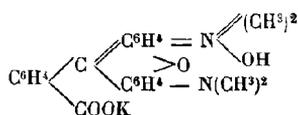
Traitées par une lessive de potasse bouillante, les Rhodamines donnent un sel de potasse susceptible de fixer un résidu alkylé quand on le fait réagir sur le bromure d'éthyle, c'est l'*Anisoline* découverte par Monnet (2).

Berthsen suppose que, dans ce cas, par l'action de la lessive alcaline à l'ébullition, la liaison lactonique se transforme en chaîne quinonique et le sel de potasse réagit ensuite sur le bromure d'éthyle.

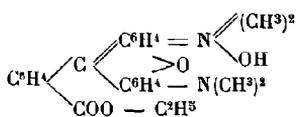
On représenterait donc ces composés par les formules suivantes :



Rhodamine diméthylée



Sel de potassium  
de la Rhodamine diméthylée



Ether éthylique de la Rhodamine diméthylée  
ou Anisoline

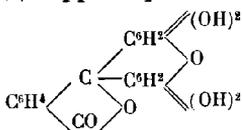
Ces hypothèses n'ont pas reçu jusqu'ici d'autres confirmations que celles qui ont été émises pour la phénolphtaléine et la fluorescéine.

**Constitution de la Galléine et de la Céruléine.** — L'*anhydride phtalique* et le *pyrogallol* donnent par chauffage une phtaléine désignée sous le nom de *Galléine* dont l'étude scientifique n'est pas suffisamment complète pour qu'on puisse se prononcer en faveur des formules de constitution admises aujourd'hui.

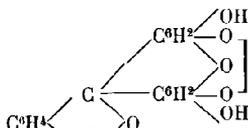
(1) BADISCHE. — *D. R. P.*, 44002 (13 nov. 1887).

(2) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1892), 523.

Baeyer (1) attribue à la galléine la formule  $C^{20} H^{12} O^8$ , tandis que Buchka (2) suppose qu'elle renferme  $H^2O$  en moins.



Formule de la Galléine d'après Bayer



Formule de la Galléine d'après Buchka

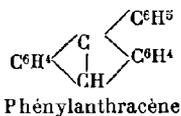
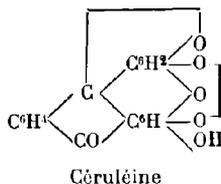
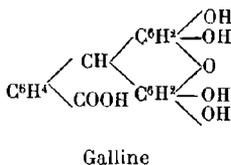
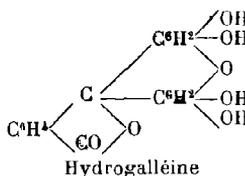
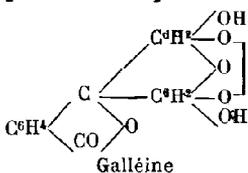
Bayer s'appuie sur la formation d'un dérivé tétracétylé et tétrabenzoylé de la galléine pour confirmer sa formule.

Buchka se base sur la propriété qu'elle possède de fixer de l'hydrogène pour donner divers dérivés d'addition.

A froid, la galléine fixe  $H^2$  et donne un corps susceptible de donner un dérivé tétracétylé, c'est l'*hydrogalléine*. La réduction à chaud permet de fixer  $H^2$  en plus en formant un produit très acide appelé *galline* qui à froid est déjà transformé en *phtalidine* correspondante, la *céruléine*, que l'on peut obtenir directement à partir de la galléine par le chauffage avec l'acide sulfurique concentré, vers  $200^\circ$ .

Buchka admet la formation d'une nouvelle liaison quinonique entre le carbone du groupement carbonyle et l'oxygène de l'oxyhydrile. La céruléine distillée avec la poudre de zinc donne du phényl anthracène ce qui prouve sa parenté avec l'anthracène.

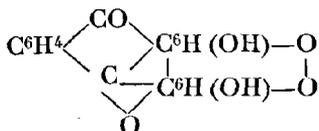
On peut donc représenter ces divers corps par les schémas suivants :



(1) BAEYER. — Ber. (1871), IV, 555, 658.

(2) BUCHKA. — Ann. (1881), CCIX, 249.

Prud'homme (1) a récemment critiqué cette formule de la *Céruleine* qui n'explique pas le pouvoir que possède cette matière colorante de teindre les mordants métalliques ni la formation d'un dérivé dianilidé. Il a proposé la formule suivante qui paraît correspondre d'une façon plus complète aux propriétés de cette couleur :



**Conclusions.** — En résumé, on voit que toutes ces formules de constitution proposées pour les phtaléines ne sont pas jusqu'ici suffisamment contrôlées par l'expérience pour qu'on puisse les admettre sans restriction, d'autant plus que diverses propriétés ne concordent pas toujours avec elles. Néanmoins nous nous rattacherons dans la suite à l'hypothèse la plus généralement admise consistant à adopter la formule lactonique pour les composés non colorés et la formule quinonique pour les phtaléines colorées.

**Classification des phtaléines.** — *D'après Fischer et Hepp.* — Ces auteurs (2) divisent les phtaléines en trois classes :

1° *Les leucophtaléines* dont le type est la phtalophénone, qui sont les dérivés incolores correspondant à la formule de Bayer. La *fluorescéine anilide* appartient à ce même type, de même la phtaléine de la diméthylaniline, la galléine anilide, etc. ;

2° *Les phtaléines quinoïdes* dont le type est la *fluorescéine*, qui sont des composés colorés ; la galléine appartient à cette classe.

3° *Les tautophtaléines* dont le type est la *phénolphtaléine*, qui sont des composés incolores fournissant des sels colorés.

Jusqu'à ce que les constitutions de ces corps soient élucidées d'une façon plus certaine qu'elles ne le sont jusqu'ici, il ne nous paraît pas possible d'admettre la classification basée sur les propriétés utilisées par Fischer et Hepp.

Nous étudierons ces corps et leurs divers dérivés de substitution dans l'ordre d'atomicité des phénols à partir desquels ils ont été formés.

(1) *Bull. Soc. chim.* (1896), t. II, 1136.

(2) *Ber.* t. XXVII, p. 2790.

### Procédés de formation des phtaléines

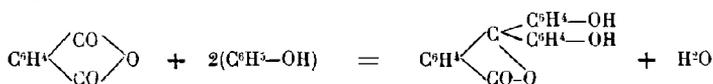
1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — Action de l'anhydride phtalique sur les phénols avec ou sans agents de condensation (ZnCl<sup>2</sup> ou H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>).

On distingue plusieurs cas :

1<sup>o</sup> Monophénols ayant une position para libre relativement à OH.

Il se forme des phtaléines appartenant au type de la phtalophénone.

Exemple :



Anhydride phtalique

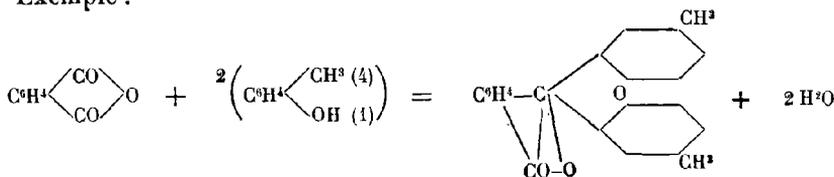
Phénol

Phénolphtaléine

2<sup>o</sup> Monophénols substitués en para de OH.

Il se forme des phtaléines du type du fluorane.

Exemple :

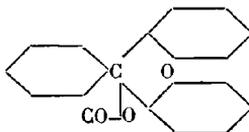


Anhydride phtalique

Paracrésol

Diméthylfluorane

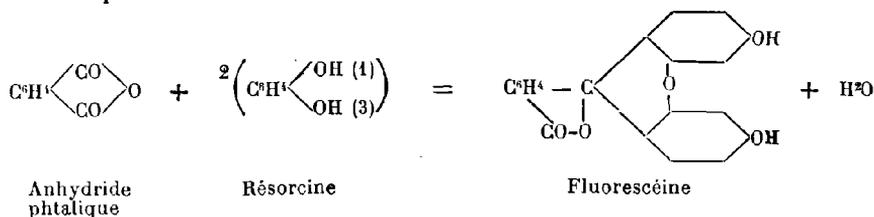
Le phénol ordinaire peut lui-même donner avec l'anhydride phtalique du fluorane, comme nous l'avons vu, par suite d'une condensation en ortho. Ce corps constitue la partie insoluble dans les alcalis que l'on considérait autrefois comme l'anhydride de la phénolphtaléine.



Fluorane

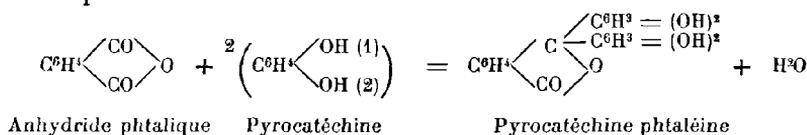
3<sup>o</sup> Les métadiphénols donnent des dérivés fluoraniques paradihydroxylés.

Exemple :



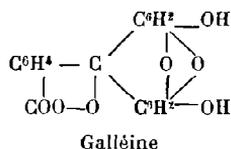
4° Les orthodiphénols donnent des dérivés dihydroxylés de la phtalophénone.

Exemple :

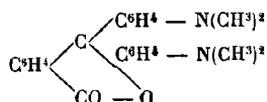


Il est à remarquer que les rendements sont très faibles.

Le pyrogallol donne naissance à une matière colorante violette se fixant sur les fibres mordancées aux oxydes métalliques, la *Galléine*, que l'on considère ainsi que nous l'avons vu comme le deuxième anhydride de la *Pyrogallolphtaléine* :

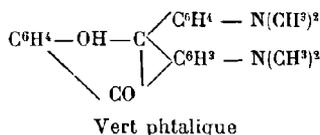


2° PROCÉDÉ. — Action de l'anhydride phtalique sur les amines et les amidophénols. — 1° Action des amines. *Vert phtalique*. — La *diméthylaniline* se condense avec l'anhydride phtalique à 120° pour donner la *Tétraméthyldiamidophtalophénone* (Phtaléine de la diméthylaniline).

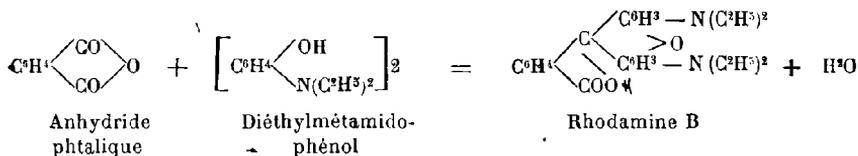


Ce composé incolore chauffé avec l'acide sulfurique, se transforme en une matière colorante verte que l'on obtient plus aisément en faisant

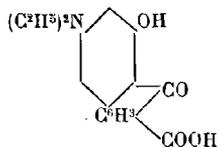
réagir le chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline. C'est le *vert phtalique* découvert par O. Fischer (1).



2° *Action des amidophénols.* — Le *métamidophénol* et ses dérivés alkylés se condensent avec l'anhydride phtalique pour donner naissance à de magnifiques matières colorantes rouges, les *Rhodamines*, découvertes par Cérésolo de la Badische Anilin und Soda Fabrik (2).



La réaction a lieu vers 170-180°, Bindschedler a remarqué qu'en condensant une seule molécule de *métamidophénol alkylé* avec une molécule d'*anhydride phtalique* à une température ne dépassant pas 100°, il se formait un produit intermédiaire qui n'est autre que le *monométamidophénolphtaléine*, corps défini répondant probablement à la formule.



Ce composé chauffé à 100-120° en présence d'acide sulfurique avec une deuxième molécule d'un *métamidophénol alkylé* ou non, se transforme en Rhodamine (3).

Ce procédé permet de préparer des *Rhodamines mixtes*.

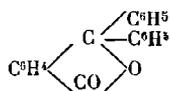
3° PROCÉDÉ. — **Préparation à partir de la Phtalophénone.** — La substance mère des phtaléines, la phtalophénone, se prépare en conden-

(1) O. FISCHER. — *Ann.* (1881), 208, 103.

(2) BADISCHE. — *D. R. P.*, 44002, 13 novembre, 1887, *Mont. Scient.* (1889), 186.

(3) BINDSCHEDLER ET C<sup>e</sup>. — *D. R. P.*, 85931, 25 mars 1895, *Monit. Scient.* (1896), 499.

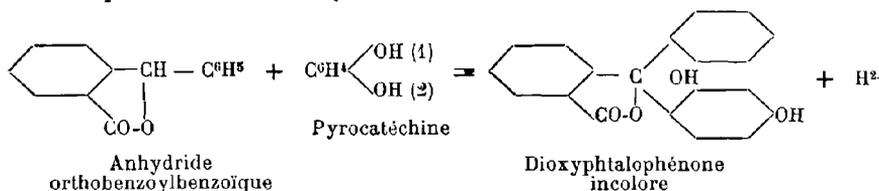
sant le chlorure de phtalyle avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium. *La phtalophénone* :



peut être, comme nous l'avons vu, transformée en phénolphtaléine. Pour cela, on prépare le dérivé dinitré qui, réduit, donne la *diamidophtalophénone*. Cette dernière, par diazotation et ébullition avec les acides étendus engendre la phénolphtaléine (1).

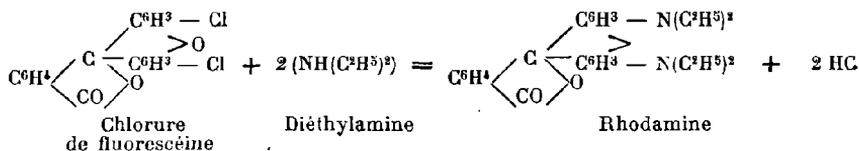
4° PROCÉDÉ. — **Condensation des phénols avec l'acide ortho benzoylbenzoïque.** — Les phénols se condensent avec l'*anhydride ortho benzoylbenzoïque* pour donner des dérivés hydroxylés de la phtalophénone qui ne sont pas des matières colorantes. La condensation a lieu en présence de chlorure d'aluminium.

Exemple :



Avec les carbures, on obtient la phtalophénone et avec les amines des dérivés amidés de cette dernière.

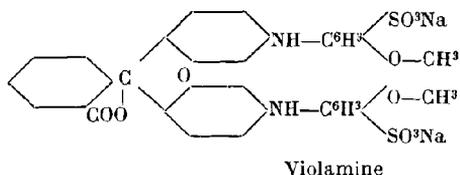
5° PROCÉDÉ. — **Action du chlorure de fluorescéine sur les amines.** — Ce procédé a permis de préparer la *Rhodamine* à partir de la fluorescéine. Cette dernière, traitée par le perchlorure de phosphore se transforme en *dichlorofluorane* (chlorure de fluorescéine de Baeyer). Ce composé, chauffé en vase clos avec une solution alcoolique de diéthylamine se transforme en Rhodamine (2).



(1) BAEYER. — *Ann.* (1880), 202, 36.

(2) MEISTER L. et BRÜNING. — *D.R.P.*, 48367, 2 juillet 1888, *Monit. scient.* (1889), 192.

Si l'on remplace la diéthylamine par l'aniline ou la diméthylaniline, on obtient des Rhodamines phénylées, avec l'anisidine on obtient une matière colorante violette qui se laisse sulfoner, la *Violamine* (1).

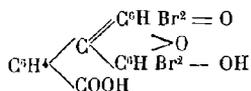


### Propriétés des phtaléines

**Action des halogènes.** — Les halogènes réagissent sur les phtaléines pour donner des produits de substitution dont quelques-uns constituent de belles matières colorantes. Tels sont les dérivés bromés et iodés de la fluorescéine.

**Action du chlore.** — Le chlore donne des produits de substitution peu intéressants. Par une voie détournée, on obtient des *phtaléines chlorées* dans le noyau phtalique en condensant les anhydrides di ou tétrachloro-phtalique avec les phénols.

**Action du brome.** — **Eosine.** — Le brome réagit à froid sur les phtaléines pour donner des dérivés di ou tétrabromés ; le dérivé tétrabromé de la fluorescéine, l'*Eosine* de Caro, est une belle matière colorante rouge. La substitution a lieu en ortho par rapport aux groupes phénoliques.



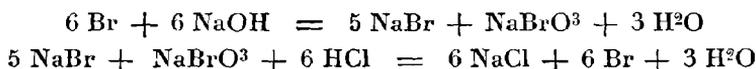
La bromuration s'effectue industriellement par deux procédés.

1° *Bromuration en solution alcoolique.* — L'opération se fait à froid. On ajoute directement le brome (8 molécules pour une de fluorescéine) dans la solution alcoolique de fluorescéine.

2° *Bromuration en solution aqueuse.* — On dissout la fluorescéine dans la soude caustique et l'on ajoute une solution de brome dans la soude caustique, solution que l'on a chauffée au préalable et qui constitue un mélange de bromure et de bromate de sodium.

(1) MEISTER L. et BRÜNING. — D. R. P. 49057, 31 août 1888, *Monit. scient.* (1889), 708.

Les deux solutions étant mélangées on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on porte à l'ébullition : le dérivé bromé prend naissance par suite de la mise en liberté du brôme. Les réactions peuvent se traduire par les deux équations :

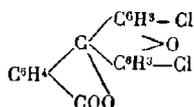


**Action de l'iode: Erythrosine.** — L'iode donne également des dérivés di et tétraiodés avec la fluorescéine. Le dérivé tétraiodé, l'*Erythrosine*, découverte par Noëlting, est une belle matière colorante rouge.

On peut obtenir des dérivés de substitution renfermant à la fois Cl et Br ou I en bromant ou iodant les dichloro ou tétrachlorofluorescéines dérivées des acides di ou tétrachlorophtalique. Tel est le cas du *Rose Bengale* de Noëlting (*dichlorotétraiodofluorescéine*).

**Rapport entre la constitution et la coloration des couleurs substituées.** — Les dérivés iodés sont des matières colorantes rouges plus bleutées que les dérivés bromés. Les dérivés de substitution bromés ou iodés de la dichlorofluorescéine sont également plus bleutés que ceux de la fluorescéine. Ce caractère est surtout très marqué avec les *Rhodamines* dérivées des acides chlorophtaliques qui sont des violets et sont insolubles dans l'eau.

**Chloruration avec  $\text{PCl}_5$ .** — Les agents de chloruration énergiques, tels que  $\text{PCl}_5$ , transforment les dérivés parahydroxylés du fluorane en chlorures, par substitution de Cl aux OH, exemple :



Chlorure de fluorescéine

**Action des alcoylants.** — L'anhydride acétique et le chlorure de benzoyle transforment les phtaléines hydroxylées en dérivés acétylés ou benzoylés. On connaît la *diacétyl* et la *dibenzoyl fluorescéine*, fusible à  $215^\circ$  (1).

**Ethers des phtaléines.** — Les iodures alcooliques réagissent sur les sels alcalins des phtaléines pour donner des éthers.

L'étude des éthers de la fluorescéine a fait, comme nous l'avons vu,

(1) BÆYER — *Ann.* (1876), t. CLXXXIII, 1.

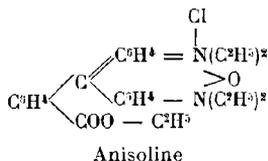
L'objet de recherches intéressantes de la part de Nietzki et Schroter (1) et de Fischer et Hepp (2),

Ces savants ont constaté la formation d'isomères colorés et incolores.

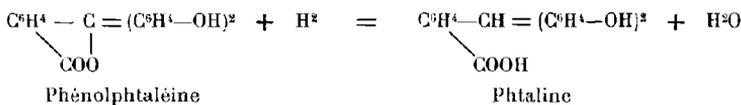
C'est ainsi que le sel de potasse de la fluoescéine traitée par l'iodure de méthyle a donné à Fischer et Hepp un éther diméthylque coloré fusible à 208°, différent de l'isomère incolore qu'ils ont obtenu par saponification de la diméthylfluoescéine anilidée.

Nietzki et Schroter ont obtenu deux dérivés monoéthylques de la fluoescéine, le dérivé fusible à 247° traité par l'éthylate de sodium donne naissance à deux éthers diéthylques, l'un coloré et l'autre incolore, le dérivé incolore, par saponification incomplète, se transforme en un monoéther donnant un dérivé bromé incolore. Nous avons vu comment ces savants représentent les formules de ces corps.

**Alcoylation de la Rhodamine.** — La Rhodamine traitée par la potasse donne, comme nous l'avons vu, un sel potassique qui chauffé avec du bromure d'éthyle se transforme en un dérivé plus alkylé que la rhodamine, l'*Anisoline* :



**Action des Réducteurs.** — *Phtalines.* — Les réducteurs faibles (poudre de zinc en solution alcaline), transforment les phtaléines en composés incolores appelés *phtalines*; ce sont des dérivés carboxyliques du triphénylméthane.



Ces composés se recolorent très facilement à l'air.

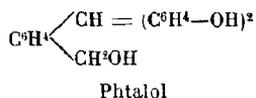
La réduction par l'amalgame de sodium des dérivés bromés ou iodés de la fluoescéine transforme ces couleurs en fluoescéine incolore, la liqueur incolore traitée avec ménagement par le permanganate de potasse ou agitée à l'air régénère la fluoescéine caractérisée par son magnifique

(1) Ber. (1895), t. XXVIII, p. 28.

(2) Ber. (1895), t. XXVIII, 396.

dichroïsme. Cette réaction est fréquemment utilisée comme moyen qualitatif de déceler les couleurs de résorcine.

*Phtalol*. — Une réduction plus avancée de la phtaline la transforme en un corps possédant la fonction alcool, le *phtalol* :



La réduction par la poudre de zinc au rouge transforme, comme nous l'avons vu, les phtaléines en dérivés du triphénylméthane et du phénylanthracène.

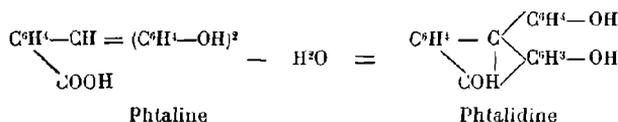
**Action des oxydants.** — Les oxydants énergiques détruisent les phtaléines. Dans les produits de décomposition on retrouve de l'acide phtalique et des quinones.

*Action de l'acide nitrique.* — L'acide nitrique donne des dérivés nitrés dont quelques-uns sont des matières colorantes. On connaît un dérivé bromonitré de la fluorescéine, l'*Ecarlate d'éosine*, qui résulte de l'action ménagée de l'acide nitrique sur l'éosine.

*Action de l'acide sulfurique.* — **Phtalidines.** — L'acide sulfurique fumant transforme les *phénylrhodamines* et les *violamines*, corps insolubles dans l'eau, en dérivés sulfoniques solubles teignant facilement la laine et la soie.

En réagissant sur les phtalines, produits de réduction des phtaléines, l'acide sulfurique les transforme par déshydratation en corps appelés *phtalidines*.

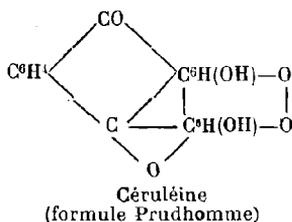
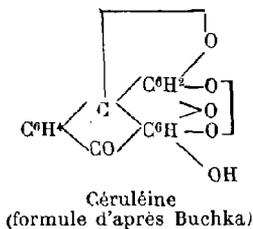
Exemple :



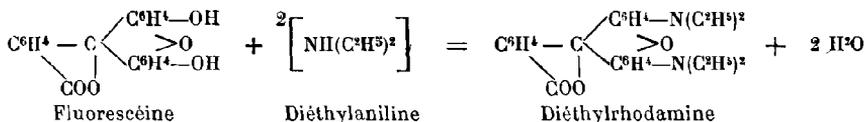
Ces composés sont des dérivés du phénylanthranol que l'on peut facilement transformer, par réduction à la poudre de zinc au rouge, en phénylanthracène.

*Céruléine.* — La *Galléine* traitée par l'acide sulfurique à 200°, se trans-

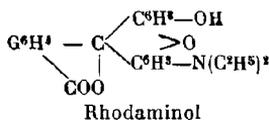
forme en une matière colorante verte teignant les mordants métalliques, la *Céruléine*, qui est un dérivé du *phényloxanthranol*.



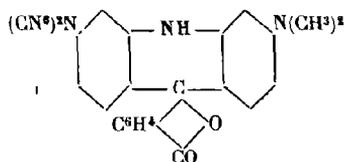
**Action des alcalis.** — L'ammoniaque et les amines grasses ou aromatiques réagissent sur la fluorescéine et la transforment en Rhodamines ; les rendements sont mauvais (1) :



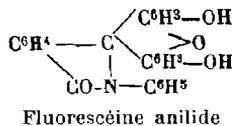
*Rhodaminol.* — Il se forme en même temps un corps intermédiaire appelé *Rhodaminol* ou *Rhodol* (Grimaux) (2).



*Flavéosine.* — L'action de l'ammoniaque peut être plus profonde et l'on obtient la Rhodamine imide ou *Flavéosine* (3).



**Action de l'aniline.** — L'aniline, nous l'avons vu, donne avec la *phénolphtaléine* et la *fluorescéine* des anilides dont Fischer et Hepp ont étudié les éthers.



(1) S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS. — *Brev. franç.*, 204773, 2 avril. *Monit. scient.* (1890), 1206.

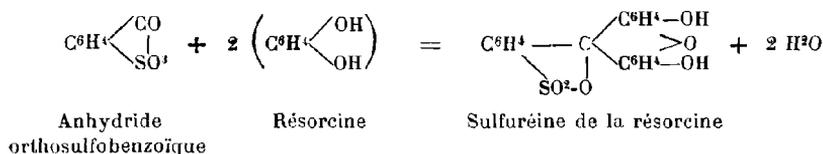
(2) GRIMAUX, *Bull. Soc. chim.*, PARIS (1891), V, 2.

(3) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. R. P.*, 49850, 20 juin 1889. *Monit. scient.* (1889), 1475.

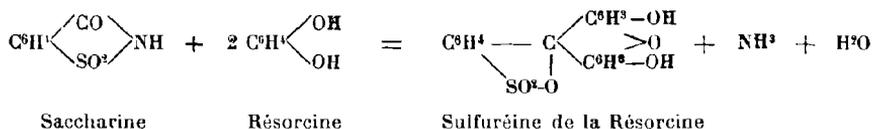
**Citréines, Tartréines, Maléines, Succinéines, Sulfuréines.** — Un certain nombre d'acides bibasiques se comportent comme l'acide phtalique et donnent naissance à des matières colorantes présentant de grandes analogies avec les phtaléines.

Tels sont les acides *citrique, tartrique, malique, succinique, pyrrolartrique*, etc. Les combinaisons de ces acides avec les phénols, spécialement la résorcine, offrent une fluorescence caractéristique, leur étude scientifique est encore à faire. La seule matière colorante de cette série employée en teinture est la *Succinéine du métamidophénol monométhyllique* (Rhodamine S).

On connaît également des matières colorantes résultant de l'action des phénols sur l'*anhydride orthosulfobenzoïque* : ces composés présentent également des analogies avec les phtaléines.



On obtient le même composé, en traitant la *Saccharine* (orthosulfamide benzoïque) par la résorcine et l'acide sulfurique à 180°. Le corps obtenu est une matière colorante analogue à la fluorescéine et présentant en solution alcaline une magnifique fluorescence verte, elle donne un dérivé tétrabromé teignant la soie comme l'éosine. Cette réaction a été appliquée par Bornstein à la recherche de la saccharine dans les aliments, elle est d'une grande sensibilité.



**Propriétés tinctoriales des phtaléines.** — Les phtaléines de la résorcine sont des matières colorantes acides, et comme telles, teignent difficilement le coton.

Elles teignent très facilement la soie et donnent de belles nuances.

Les dérivés bromés de la fluorescéine donnent des teintures offrant un léger dichroïsme jaune, les dérivés iodés donnent des nuances plus bleutées ne possédant pas de dichroïsme.

**Eosines.** — Les éosines teignent également la laine mais sont d'une application difficile.

*Coton.* — On les applique sur coton par teinture directe sur bain de sel marin, ou en mordantant le coton en huile pour rouge et alun ou acétate de plomb. Les teintures ainsi obtenues n'ont aucune solidité.

*Soie et laine.* — Sur soie et sur laine, les couleurs de résorcine sont excessivement fugaces à la lumière et très sensibles aux acides forts, qui décolorent les teintures en mettant l'acide du colorant en liberté. Ces couleurs semblent, en effet, se fixer sur la soie à l'état de sels alcalins.

On emploie les éosines pour la teinture de la pâte à papier.

*Impression du papier peint.* — Sous forme de laque plombique insoluble, l'éosine est employée pour l'impression du papier peint ; elle sert fréquemment à falsifier le vermillon.

**Rhodamines.** — L'apparition des *Rhodamines* a fait un tort considérable à l'industrie des couleurs de résorcine. Ces couleurs présentent, en effet, un éclat incomparable et une solidité bien supérieure à celle des éosines.

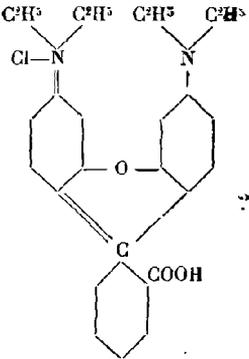
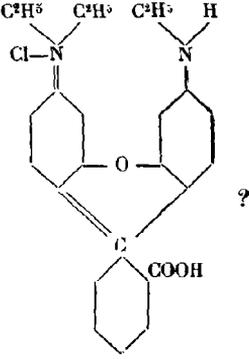
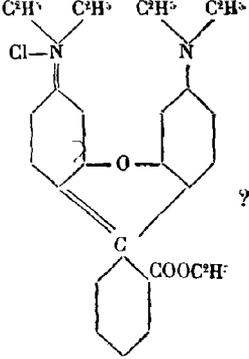
Les Rhodamines teignent la soie et la laine avec la plus grande facilité et unissent très facilement. Elle s'appliquent aussi bien en impression.

Les nuances obtenues sont assez solides à la lumière et résistent parfaitement bien aux acides.

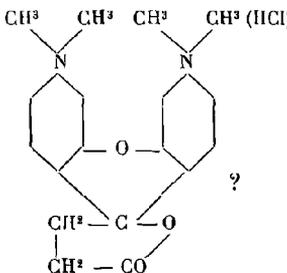
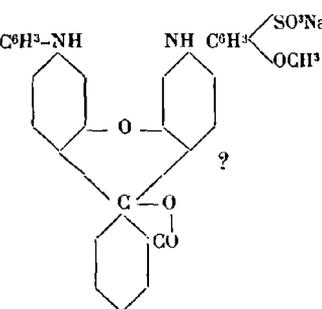
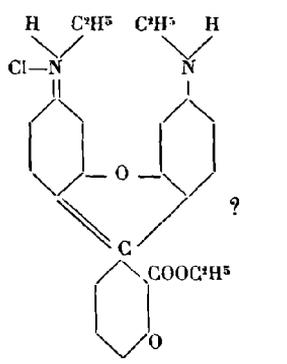
Le coton se teint facilement sur mordant de tannin et d'émétique. La *Rhodamine S*, qui est une *Succinéine*, possède même une certaine affinité pour le coton non mordancé qu'elle teint en un rose magnifique. Les nuances engallées sont plus violacées et plus solides.

**Violamines.** — *Les Violamines*, qui sont des Rhodamines phénylées sulfonées, teignent facilement la soie et la laine en violet plus ou moins rouge, elles présentent une grande solidité à la lumière, aux acides et au lavage, ce qui confirme la règle que nous avons exprimée à propos des dérivés de la rosaniline : *Les dérivés phénylés sont plus solides à la lumière que les dérivés méthylés ou éthylés, la sulfonation agit dans le même sens.*

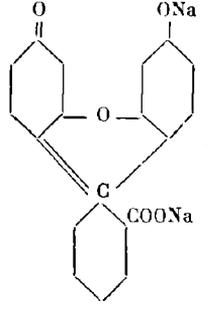
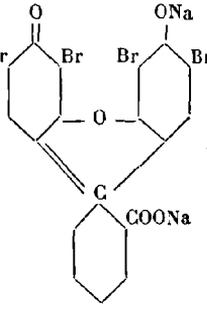
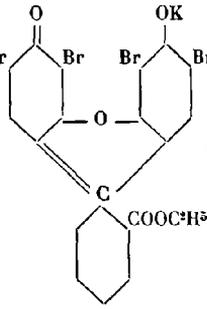
Les phtaléines se laissent très mal ronger au zinc et doivent être évitées pour la teinture des articles rongéant.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
386	a Chlorhydrate de tétréthyl- diparamido fluorane. b <b>Rhodamine B extra.</b>	Condensation du diéthyl métamidophé- nol avec l'anhydri- de phtalique à 180°. Chauffage en vase clos de la diéthylamine avec le chlorure de fluorescéine en so- lution alcoolique. Chauffage du mono- métamidophénolph- taléine avec méta- midophénol et H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> à 120°.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{28}H^{30}N^2O^3, HCl</math></p>
387	a Chlorhydrate de triéthyl- diparamido fluorane. b <b>Rhodamine G extra.</b>	Action des agents dé- salcoylants sur la rhodamine B. Chauffage des sels de la rhodamine B.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{23}H^{26}N^2O^3, HCl</math></p>
388	a Ether éthylique de la té- tréthylrhodamine. (Chlo- rhydrate). b <b>Anisoline.</b> Rhodamine 3B.	Action de C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Br sur le sel de potassium de la rhodamine B. Ethérisation de la rhodamine B avec l'alcool et le gaz HCl.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{33}H^{38}N^2O^3, HCl</math></p>

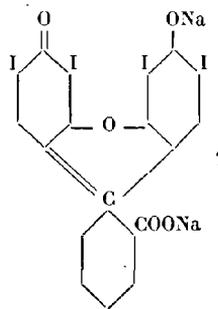
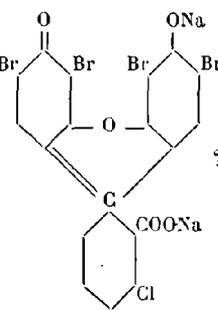
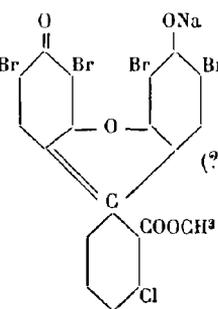
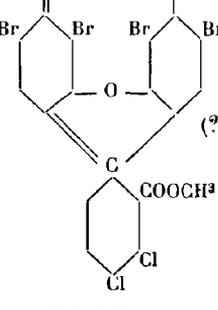
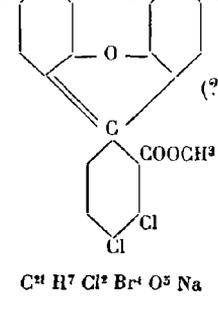
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>CÉNÉSOLE BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 44002, 13 nov, 1887. <i>Monit. scient.</i> (1889) 186.</p> <p>MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i>, 48367. 2 juil. 1888. <i>Monit. scient.</i> (1889), 192.</p> <p>BINDSCHEDLER <i>D.R.P.</i>, 85931, 25 mars 1895. <i>Monit. scient.</i> (1896), 499.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline mordorée. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge vineux, dichroïsme jaune intense. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, dégagement de HCl, par dilution, solution cerise. <b>Alc. caust.</b> : En solution concentrée, précipité rose, soluble dans l'eau. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la solution acétique avec un dichroïsme intense. <b>Fraudes</b> : Dextrine (marque extra, pure).</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en un rose magnifique, dichroïsme jaune. Le coton engallé en rouge bleuté. <b>Solidité</b> : Beaucoup plus solide à la lumière que les couleurs de résorcine, résiste bien aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{3}</math> : Rien. <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup></b> bouillant : fibre démontée. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la liqueur.</p>
<p>BADISCHE <i>Brev. franç.</i>... n° 225, 341. <i>D.P.A.B.</i>, 12251, 29 juillet 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 012. (Brevets).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline bronzée. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge, dichroïsme jaune, plus accentué que marque B. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, dégagement de HCl, par dilution, solution cerise. <b>Alc. caust.</b> : En solution concentrée, précipité rougeâtre. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la solution acétique. <b>Fraudes</b> : Dextrine (marque extra) pure.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en nuance plus jaune que la marque B. <b>Solidité</b> : Un peu plus solide à la lumière que la marque B. Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>GILLIARD, MONNET et CARTIER <i>Brev. franç.</i>, 216407, 28 septembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 226.</p> <p>P. MONNET <i>Bull. Soc. chim.</i>, Paris, (1892), 523.</p> <p>BADISCHE <i>Brev. franç.</i>, 223341. 29 novembre 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 155. <i>Brev. D.R.P.</i>, 66238, 12 décembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 400.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline bronzée. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge bleuté à peine dichroïque. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution rouge vineux. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la solution acétique. <b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en nuance plus bleue que rhodamine B, les teintures sont moins dichroïques. <b>Solidité</b> : Comme rhodamine B. Même caractérisation sur fibre.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
389	a Chlorhydrate de tétraméthylmétamidophénol succinéine (chlorozincate). b Rhodamine S. (Badische-Ind. Chim. Bâle). b Rhodamine S. (Bayer).	Chauffage du diméthylmétamidodiphénol avec de l'anhydride succinique. Chauffage de la résorcine succinéine avec de la diméthylamine. Tétréthylsuccinéine.	 $C^{20}H^{22}N^2O^3 \cdot HCl \cdot ZnCl^2$
390	a Méthoxyphénylrhodamine sulfonate de sodium. b Violamine R.	Chauffage de l'ortho-anisidine avec du chlorure de fluorescéine et $ZnCl^2$ . Sulfonation de la couleur.	 $C^{23}H^{22}N^2S^2O^{11}Na^2$
391	a Ether éthylique de la diéthylrhodamine symétrique (chlorhydrate). b Rhodamine 6G extra.	Éthérification de la diéthylrhodamine symétrique, obtenue avec le monoéthylmétamidophénol, avec l'alcool et le gaz chlorhydrique.	 $C^{26}H^{37}N^2O^3, HCl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>F.-F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 51983, 15 décembre 1888. Cédé à : BADISCHE IND. CHIM. BALE</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline rouge brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge, dichroïsme jaune. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution solution rouge <b>Alc. caust.</b> : Affaiblit la coloration. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de sa solution acétique.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint directement le coton sur bain acide ou bain de sel en rose, le coton engallé en rouge vineux. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, sur coton; fugace sur soie.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{2}</math> : Rien. Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la liqueur.</p>
<p>MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i>, 53380, 19 octobre 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 760.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution fuchsine. <b>HCl</b> : Précipité violet rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution ponceau, par dilution, précipité violet. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie sur bain acide en violet rouge <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, aux alcalis et à l'eau.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant.</p>
<p>BADISCHE <i>D. R. P.</i>, 71490, 10 mars 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 265.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge sombre cristalline. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge orangé, magnifique dichroïsme jaune. <b>HCl</b> : Rien <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, dégagement HCl, par dilution, solution rouge. <b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge, soluble dans l'eau <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de la solution acétique.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie et la laine en un rose magnifique avec dichroïsme jaune très intense; le coton sur mordant d'huile et de plomb, ou d'alumine. <b>Solidité</b> : Moins solide à la lumière que rhodamine G, assez bonne solidité aux alcalis et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Comme rhodamine G.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
392	a <i>Sel de sodium de la fluorescéine.</i> b <b>Uranine.</b>	Condensation de la résorcine avec l'anhydride phtalique et transformation en sel de soude.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{10} O^5 Na^2</math></p>
393	b <b>Jaune de fleurs DH.</b>	Solution de fluorescéine pure dans la potasse.	
394	a <i>Sel de sodium, de potassium ou d'ammonium de la tétrabromofluorescéine.</i> b <b>Eosine.</b> Eosine A extra. Eosine à l'eau. Eosine jaunâtre. Eosine B. Eosine 3J, 4J extra. Rouge de fleurs DH.	Bromuration de la fluorescéine en solution alcoolique par Br ou en solution alcaline par KBr et $KBrO_3$ en présence d'un acide.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^8 Br^4 O^5 Na^2</math> <math>C^{20} H^8 Br^4 O^5 Na^2</math></p>
395	b <b>Orangé d'Eosine.</b> Eosine 3 G.	Dibromofluorescéine.	
396	a <i>Ether éthylique de la fluorescéine tétrabromée (sel potassique).</i> b <b>Primerose.</b> Erythrine. Rose extra 2B à l'alcool. Eosine à l'alcool. Rose JB à l'alcool.	Ethylation de l'éosine au moyen de l'éthyl sulfate de potassium ou des iodures ou bromures d'éthyle.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{22} H^{11} Br^4 O^5 K</math> <math>C^{22} H^9 Br^4 O^5 K</math></p>
397	b <b>Mandarine à l'alcool.</b> Eosine à l'alcool. Méthyleosine. Primerose à l'alcool. Méthylérythrine.	Eosine méthylée.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>AD. BAEYER. <i>Ber.</i> (1871), <b>4</b>, 558. <i>Ber.</i> (1875), <b>8</b>, 146.</p> <p>E. FISCHER. <i>Ber.</i> (1874), <b>7</b>, 1211.</p>	<p><b>Asp.</b> : Masse concassée jaune brun, à reflets verts. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune avec dichroïsme vert intense. <b>HCl</b> : Précipité floconneux jaunâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune pâle, fluorescence verte. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine et la soie en jaune avec dichroïsme vert. <b>Solidité</b> : Excessivement fugace à la lumière et sensible aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> au <math>\frac{1}{3}</math> : Fibre jaune très clair. Fibre démontée par l'eau bouillante et les alcalis, solution jaune avec fluorescence verte caractéristique.</p>
<p>CARO, BADISCHE A. W. HOFMANN. <i>Ber.</i> (1875), <b>8</b>, 62.</p> <p>AD. BAEYER. <i>Ber.</i> (1875), <b>8</b>, 147.</p> <p>O. MÜLHAÜSER. <i>Monit. scient.</i> (1887), 548. fabrication industrielle.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge brique ou cristaux rouge brun, <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge, dichroïsme jaune accentué par addition d'alcool. <b>HCl</b> : Précipité jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, à chaud dégagement de brôme, par dilution précipité jaune brun. <b>Alc. caust.</b> : Fonce la nuance.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la soie en bain acide en rouge feu avec dichroïsme jaune. <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière, très sensible aux acides forts.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant. <b>HCl</b> au <math>\frac{1}{3}</math> : Fibre brun rouge.</p>
<p>CARO, BADISCHE AD. BAEYER. <i>Ann.</i> (1876), <b>183</b>, 46.</p> <p>NIETZKI et SCHRÖTER. <i>Ber.</i> (1895), <b>28</b>, 44.</p>	<p><b>Asp.</b> : Jolis cristaux à aspect métallique verdâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>Alc.</b> : Solution rouge, dichroïsme jaune intense. <b>HCl</b> : Précipité jaune brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, à chaud dégagement de brôme, par dilution précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la soie en rose et cerise avec un dichroïsme jaune intense. <b>Solidité</b> : Comme éosine.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'alcool bouillant, voir caractères des solutions.</p>

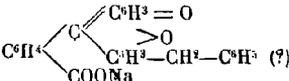
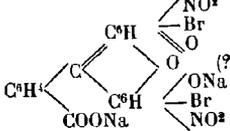
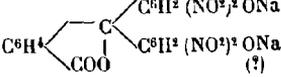
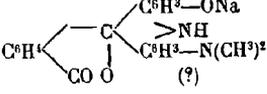
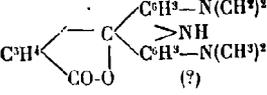
NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
398	a <i>Tétraiodo fluorescéine (sel de sodium)</i> . b <b>Erythrosine</b> . Erythrosine B, D. Pyrosine B. Eosine à l'iode B. Eosine bleuâtre. Primerose soluble. Dianthine B.	Action de l'iode sur la fluorescéine en solution alcoolique ou alcaline.	 $C^{23} H^6 I^4 O^5 Na^2$
399	b <b>Pyrosine J</b> . Erythrosine jaunâtre. Dianthine G. Jaune d'Orient.	Mélange de tétra. et de diiodofluorescéine.	 $C^{23} H^6 I^2 O^5 Na^2$
400	a <i>Tétrabromo dichlorofluorescéine (sel de sodium)</i> .	Action du brome sur la dichlorofluorescéine dérivée de l'acide dichlorophthalique.	
401	b <b>Phloxine TA</b> . Cyanosine B.	Action du brome sur la tétrachlorofluorescéine dérivée de l'acide tétrachlorophthalique.	 $C^{23} H^4 Cl^2 Br^4 O^5 Na^2$
402	a <i>Ether méthylique de la tétrabromo dichlorofluorescéine (sel de sodium)</i> . b <b>Cyanosine B</b> .	Action de l'iodure de méthyle sur la Phloxine.	 $C^{24} H^7 Cl^2 Br^4 O^5 Na$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>NOELTING (1875) <i>Monit. scient.</i> (1884), 685. RENARD, VILLET et BUNAND.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge vif. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble en cerise, très léger dichroïsme accentué par addition d'alcool. <b>HCl</b> : Précipité brun rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune, à chaud dégagement d'iode, par dilution précipité rouge brun. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en cerise plus bleuté qu'éosine. <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière. très sensible aux acides forts.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante et Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>. <b>HCl</b> au 1/5 : Fibre décolorée.</p>
<p>NOELTING (1875) J. CASTELLAZ <i>Pat. engl.</i>, 447 (1879). <i>Chem. Ind.</i> (1880), 3, 59.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution cerise léger, dichroïsme jaune verdâtre. <b>HCl</b> : Précipité brun rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution précipité rouge brun. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en nuances analogues à l'érythrosine. <b>Solidité</b> : Légèrement plus solide à la lumière que l'Erythrosine. Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>NOELTING-MONNET (1876) <i>Monit. scient.</i> (1884), 685.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble. <b>Alc.</b> : Solution cerise dichroïque. <b>HCl</b> : Détruit le dichroïsme. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune sale, par dilution précipité rouge. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur soie un rouge plus bleuté que Phloxine. Même solidité, même caractérisation.</p>

NUMÉROS	<i>a</i> NOM SCIENTIFIQUE <i>b</i> NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
403	<i>a</i> <i>Tétraiodo dichlorofluorescéine (sel de sodium)</i> , <i>b</i> <b>Rose Bengale.</b> Rose Bengale NT.	Action de l'iode sur la dichlorofluorescéine obtenue avec l'acide dichlorophthalique.	<p style="text-align: right;">(?)</p> $\text{C}^{20} \text{H}^4 \text{Cl}^2 \text{I}^4 \text{O}^5 \text{Na}^2$
404	<i>b</i> <b>Rose Bengale B.</b> Rose au tétra.	Action de l'iode sur la tétrachlorofluorescéine.	<p style="text-align: right;">(?)</p>
405	<i>a</i> <i>Thiodichlorofluorescéine tétraiodée (sel de potassium)</i> . <i>b</i> <b>Cyclamine.</b>	Action de l'iode sur la thiodichlorofluorescéine.	<p style="text-align: right;">(?)</p>
406	<i>a</i> <i>Anhydride de la pyrogallolphtaleïne.</i> <i>b</i> <b>Galléine.</b>	Condensation du pyrogallol ou de l'acide gallique avec l'anhydride phtalique à 180-200°.	<p style="text-align: right;">(?)</p>
407	<i>b</i> <b>Céruleïne.</b> Vert d'alizarine. Vert d'anthracène. <i>b</i> <b>Céruleïne S.</b>	Chauffage de la galléine avec H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> à 200°. Action du bisulfite de soude sur la Céruleïne.	<p style="text-align: center;">ou</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{20} \text{H}^5 \text{O}^3</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>NOELTING (1875) RENARD, VILLET et BUNAND <i>Monit. scient.</i> (1884), 685.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution cerise non fluorescente. HCl : Précipité rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaunâtre, à chaud dégagement d'iode, par dilution précipité rouge. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en rouge très bleuté non dichroïque. <b>Solidité</b> : Un peu plus solide aux acides et à la lumière qu'Erythro-sine.  <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante et Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>.</p>
<p>GILLIARD, MONNET et CARTIER <i>D. R. P.</i>, 52139, 18 novembre 1889.  MONNET <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1890), 3, 676.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge violacée. HCl : Précipité rouge sale. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune brun, par dilution précipité rouge. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en rouge violacé. <b>Solidité</b> : Fugace à la lumière et aux acides forts.  <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant.</p>
<p>AD. BAEYER <i>Ber.</i> (1871), 457, 555, 663.  DURAND et HUGUENIN (de l'acide gallique), 1874.  GÜNKE <i>D.R.P.</i>, 30648, 27 août 1884 <i>Friedlaender I.</i> 319.</p>	<p>Asp. : Poudre ou pâte violet noir. H<sup>2</sup>O : Peu soluble à froid : solution violet rouge à chaud. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge orangé, par dilution précipité brun. Alc. caust. : Solution bleu violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres mordancées au chrome en violet rabattu. <b>Solidité</b> : Solidité moyenne à la lumière et aux acides, très bonne au savonnage et aux alcalis.  <b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre rouge brun violacé. NaOH : Fibre violet bleu. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>AD. BAEYER <i>Ber.</i> (1871), 4, 566.  BUSCHKA <i>Ann.</i> (1881), 209, 272.  DURAND et HUGUENIN juin (1874).</p>	<p>Asp. : Poudre ou pâte noir verdâtre. H<sup>2</sup>O : Peu soluble à froid, à chaud solution vert olive. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun verdâtre, par dilution précipité noir verdâtre. Alc. caust. : Solution vert olive.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres mordancées au chrome en vert olive. Les nuances sur alumine sont plus belles mais moins solides. <b>Solidité</b> : Très solide à la lumière, aux acides, au savonnage et aux alcalis.  <b>Caractérisation sur fibre</b> HCl au 1/5 : Rien. NaOH : Rien. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

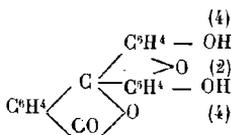
MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DES PHTALÉINES  
NE PRÉSENTANT QU'UN INTÉRÊT RESTREINT

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL	MODE DE FORMATION. LITTÉRATURE	FORMULE DE CONSTITUTION
408	<b>Chrysoline.</b>	Monobenzylfluorescéine (sel de sodium). — REVERDIN : <i>Monit. scient.</i> (1877), 860. — WILLM BOUCHARDAT et GIRARD : <i>Brev. franc.</i> , 413695. <i>Monit. scient.</i> (1877), 985.	 $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{C}^6\text{H}_5 \text{=} \text{O} \\ \text{>} \text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}^6\text{H}_5 \text{ (?)} \\ \text{COONa} \end{array} \end{array}$
409	<b>Auréosine.</b>	Action des hypochlorites et hypobromites sur la fluorescéine en solution alcaline. — WILLM BOUCHARDAT et GIRARD : <i>D.R.P.</i> , 2648, 4 août 1877. <i>Monit. scient.</i> (1877), 985.	Constitution inconnue
410	<b>Rubéosine.</b>	Action de l'acide nitrique sur l'auréosine. — WILLM BOUCHARDAT et GIRARD : <i>D.R.P.</i> , 2648, 4 août 1877. <i>Monit. scient.</i> , 1877, 985.	Constitution inconnue
411	<b>Ecarlate d'éosine.</b> Safrosine. Eosine B, BW, BN. Ecarlate J.	Nitration de l'éosine jaune, bromuration des fluorescéines nitrées. — A. BAEYER : <i>Ann.</i> (1876), 483.	 $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{---} \text{Br} \\ \text{O} \end{array} \\ \text{>} \text{O} \\ \text{---} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{array} \end{array} \text{ (?)}$
412	<b>Lutécienne.</b>	Mélange de bromonitrofluorescéine et de nitrofluorescéine.	Constitution inconnue
413	<b>Aurofine.</b>	Tétranitro phénolphthaléine. — CLAYTON ANGLIN : <i>D. R. P.</i> , 52244, 3 septembre 1889.	 $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{C}^6\text{H}_2 \text{ (NO}_2\text{)}_4 \text{ ONa} \\ \text{>} \text{O} \\ \text{---} \text{C}^6\text{H}_2 \text{ (NO}_2\text{)}_4 \text{ ONa} \\ \text{COO} \end{array} \end{array} \text{ (?)}$
414	<b>Saumon.</b>	Action de NH <sup>3</sup> sous pression sur la fluorescéine, puis éthérisation. — D.P.A.S., 5304, 13 novembre (1890). — S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS : <i>Monit. scient.</i> (1891), 439.	 $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{C}^6\text{H}_5 \text{---} \text{ONa} \\ \text{>} \text{NH} \\ \text{---} \text{C}^6\text{H}_5 \text{---} \text{N(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2 \text{ (?)} \\ \text{CO O} \end{array} \end{array}$
415	<b>Flavéosine.</b>	Rhodamine imide. Action de NH <sup>3</sup> sur le chlorure de fluorescéine, méthylation. — MEISTER L. et BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , 48980, 16 mai 1889. <i>Monit. scient.</i> (1889), 926.	 $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{C}^6\text{H}_5 \text{---} \text{N(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{>} \text{NH} \\ \text{---} \text{C}^6\text{H}_5 \text{---} \text{N(CH}_3\text{)}_2 \text{ (?)} \\ \text{CO-O} \end{array} \end{array}$

## PHTALÉINES

 1<sup>er</sup> TYPE DE PRÉPARATION

## Paradioxyfluorane

*Fluorescéine*


Littérature : *Voyez tableaux : N° 39a.*

**Préparation.** — S'obtient en faisant réagir deux molécules de *résorcine* sur une molécule d'*anhydride phtalique*. On emploie les réactifs suivants :

10 gr. *résorcine*.

5 gr. 5 *anhydride phtalique*.

Les réactifs ayant été finement pulvérisés, on les mélange puis on les introduit dans un pot en faïence de 250<sup>cc</sup> environ placé dans un bain de valvoline dans lequel plonge un thermomètre. On chauffe peu à peu le bain jusque vers 170° puis on ajoute :

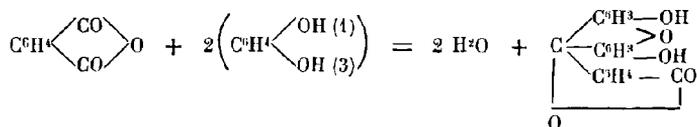
3 gr. *chlorure de zinc* récemment fondu et pilé

On élève alors peu à peu la température jusque vers 220° : la masse se boursouffle et il se dégage de l'eau, la couleur du produit se fonce de plus en plus et sa viscosité augmente.

*La réaction sera terminée* lorsque le boursoufflement aura complètement cessé. A ce moment, le mélange sera solide à chaud : l'opération dure une heure et demie environ.

On détache alors le produit du pot à l'aide d'un ciseau, on le pulvérise, on le lave à l'eau froide jusqu'à élimination totale du chlorure de zinc, puis on le sèche sur une brique en plâtre et finalement à l'étuve vers 40°-50°.

Equation de la réaction :



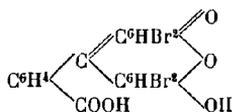
Caractères. — Voyez Tableaux : N° 392.

## 2° TYPE DE PRÉPARATION

### Dérivés de substitution de la fluorescéine

#### Tétrabromofluorescéine

##### *Eosine*



Littérature. — Voyez Tableaux : N° 394.

**Préparation.** — On prépare l'éosine par l'action du brome sur la fluorescéine.

On emploie les réactifs suivants :

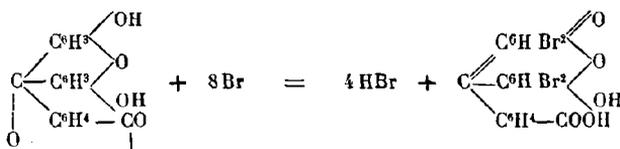
5 gr. fluorescéine.  
50 cc. alcool.  
10 gr. 5 brome.

La fluorescéine placée dans un vase à précipiter de 250 cc. sera mise en suspension dans l'alcool, puis on ajoutera goutte à goutte le brome dans le mélange en agitant.

La liqueur s'échauffera et après addition totale du brome, il se séparera, par refroidissement de la liqueur, des cristaux rouge brique d'éosine qui seront essorés à la trompe et séchés sur une brique en plâtre.

Les eaux mères alcooliques traitées par l'eau fournissent une nouvelle quantité d'éosine, mais à l'état de précipité que l'on séchera et recueillera également.

**Equation de la Réaction :**



**Caractères.** — Voyez Tableaux : N° 394.

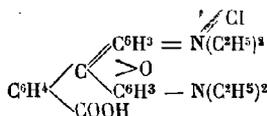
**Éosinate d'ammoniaque.** — On prélèvera une partie de l'éosine préparée, on l'étendra sur une petite toile métallique reposant sur un cristalliseur renfermant de l'ammoniaque, le tout placé sous une cloche ou un entonnoir.

Peu à peu les cristaux rouges d'éosine insoluble deviendront brun rouge avec reflets verts en se transformant en éosinate d'ammoniaque soluble dans l'eau. *La réaction sera terminée* lorsqu'un échantillon de la masse se dissoudra complètement dans l'eau.

3<sup>e</sup> TYPE DE PRÉPARATION

**Tétraéthylparadiamidofluorane**

*Rhodamine B*

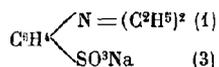


Littérature : Voyez Tableaux : N° 386.

**Préparation.** — On la prépare par l'action de l'anhydride phtalique sur le diéthylmétamidophénol.

1<sup>o</sup> Préparation du diéthylmétamidophénol.

On l'obtient en fondant avec la soude le *métasulfodiéthyle anilate de sodium*.



Ce composé est lui-même préparé en sulfoconjugant la diéthylaniline par l'action de l'acide sulfurique à 30 o/o d'anhydride sur la diéthylaniline, puis en transformant ce corps en sel de chaux et finalement en sel de soude par la méthode habituelle.

*Sulfoconjugaison de la diéthylaniline.*

On emploie les réactifs suivants :

50 gr. diéthylaniline.

150 gr. acide sulfurique, 30 o/o anhydride.

On placera l'acide sulfurique dans un ballon de 500 cc. bien sec communiquant avec un réfrigérant à reflux et portant un entonnoir à robinet par lequel on fera couler goutte à goutte la diéthylaniline en employant une demi-heure pour tout ajouter. On maintiendra ensuite le ballon au bain-marie bouillant.

La sulfoconjugaison sera terminée lorsqu'un échantillon de la masse traité par un alcali et agité avec un peu d'éther ne donnera plus de gouttes huileuses de diéthylaniline par évaporation de l'éther.

On arrêtera alors le chauffage et après refroidissement on versera peu à peu le sulfoconjugué dans un litre d'eau. L'acide sera saturé avec de la chaux, puis on terminera par le carbonate de chaux, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence.

La solution sera filtrée pour séparer le sulfate de chaux, puis on traitera la liqueur claire renfermant le sel de chaux du dérivé sulfoconjugué par le carbonate de soude, en évitant d'ajouter un excès de ce sel qui sera versé dans la liqueur jusqu'à ce qu'un échantillon de celle-ci, filtrée, ne précipite plus par le carbonate alcalin. Le sel de soude ainsi formé sera séparé par filtration du carbonate de chaux précipité dans la liqueur et celle-ci sera évaporée d'abord à feu nu, puis au bain-marie jusqu'à complète dessiccation du sel de soude.

### 2° Fusion alcaline du diéthylanilate de soude

On emploiera un creuset en nickel de 250 cc. placé dans un bain de valvoline et dans lequel on introduira un poids de soude caustique égal à celui du sel de soude à transformer, additionné du tiers de son poids d'eau. Dans le creuset plonge un thermomètre maintenu dans un tube de cuivre renfermant un peu d'huile qui permet d'agiter la masse et de prendre la température sans que la potasse fondue soit en contact avec le thermomètre, ce qui le détériorerait.

La température de la masse sera peu à peu élevée jusque vers 260-270°. A ce moment on agitera le sel de soude par petites portions, en agitant fortement.

L'opération aura lieu sous une hotte en évitant les projections de soude : la masse se boursoufflera violemment. Lorsque tout le sel de sodium aura été ajouté, on maintiendra la masse vers 270° pendant cinq minutes environ, puis on laissera refroidir.

On obtiendra une masse solide blanc jaunâtre, que l'on détachera avec une tige de fer puis on la fera bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On évaporera ensuite le liquide jusqu'à cristallisation. On obtiendra de belles aiguilles blanches qu'on essorera à la trompe et séchera sur une brique en plâtre.

### 3° Transformation du diéthylamidophénol en Rhodamine.

On emploie les réactifs suivants :

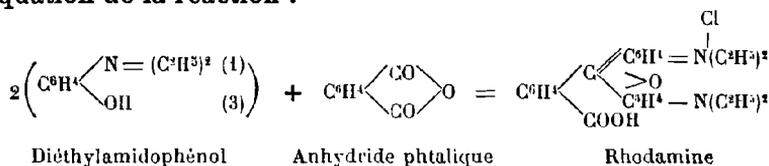
- 9 gr. Anhydride phtalique;
- 5 gr. Diéthylamidophénol ;
- 6 gr. Chlorure de zinc récemment fondu.

On mélangera intimement dans un mortier l'anhydride phtalique et le diéthylmétamidophénol, puis on placera le mélange dans un pot en faïence de 125 cc. environ qu'on chauffera au bain de valvoline. Lorsque la température du bain sera de 100°, on fera tomber peu à peu, et en agitant le chlorure de zinc dans le mélange contenu dans le pot en faïence. On élèvera ensuite peu à peu la température jusque vers 180°.

Au début, il se produit un vif boursofflement occasionné par le dégagement de vapeur d'eau. Il cesse après une demi-heure environ. *La réaction sera terminée* lorsqu'il ne se produira plus de vapeur d'eau et que la masse sera complètement solide à chaud. Ce résultat sera atteint au bout de cinq heures de chauffage environ.

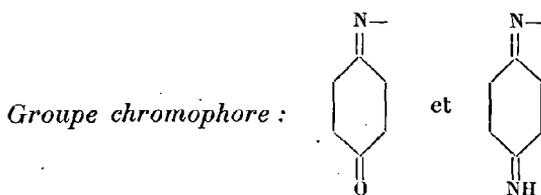
*Extraction et purification de la Rhodamine.*— Le produit de la fusion coloré en rouge intense sera pulvérisé finement, puis épuisé par l'alcool bouillant au réfrigérant à reflux. On laissera cristalliser par refroidissement la solution alcoolique. On obtiendra de petits cristaux à reflets verts qu'on essorera à la trompe et séchera sur une brique en plâtre.

**Equation de la réaction :**



*Caractères :* Voyez Tableaux : N° 386.

VII<sup>e</sup> Classe. — COULEURS DÉRIVÉES  
DE LA QUINONE IMIDE



Nous diviserons cette importante classe en six groupes principaux :

- A. — INDAMINES ET INDOPHÉNOLS ;
- B. — THIAZINES ET THIAZONES ;
- C. — OXAZINES ET OXAZONES ;
- D. — AZINES ;
- E. — INDULINES ;
- F. — QUINOXALINES ET FLUORINDINES.

A. — INDAMINES ET INDOPHÉNOLS

**Historique.** — La formation des couleurs par oxydation des *para*-diamines avec les monamines, fut observée pour la première fois par Nietzki en 1877 (1). Ce savant, auquel nous sommes redevables de beaux travaux sur les couleurs de ce groupe, fixa plus tard la constitution des indamines (2). La réaction de la nitrosodiméthylaniline sur les amines et

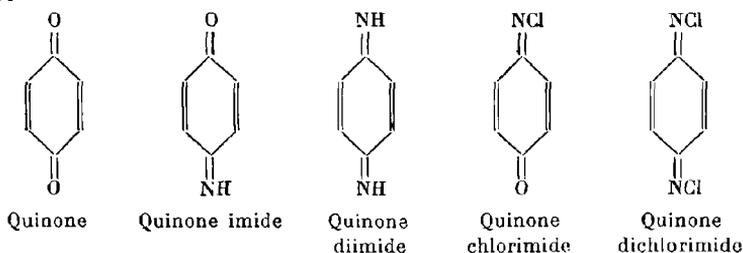
(1) R. NIETZKI. — *Ber.* X, p. 1157.

(2) R. NIETZKI. — *Ber.* XVI, p. 464.

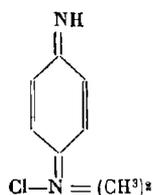
les phénols fut découverte par Witt en 1880 (1). *L'indophénol*, la seule matière colorante de ce groupe ayant reçu des applications industrielles, fut découvert et étudié par Witt et Kœchlin (2). Il convient également de signaler les importants travaux de Bindschedler (3), Mœhlau (4), Meldola (5), etc.

**Constitution.** — Les Indamines et les Indophénols sont des matières colorantes que Nietzki fait dériver d'*imides* encore inconnues de la quinone ou de ses analogues.

Lorsqu'on remplace, dans la quinone, les atomes d'oxygène par un ou deux groupes imidiques = NH, on obtient la *quinone monoimide* et la *quinone diimide*, corps inconnus à l'état de liberté, mais dont on a pu préparer certains dérivés : la *quinone chlorimide* et la *quinone dichlorimide*



Nietzki (6) admet également la possibilité de l'existence de la *quinone diimide méthylée* dont le chlorométhylate serait la matière colorante rouge préparée par Wurster en oxydant la diméthylparaphénylène-diamine.



Les Indamines et les Indophénols sont des dérivés plus ou moins compliqués de ces corps.

(1) O. N. WITT. — *D.R.P.*, 15272, 6 novembre 1880. *Monit. scient.* (1882), p. 491.

(2) KÖEHLIN et WITT. — *D.R.P.*, 15915, 19 mars 1881, *Monit. scient.* (1882), 327.

(3) *Ber.* XVI (1883), 864.

(4) *Ber.* XVI (1883), 2723.

(5) *Ber.* XII (1879), 2665.

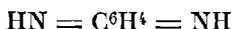
(6) *Ber.* (1879), 2071.

## a). — Indamines

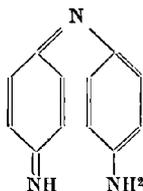
## MODES DE FORMATION

1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation des paradiamines avec les monamines.* — On peut obtenir les indamines, en oxydant une paradiamine en présence d'une monamine. Suivant Nietzki, la formation de l'indamine est toujours précédée de celle d'une quinone imide correspondante.

Si l'on oxyde, par exemple, un mélange de *paraphénylène diamine* et d'*aniline*, il se formerait un composé renfermant deux hydrogènes en moins : la *quinone diimide* :



Ce composé ne pouvant exister à l'état de liberté se souderait sous l'influence d'une nouvelle oxydation avec la molécule d'aniline, en perdant  $\text{H}^2$  pour donner l'indamine la plus simple répondant à la formule de constitution :



qui en fait un dérivé de la *diamidodiphénylamine*.

Cette manière d'envisager la constitution de l'indamine la plus simple est sanctionnée par les faits suivants :

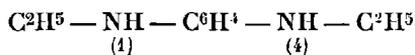
*Preuves que l'indamine dérive de la diamidodiphénylamine.* — 1<sup>o</sup> Par réduction, ce corps se transforme avec addition de deux atomes d'hydrogène en *paradiamidodiphénylamine*.



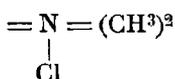
Par oxydation, ce dernier corps régénère l'indamine primitive, on peut donc l'envisager comme la véritable leucobase de ce composé.

2<sup>o</sup> L'atome d'azote reliant les deux noyaux benzéniques étant tertiaire, les paradiamines substituées symétriques ne pourront pas engendrer

d'indamine par oxydation avec les monamines. Ce fait a été sanctionné par l'expérience, tel est par exemple le cas de la *diéthylparaphénylène diamine symétrique* :



Les paradiamines substituées dans un seul des groupes amidés, ou les paradiamines oxydées avec des monamines substituées engendrant des indamines, Nietzki admet dans ces couleurs la présence du groupe *chlorammonié* :



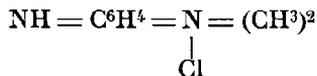
3° La position para du groupe = NH est démontrée par le fait que les amines dont la position para n'est pas libre, ne donnent pas d'indamines ou engendrent d'autres corps.

*Formation d'Indamines isomères.* — L'oxydation de la *paraphénylène diamine* avec la *diméthylaniline* et celle de la *diméthylparaphénylènediamine* avec l'*aniline*, donnent naissance à deux indamines de même composition, mais différentes, dont l'isomérisie est démontrée par le fait que chauffées avec de l'aniline, elles engendrent deux *diméthylsafranines* différentes.

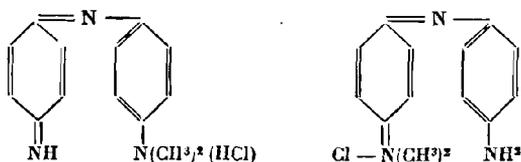
Nietzki explique ce phénomène en admettant que dans le cas de la *paraphénylènediamine* il se forme d'abord la *quinone diimide* :



tandis qu'avec la *diméthylparaphénylènediamine* il se formerait le *chlorométhylate de la méthylquinone diimide* :

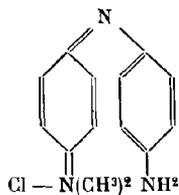


Les deux indamines isomères seraient :

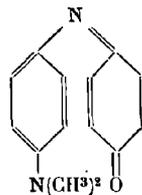


*Nota.* — L'hypothèse, émise par Nietzki, de la formation d'une quinone diimide à partir de la paradiamine comme première phase de l'oxydation, puis soudure de la monamine par l'azote tertiaire ne nous paraît pas satisfaisante en raison de l'analogie que présentent les indamines et les indophénols.

On admettrait donc dans cette théorie, les formules suivantes pour la diméthylindamine obtenue avec la diméthylparaphénylène diamine et l'aniline et pour le diméthylindophénol préparé avec la diméthylparaphénylène diamine et le phénol ordinaire :

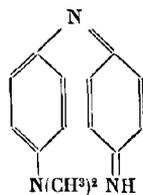


Diméthylindamine



Diméthylindophénol

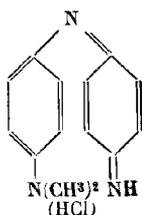
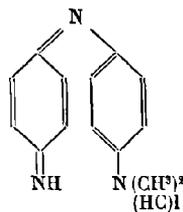
Si l'on suppose que la liaison quinone imidée se forme au moment de la soudure de la monamine, la formule de l'indamine précédente devient alors tout à fait analogue à celle de l'indophénol :



Diméthylindamine

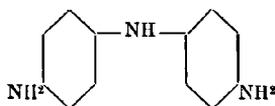
Il ne nous paraît pas très rationnel d'admettre un azote pentatomique dans certains cas et triatomique dans d'autres. On peut du reste supposer que la liaison quinone imidée ne se produit jamais sur l'amidogène substitué.

Dans ce cas, les indamines obtenues avec la diméthylparaphénylène diamine d'une part et l'aniline, la paraphénylène diamine et la diméthylaniline d'autre part, ne seraient plus isomères, mais identiques :

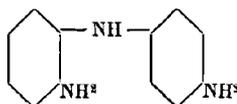
Diméthylindamine  
obtenue avec la diméthyl-  
paraphénylènediamineDiméthylindamine  
obtenue avec la paraphénylène-  
diamine

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait considérer la *paradiamidodiphénylamine* comme la leucobase des indamines. Nietzki (1) a récemment étudié la manière dont se comportent les divers dérivés amidés de la diphenylamine à l'oxydation. Il a tiré de son étude les règles suivantes :

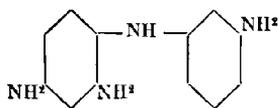
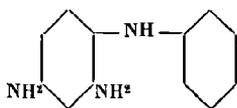
*Conditions nécessaires pour qu'il y ait formation d'indamine par oxydation des amidodiphénylamines.* — 1° Il est nécessaire que les positions para dans les deux noyaux de la diphenylamine soient occupées comme dans la *paradiamidodiphénylamine*.



2° Lorsque dans les deux noyaux une position para et une position ortho sont occupées, il y a formation d'une *azine* sans formation préliminaire d'indamine. Exemple :

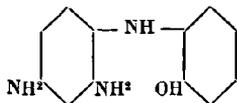


3° Lorsque l'un des deux noyaux n'est pas substitué ou l'est seulement en position méta, comme dans la *diamidodiphénylamine* ou la *triamidodiphénylamine* ci-dessous :



il n'y a formation ni d'azine ni d'indamine.

4° Enfin lorsque les positions ortho sont occupées dans les deux noyaux, comme dans l'*oxydiamidodiphénylamine* :



l'un des radicaux est éliminé et l'on obtient une *azine*

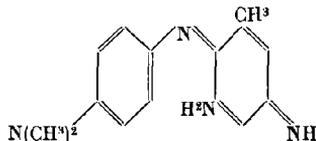
(1) Ber. XXVIII (1895), 2969.

2<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Formation d'indamine par oxydation des dérivés amidés de la diphenylamine.* — Les dérivés amidés de la diphenylamine se préparent facilement à partir du *dinitrochlorobenzène* 1.2.4. Ce corps chauffé en solution alcoolique avec de la paraphénylènediamine, par exemple, donnera la *paradinitrodiphénylamine* qui réduite engendre la *triamidodiphénylamine* 1.2.4. Ce corps oxydé donne une indamine violette instable (Nietzki et Ernst) (1).

Jaubert (2) prépare une *indamine dinitrée*, en oxydant par le bichromate de potassium un mélange de *dinitrométamidodiphénylamine* et de *chlorhydrate de paraphénylènediamine*, dissous dans l'acide acétique cristallisable, en présence d'acétate de soude fondu.

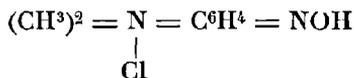
3<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Action des amines paranitrosées disubstituées sur les monamines simples ou substituées.* La nitrosodiméthylaniline, le nitrosodiméthylmétamidophénol à l'état de sels, réagissent sur les amines et engendrent également des indamines.

C'est ainsi que Witt (3) a préparé le *Bleu de Toluylène* en faisant réagir la *nitrosodiméthylaniline* sur la *métatoluylène diamine*.



Bleu de Toluylène

Nietzki explique cette réaction en considérant la nitrosodiméthylaniline à l'état de sel comme une *imidoxime* :



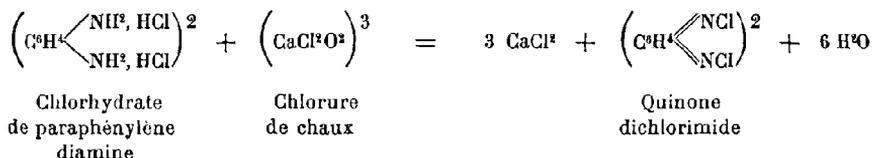
4<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Action des quinones chlorimides sur les monamines simples ou substituées.* Les quinones chlorimides sont des corps qui se préparent en faisant réagir une solution aqueuse de chlorure de chaux

(1) *Ber.* XXVIII (1895), 2969.

(2) *Ber.* XXIII (1890), 175.

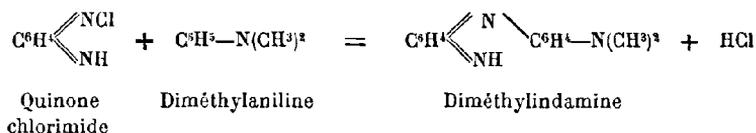
(3) *Ber.* XII, p. 931.

sur les chlorhydrates des amidophénols et des diamines. La réaction est la suivante :



Ces composés réagissent sur les amines et donnent naissance à des indamines. Cette réaction est due à Witt.

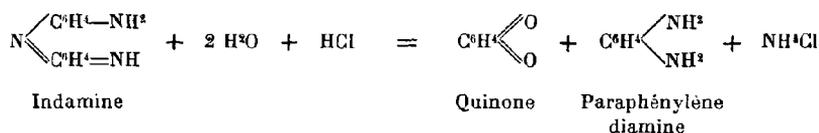
Exemple :



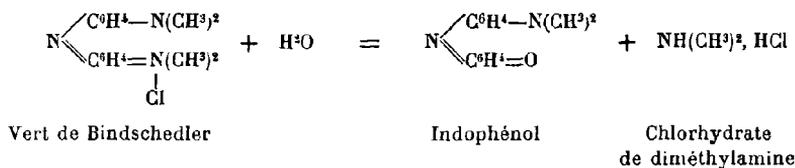
**Propriétés.** — Les indamines sont des matières colorantes bleues, vertes ou violettes, elles sont très instables et surtout sensibles aux acides ; aussi n'ont-elles reçu aucune application.

Elles servent de produits intermédiaires dans la préparation des azines, des thiazines et des safranines.

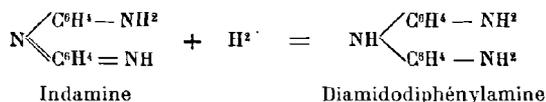
*Action des acides.* — Sous l'influence des acides, elles se transforment en quinones et amines ou phénols. Exemple :



*Action des alcalis.* — Les alcalis mettent en liberté des amines avec perte d'ammoniaque et quelquefois formation d'indophénols. Tel est le cas du *Vert de Bindschedler* :



*Action des réducteurs.* — Les réducteurs transforment les indamines en dérivés amidés de la diphenylamine :



Nous avons vu que ces dérivés pouvaient être considérés comme les leucobases des indamines et régénérer celles-ci par oxydation.

*Sels des indamines.* — Les indamines donnent facilement des sels doubles de zinc, de mercure et de platine. L'iode de potassium transforme les chlorures en iodures solubles dans l'eau, mais en général insolubles dans les solutions d'iode de potassium.

*Action des oxydants.* — Oxydées en présence des amines primaires, les indamines se transforment en safranines, et oxydées en présence d'hydrogène sulfuré, elles donnent des thiazines, corps que nous étudierons plus loin.

*Propriétés tinctoriales.* — Les indamines n'ont point d'application en teinture.

### b). — Indophénols

Les indophénols sont des matières colorantes présentant les plus grandes analogies avec les indamines dont elles ne diffèrent que par un groupement quinonique = O remplaçant le groupe imidique.

*Constitution.* — On a attribué à l'indophénol le plus simple obtenu avec la paraphénylène diamine et le phénol les deux formules suivantes :

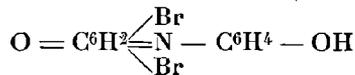


La première formule, due à Mœhlau, fait de l'indophénol un dérivé de la benzoquinone imide, c'est la plus généralement employée et celle à laquelle nous nous rallierons, tout en faisant remarquer que la deuxième formule, dans plusieurs cas, explique mieux certaines propriétés et modes de formation que la première.

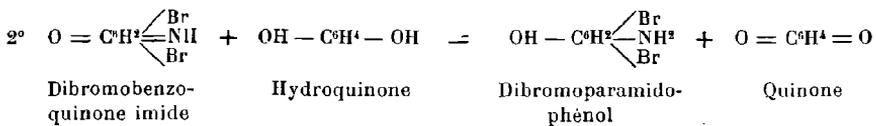
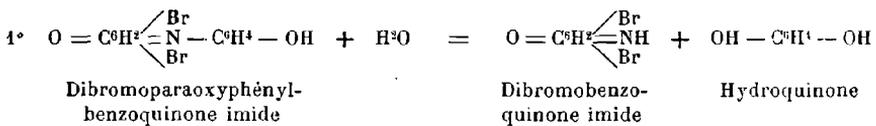
Les indophénols n'ont pas de propriétés acides marquées, ils se comportent en général plutôt comme des bases faibles. Leurs leucodérivés, au contraire, sont solubles dans les alcalis et présentent de faibles propriétés acides, ce qui semble en faveur de l'oxygène quinonique.

D'autre part, l'indophénol commercial obtenu avec la diméthylparaphénylène diamine et l' $\alpha$  naphтол, traité par les acides minéraux, donne naissance à de l' $\alpha$  naphтоquinone, ce qui semble montrer que le groupement quinonique doit être engendré par le noyau phénolique.

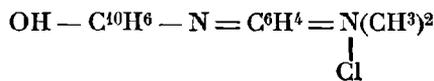
Cependant, on pourrait admettre que l'indophénol, sous l'influence des acides, subit une décomposition analogue à celle que Mœhlau a observée avec la *paraoxydibromo benzoquinone imide* :



et qu'il explique en admettant qu'il se forme d'abord de la benzoquinone imide dibromée et de l'hydroquinone, corps réagissant l'un sur l'autre en donnant du dibromoparamidophénol et de la quinone.



Cette manière d'interpréter la réaction pourrait s'appliquer à l'indophénol, ce qui permettrait d'admettre la présence du groupe OH dans le noyau naphtylique. L'indophénol serait :



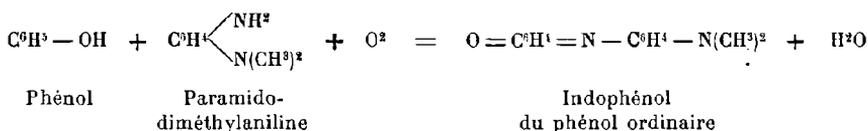
Cette formule expliquerait la propriété qu'il possède de donner des laques avec l'oxyde de chrome et, suivant un brevet de Bayer, de pouvoir être étherifié par les chlorures alcooliques (1).

(1) D. R. P., 47512, 4 février 1887, *Monit. scient.* (1887), 1086.

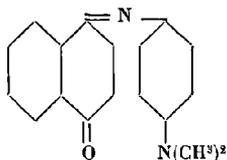
MODES DE FORMATION. — Les modes de formation des indophénols sont analogues à ceux des indamines.

1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation des phénols en solution alcaline ou acétique en présence des paradiamines.* — Cette réaction qui est une modification du procédé original de Witt et Kœchlin a été généralisée par Bayrac (1) qui l'a appliquée à la formation de nombreux indophénols nouveaux.

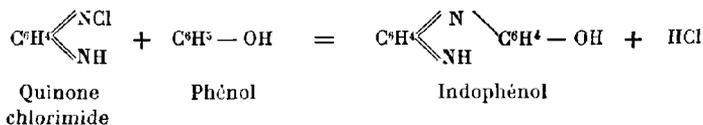
Exemple :



2<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Action de la nitrosodiméthylaniline sur les phénols.* — C'est le procédé de Witt et Kœchlin (2). La réaction se fait en liqueur alcaline en présence de corps réducteurs tels que zinc ou glucose. On obtient ainsi avec l' $\alpha$  naphтол le leucodérivé de l'indophénol que l'on transforme par oxydation à l'air ou par le bichromate en *indophénol* :



3<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Action de la quinone chlorimide sur les phénols.* — Cette réaction s'explique de la façon la plus naturelle, si l'on admet pour l'indophénol la formule phénolique :

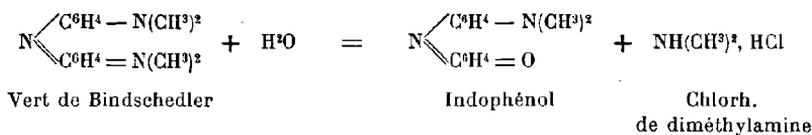


Les matières colorantes obtenues par cette méthode sont peut-être des isomères de celles obtenues par les procédés précédents.

(1) BAYRAC. — *Bull. Soc. chim.*, Paris, XI (1894), 1131.

(2) WITT et KÖECKLIN. — *D. R. P.* 15915, 19 mars 1881. *Monit. scient.* (1882), 327.

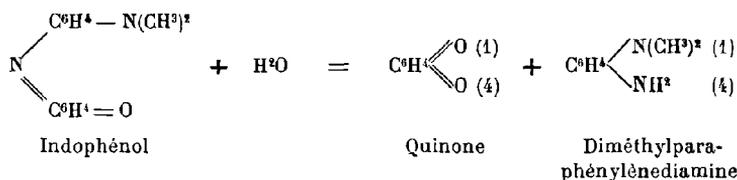
4° PROCÉDÉ. — *Décomposition des indamines par les alcalis.* — Nous avons vu que certaines indamines pouvaient, sous l'influence des alcalis, se dédoubler avec formation d'indophénols. Exemple :



5° PROCÉDÉ. — *Oxydation par le brome.* — Un mode de formation curieux, est l'action du dibromo  $\alpha$  naphtol sur la diméthylparaphénylène diamine. Le brome libéré en présence de l'eau sert d'agent d'oxydation.

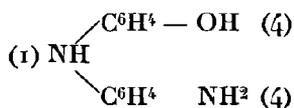
**Propriétés.** — Les indophénols, à l'état libre, sont colorés en bleu ou en violet ; leurs sels contrairement à ceux des indamines sont incolores.

*Action des acides.* — Traités par les acides minéraux, ils sont détruits. Avec l'acide sulfurique, la réaction est très nette et a été utilisée par Bayrac (1) pour préparer à l'état de pureté les paraquinones. Les rendements sont bons.



Le nombre des substitutions dans le noyau phénolique semble donner de l'instabilité aux indophénols.

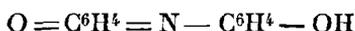
*Action des réducteurs.* — Les réducteurs transforment facilement les indophénols en leucoindophénols, corps incolores dérivés de la paramidoxydiphénylamine :



(1) Bull. Soc. chim. Paris, XI (1894), 1129.

Ces composés sont solubles dans les alcalis et régénèrent à l'air ou sous l'influence des oxydants, les indophénols correspondants insolubles dans les alcalis. Cette propriété a reçu des applications en teinture et en impression.

**Indophénols hydroxylés.** — On connaît quelques couleurs qui renferment le groupe OH à la place du groupe NH<sup>2</sup>. Tel est par exemple le corps :



obtenu par Hirsch en faisant réagir la *quinone chlorimide* sur le *phénol*.

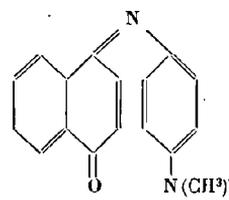
Suivant Nietzki, les couleurs phénoliques de Liebermann, obtenues en faisant réagir les nitrosophénols sur les phénols, posséderaient probablement une constitution analogue, leurs constitutions ne sont pas établies avec certitude.

**Propriétés tinctoriales.** — L'indophénol de l' $\alpha$  naphтол est le seul colorant de cette classe employé en teinture. Son emploi est limité à la teinture et à l'impression du coton comme substitut de l'indigo. Les procédés d'application sont sensiblement les mêmes. On emploie une cuve montée avec un réducteur approprié, du glucose ou mieux de l'hydrosulfite de soude. On manœuvre la fibre dans la solution alcaline du leucodérivé, puis on laisse la fibre s'oxyder à l'air ou on la traite par le bichromate, l'indophénol régénéré, étant insoluble, reste fixé sur la fibre.

Sous le nom de *cuve mixte*, on a préconisé une cuve montée à l'hydrosulfite avec de l'indigo et de l'indophénol. Ce procédé semble, paraît-il, donner de bons résultats.

L'impression du coton se fait avec le leucoindophénol. Le tissu est vaporisé puis passé au bichromate.

L'indophénol donne des teintures très solides au savon et aux alcalis. La solidité à la lumière est bonne quoique inférieure à celle de l'indigo. La sensibilité aux acides est malheureusement très grande, ce qui a restreint son emploi à la teinture en cuve mixte.

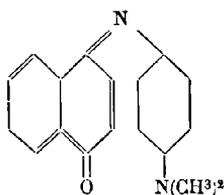
NOMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
416	a <i>Benzoindamine</i> . b <b>Bleu phénylène</b> .	Oxydation d'un mélange de paraphénylènediamine et d'aniline.	$\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 - \text{NH}^2 (\text{HCl}) \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 = \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{C}^{12} \text{H}^{14} \text{N}^3, \text{HCl} \end{array}$
417	a <i>Tétraméthylbenzoindamine</i> b <b>Vert de Bindschedler</b> .	Oxydation à froid par le bichromate, de diméthylparaphénylènediamine et diméthylaniline.	$\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} (\text{CH}_3)^2 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 = \text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)^2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \end{array} \\ \\ \text{C}^{14} \text{H}^{20} \text{N}^3 \text{Cl} \end{array}$
418	a <i>Diméthylbenzotoluindamine</i> b <b>Bleu de toluylène</b> .	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la paratoluylènediamine.	$\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown (\text{NH})^2 \end{array} \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^3 = \text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)^2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \end{array} \\ \\ \text{C}^{15} \text{H}^{19} \text{N}^4 \text{Cl} \end{array}$
419	a $\alpha$ <i>Naphtoindophénol</i> . b <b>Indophénol</b> . Bleu Java (leucobase). (Durand et Huguenin).	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l' $\alpha$ naphtol en solution alcaline, en présence d'un réducteur. Action de la diméthylparaphénylène diamine sur l' $\alpha$ naphtol, oxydation par $\text{Cr}^{2+}\text{O}^7\text{K}^2$ .	 $\text{C}^{18} \text{H}^{15} \text{N}^2 \text{O} \cdot \text{HCl}$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>NIETZKI <i>Ber.</i> <b>16</b> (1883), 464.</p>	<p>Sans emploi en teinture.</p>	
<p>BINDSCHEDLER <i>Ber.</i> <b>16</b> (1883), 864.</p>	<p>Sans emploi en teinture.</p>	
<p>O. N. WITT <i>D.R.P.</i>, 19224, 18 fév. 1882. <i>Monit. scient.</i> (1882), 499.</p>	<p>Sans emploi en teinture.</p>	
<p>KOECHLIN et WITT <i>D.R.P.</i> 15915, 19 mars 1881 <i>Monit. scient.</i> (1882), 390.</p> <p>MOEHLAU <i>Ber.</i> <b>18</b> (1883), 2913.</p> <p>BAYHAG <i>Bull. Soc. chim. Paris</i>, <b>11</b> (1894), 1129.</p> <p>DURAND et HUGUENIN <i>Brev. franç.</i>, 14843, 19 mars 1881.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun foncé à reflets bronzés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très peu soluble. <b>Alc.</b> : Peu soluble, bleu grisâtre. <b>HCl</b> : A chaud, décomposé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brune, par dilution, précipité noirâtre. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> S'emploie associé à l'indigo réduit à l'hydrosulfite (cuve mixte), pour la teinture du coton. La leucobase s'emploie en impression associée aux mordants de chrome. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière. Détruit par les acides minéraux. Résiste très bien aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre décolorée par l'hydrosulfite, devient bleue à l'air. <b>HCl</b> à 1/2 : Fibre brun clair, la nuance ne revient pas au lavage.</p>

## COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINONE IMIDE

## Indamines et indophénols

TYPE DE PRÉPARATION :

Indophénol dérivé de la diméthylparaphénylène  
diamine et de l' $\alpha$  naphтол

Littérature : Voyez Tableaux : N° 419.

**Préparation.** — On obtient l'indophénol en oxydant, en solution neutre, une molécule de *diméthylparaphénylène diamine* avec une molécule d' $\alpha$  naphтол.

On préparera la *diméthylparaphénylène diamine* en réduisant, par la poudre de zinc, la *paranitrosodiméthylaniline* obtenue par l'action du nitrite de sodium sur la *diméthylaniline*.

On emploiera les réactifs suivants :

10 gr. *diméthylaniline* ;  
6 gr. 5 *nitrite de sodium* ;  
50 cc. *d'eau* ;  
21 cc. *d'acide chlorhydrique*.

On introduira d'une part l'acide chlorhydrique, l'eau et la *diméthylaniline* dans un vase à précipiter de 1500 cc. environ, et on refroidira cette solution par addition directe de glace, de façon à amener sa température vers 3° environ.

D'autre part, on dissoudra le nitrite de sodium dans une petite quantité d'eau glacée, puis on fera couler goutte à goutte cette solution dans le

chlorhydrate de diméthylaniline, en agitant constamment le mélange, et en maintenant sa température vers 3° ou 4° environ pendant toute la durée de l'addition.

Le liquide prendra une teinte rougeâtre, et il se déposera un précipité jaune rougeâtre de *chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline*. La réaction terminée, la liqueur sera additionnée de 25 cc. d'acide chlorhydrique, puis, si tout le dérivé nitrosé n'est pas entièrement dissous, d'une quantité d'eau juste suffisante pour le dissoudre.

On additionne alors peu à peu la liqueur de *poudre de zinc*, en agitant chaque fois, jusqu'à complète décoloration. Ce point atteint, la solution renfermera le *chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine*.

#### *Transformation de la diméthylparaphénylène diamine en indamine*

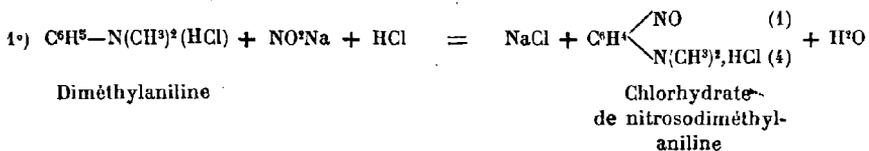
On emploiera les réactifs suivants :

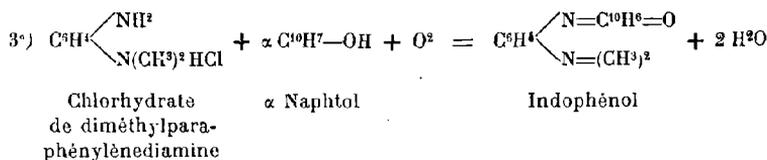
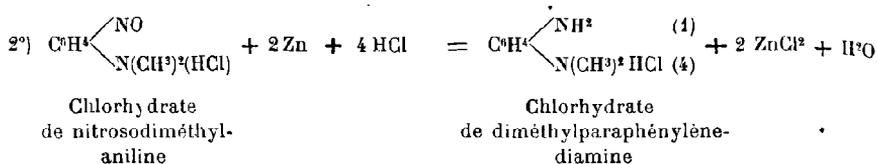
12 gr.  $\alpha$  naphтол ;  
16 gr. bichromate de potassium.

La solution de chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine placée dans un vase à précipiter de 1 litre, sera saturée par le carbonate de chaux, puis filtrée. On l'additionnera alors de l' $\alpha$  naphтол délayé dans 100 cc. d'eau, puis on agitera bien le mélange et on y versera le bichromate de potassium en solution aqueuse concentrée. Il se précipitera une poudre brun foncé, constituée par un mélange d'indophénol et de sesquioxyde de chrome. On recueillera le précipité sur un filtre en toile, puis on le lavera à l'eau et on l'essorera sur une brique en plâtre.

*Purification.* — L'indophénol brut sera épuisé par l'alcool bouillant : le sesquioxyde de chrome restera comme résidu. La solution alcoolique filtrée, abandonne par refroidissement l'indophénol cristallisé. On évaporera ensuite la solution alcoolique.

#### Equations de la réaction :





Caractères. — Voyez Tableaux : N° 419.

#### B. — THIAZINES ET THIAZONES

**Historique.** — Ces couleurs se rattachent par leur constitution aux indamines et aux indophénols, aussi sont-elles désignées quelquefois sous le nom de *thioindamines* et *thioindophénols*.

Le prototype des couleurs de ce groupe a été découvert par Ch. Lauth en 1876 (1) en faisant réagir sur le chlorhydrate de paraphénylènediamine, le perchlorure de fer en présence d'hydrogène sulfuré.

Le dérivé tétraméthylé de ce corps, le *Bleu méthylène* a été découvert par Caro et breveté par la Badische (2). C'est un des meilleurs bleus pour coton.

Ce n'est qu'en 1883 que Bernthsen, à la suite d'un travail remarquable sur le bleu méthylène et les couleurs de Lauth (3), réussit à établir la constitution de ces composés.

Le procédé actuel de préparation du *Bleu méthylène* au moyen de l'hyposulfite de sodium, fut indiqué pour la première fois par E. Ulrich (4).

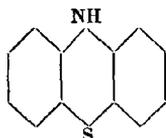
(1) *Bull. Soc. chim., Paris*, XXVI (1876), 422.

(2) *D. R. P.* (1886), 15 décembre 1877. *Monit. scient.* (1881), 765.

(3) *Ber.*, XVI (1883), 1025. — XVII (1884), 611, 2854.

(4) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. R. P.*, 38573, 25 décembre 1885. *Monit. scient.* (1886), 853.

**Constitution.** — Bernthsen considère les *thiazines* et les *thiazones* comme des dérivés de la *thiodiphénylamine* ou *phénouthiazine* :



dont ils dérivent de la même façon que les *indamines*, de la *diphénylamine*.

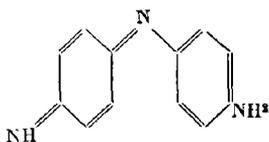
De même que pour la diphénylamine, les dérivés amidés et hydroxylés de la *phénouthiazine* ne sont pas des couleurs, mais bien de véritables « leucobases » : par oxydation elles donnent naissance aux matières colorantes que Bernthsen considère comme des dérivés de la quinone diimide :



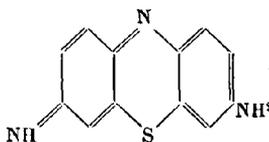
qui est le chromophore de ces colorants.

Les *thiazines* et les *thiazones* sont donc des indamines ou des indo-phénols dans lesquels un atome de soufre relie les deux noyaux aromatiques en ortho par rapport à l'azote de la diphénylamine.

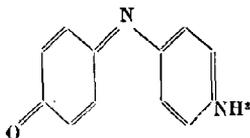
Les thiazines correspondent aux indamines et les thiazones aux indo-phénols. Exemples :



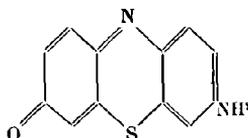
Bleu phénylène (indamine)



Violet de Lauth (thiazine)



Indophénol



Thionoline (thiazone)

Nous verrons plus loin que ces corps présentent également des analogies avec d'autres couleurs dérivées de la quinone imide, les *oxazines*, les *azines* et les *indulines*.

### a). — Thiazines

#### MODES DE FORMATION

*1<sup>er</sup> Procédé.* — *A partir de la thiodiphénylamine.* — Les thiazines s'obtiennent synthétiquement en nitrant la thiodiphénylamine, les dérivés nitrés obtenus donnent par réduction des bases amidées qui, oxydées se transforment en *thioindamines* (thiazines) (Bernthsen) (1).

*2<sup>e</sup> Procédé.* — *A partir de la diamidodiphénylamine.* — D'autre part, l'action du soufre sur la paradiamidodiphénylamine, leucobase de l'indamine la plus simple, donne par oxydation du violet de Lauth.

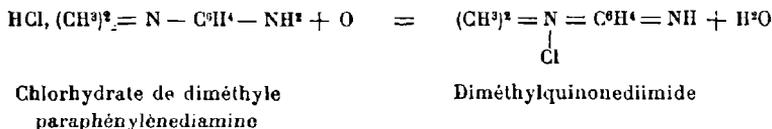
La *tétraméthyl-diamidodiphénylamine*, leucobase du vert de Bindschedler, oxydée en présence de H<sup>2</sup>S donne du *Bleu méthylène* (Majert) (2).

Ces procédés n'ont pas de valeur technique. Dans la pratique on a recours à des voies détournées.

*3<sup>e</sup> Procédé.* — *Réaction de Lauth.* — Le procédé original de Lauth consiste à oxyder par le chlorure ferrique une *paradiazine* en présence d'*hydrogène sulfuré*. Deux molécules de diamine se soudent avec élimination d'un atome d'azote et fixation d'un atome de soufre.

La théorie de la réaction a été étudiée par Bernthsen, elle se passe en plusieurs phases :

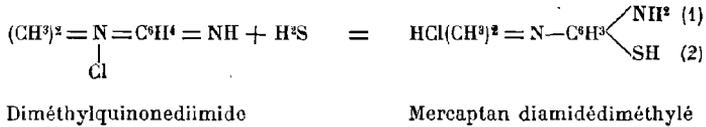
1<sup>o</sup> L'oxydant (perchlorure de fer) transforme la diamine en *quinone diimide* :



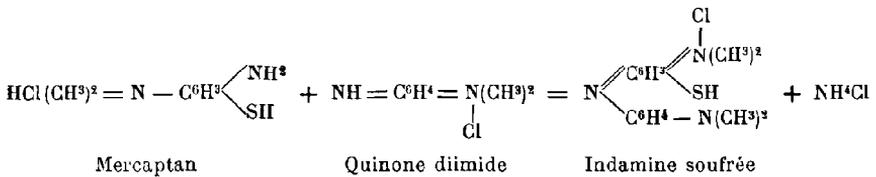
(1) *D. R. P.*, 25150, 29 mai 1883. *Monit. scient.* (1883), 150.

(2) *D. R. P.*, 25 octobre 1883. *Monit. scient.* (1884), 185.

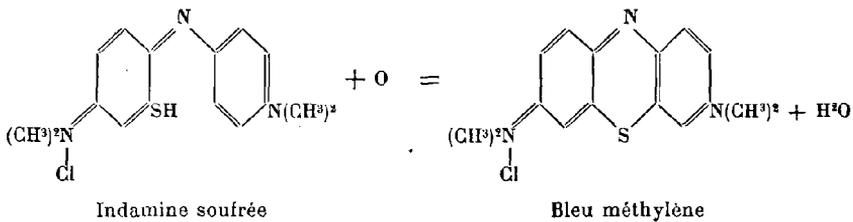
2° La quinone diimide est, au fur et à mesure de sa formation, réduite par H<sup>2</sup>S et donne par suite de la fixation du résidu SH un *mercaptan diamidé* :



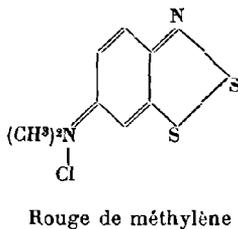
3° Le mercaptan réagit sur une deuxième molécule de quinone diimide pour former une indamine soufrée avec perte d'ammoniaque :



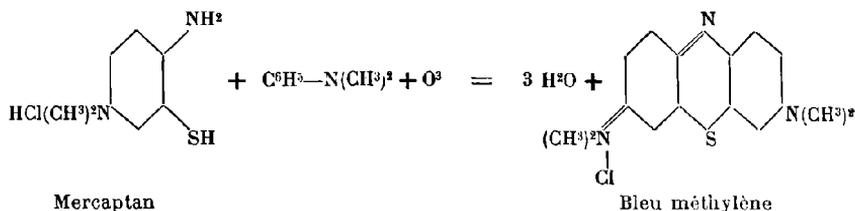
4° L'indamine soufrée est oxydée et donne la *thioindamine* (thiazine), dans l'exemple choisi : LE BLEU MÉTHYLÈNE :



En même temps que le bleu, il se forme une petite quantité d'une couleur rouge fugace provenant de l'oxydation du mercaptan en présence de H<sup>2</sup>S. C'est le *Rouge de méthylène*



Par réduction, il se transforme à nouveau en mercaptan, lequel oxydé en présence de diméthylaniline se transforme en *Bleu méthylène* :

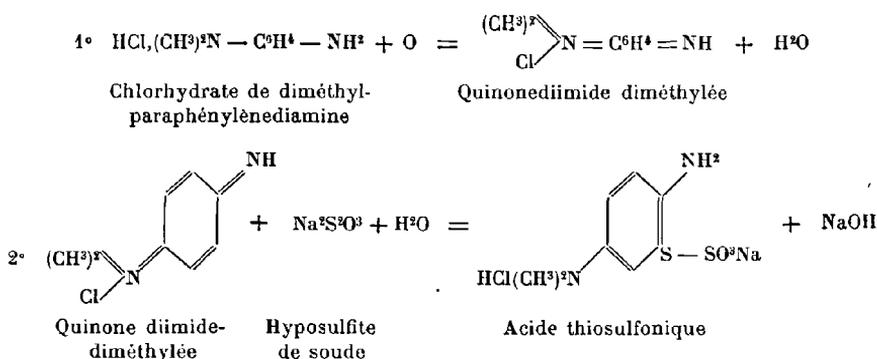


La réaction de Lauth est actuellement abandonnée et remplacée dans la majorité des fabriques par le procédé dit à l'hyposulfite (1), (2), (3).

4° *Procédé.* — *Avec l'hyposulfite de soude.* — Il consiste essentiellement dans l'oxydation par le bichromate, d'un mélange de paradiamine et d'une amine en présence d'hyposulfite de sodium.

Dans la pratique, on transforme la diméthylaniline, par exemple, en chlorhydrate de nitroso que l'on réduit par le zinc en liqueur acide. La solution de diméthylparaphénylènediamine obtenue est additionnée à froid d'hyposulfite de sodium puis de bichromate de potassium. On laisse digérer douze heures environ : il se forme ainsi un mercaptan sulfonique, ou *acide thiosulfonique*, résultant de l'action de la quinone diimide, formée par oxydation de la paradiamine, sur l'hyposulfite de sodium.

*Formation de l'acide thiosulfonique.* — On peut détailler l'équation de formation comme suit :

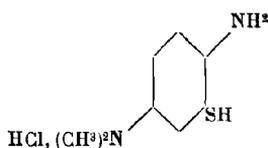


(1) *Ann.*, 251, p. 1.

(2) MEISTER LUCIUS et BRÜNING. — *D. R. P.*, 38573.

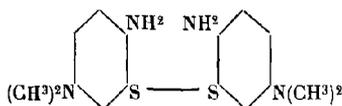
(3) BADISCHE. — *D. R. P.*, 45839.

L'acide thiosulfonique ainsi formé est identique au corps obtenu en traitant le rouge de méthylène par l'ammoniaque. On l'a préparé également en traitant la matière colorante rouge de Wurster, obtenue en oxydant la diméthylparaphénylènediamine, par les hyposulfites. Par réduction avec la poudre de zinc, il se transforme, avec perte de  $H^2S$ , en *diméthylparaphénylènediamine mercaptan* :

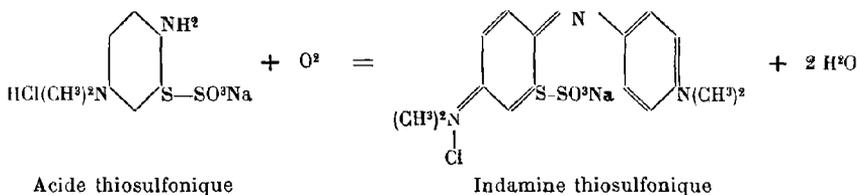


corps qui, nous l'avons vu, se forme dans le procédé de Lauth.

Par oxydation, il se transforme en un bisulfure que l'on a également isolé des produits de la réaction des alcalis sur le Rouge de méthylène étudié plus haut.

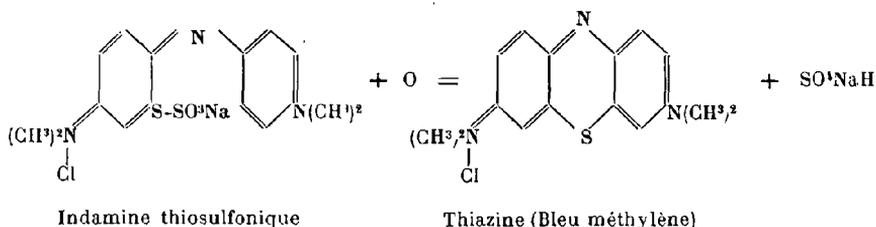


*Formation de l'indamine thiosulfonique.* — L'acide thiosulfonique de la diamine étant formé, on ajoute une molécule de diméthylaniline et à nouveau du bichromate; dans ces conditions il se forme une indamine thiosulfonique.

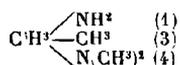


*Transformation de l'indamine thiosulfonique en thiazine.* — En portant à l'ébullition la liqueur, en présence de l'excès prévu d'oxydant, le groupe  $SO^3Na$  est oxydé en  $SO^4NaH$ , et la soudure entre les deux noyaux benzéniques s'effectue par le soufre; la thiazine est formée et se précipite sous forme de laque de chrome que l'on transforme dans

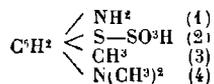
un but de purification, en sel zincique, par dissolution acide et traitement par  $ZnCl_2$  et  $NaCl$ .



*Cas où la réaction de Lauth n'est pas applicable.* — La réaction de Lauth nécessite dans la paradiamine la présence d'un  $NH^2$  non étherifié : c'est ainsi que la *triméthyl* et la *tétraméthylparaphénylènediamine* ne donnent pas de thiazine ; oxydées en présence de  $H^2S$ , on obtient des colorations fugaces. Cette condition n'est cependant pas suffisante ; en effet, Bernthsen a montré que la *diméthylparacrésylènediamine* :



ne donnait pas de thioindamine par le procédé Lauth, l'acide thiosulfonique de cette base :



ne réagit pas non plus sur la diméthylorthotoluidine en présence d'oxydant (1).

Le procédé aux acides thiosulfoniques est cependant plus général que le procédé Lauth et réussit, à part de rares exceptions, toutes les fois que les bases paradiamidées renferment un  $NH^2$  non alkylé et une position ortho libre par rapport à l'amidogène. La monamine peut être substituée ou non, mais doit avoir la position para libre par rapport au groupe  $NH^2$  (Bernthsen (2), Weinberg) (3).

(1) BERNTHSEN. — *Ber.*, XXV (1892), 3366.

(2) BERNTHSEN. — *Ber.*, XXV (1892), 3128.

(3) WEINBERG. — *Ber.*, XXV (1892), 1610.

Lauth (1) a signalé une exception, le *diméthylmétamidophénol*, qui ne donnerait pas de thiazine par oxydation avec l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylènediamine.

**Propriétés.** — Les thiazines sont des violets ou des bleus, la nuance tire d'autant plus vers le bleu que les azotes sont plus alkylés : le *violet de Lauth* est un violet rouge, son dérivé tétraméthylé, le bleu méthylène, un bleu verdâtre.

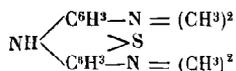
**Sels des thiazines.** — La base du bleu méthylène est colorée et soluble dans l'eau, les sels sont difficilement décomposés par les alcalis ; ce qui, suivant Nietzki, justifierait la constitution ammoniée qu'on leur attribue généralement. La base obtenue par décomposition du chlorhydrate par l'oxyde d'argent serait également une base ammonium hydroxylée :  $C^{16}H^{18}N^3SOH$ .

Les thiazines commerciales sont, en général, des chlorozincates ; on rencontre également des couleurs dites « sans zinc » qui sont des chlorhydrates purs.

**Action des acides.** — Les acides minéraux qui décomposent si facilement les indamines et les indophénols, sont sans action sur leurs thio-dérivés (thiazines et thiazones) ; cette propriété tient à la soudure plus intime des deux noyaux aromatiques par l'action de soufre, qui donne de la stabilité à la molécule.

**Action des alcalis.** — L'action ménagée des alcalis à chaud, transforme les indamines en oxyindamines, le groupe  $NH^2$  est remplacé par  $OH$ . Une action plus énergique attaque le groupe imidique et donne des thiazones avec dégagement d'ammoniaque ou de diméthylamine.

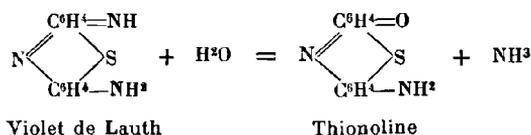
**Action des réducteurs.** — Les réducteurs transforment les thiazines en leucodérivés incolores qui, nous l'avons vu précédemment, sont des dérivés amidés de la thiodiphénylamine :



Tétraméthylidiamidothiophénylamine  
(Leucobase du bleu méthylène)

(1) LAUTH. — *Bull. Soc. chim.*, Paris, XI (1894), 325.

Ces composés se réoxydent très facilement à l'air et régénèrent la couleur primitive.



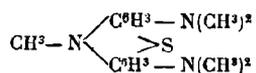
La réaction peut être encore plus avancée et donner une thiazone hydroxylée, le *thionol*.

*Dérivés sulfonés.* — Les thiazines sont difficilement sulfonées; les dérivés s'obtiennent à partir d'amines benzylées sulfonées.

Tel est le cas du *Thiocarmin* préparé avec l'éthylbenzylparaphénylène-diamine sulfonique, que l'on transforme en acide thiosulfonique et oxyde en présence d'une molécule d'éthylbenzylaniline sulfonée (1).

*Action de l'acide nitreux.* — L'action de l'acide nitreux sur le bleu méthylène donne naissance à un colorant, le *Vert méthylène*, que l'on considère comme du bleu méthylène nitré (2), on l'a en effet obtenu par l'action du mélange nitrosulfurique.

*Agents alcoylants.* — L'action de  $\text{CH}_3\text{I}$  sur le violet de Lauth ne donne pas naissance, comme on pouvait s'y attendre, au bleu méthylène. On obtient, par suite de l'action réductrice de HI, le diiodométhylate de la pentaméthylthiodiphénylamine :



que l'on obtient également à partir du bleu méthylène. Ce composé incolore ne peut régénérer le bleu par oxydation.

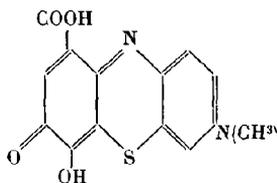
*Oxythiazine.* — *Gallothionine.* — Nietzki (3) a préparé une matière colorante la *Gallothionine* qui est vraisemblablement une *oxythiazine*.

(1) CASSELLA. — *Brev. franç.*, 204395. 15 décembre 1890. *Monit. scient.* (1890), 988.

(2) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. R. P.*, 38979, 4 juillet 1886. *Monit. scient.* (1887), 29.

(3) *D. R. P.*, 76923, 2 novembre 1893. *Monit. scient.* (1895), 23.

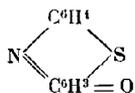
Cette couleur prend naissance par oxydation à l'air en solution alcaline, d'un mélange d'*acide gallique* et de *mercaptan* ou du *bisulfure de la diméthylparaphénylènediamine*. C'est une matière colorante violet bleu teignant les mordants métalliques et répondant probablement à la formule de constitution ci-dessous :



Oxythiazine

### b). — Thiazones

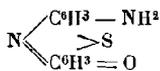
La *Thiazone* ou *oxythiodiphénylimide* :



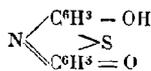
a été préparée par oxydation de l'*oxythi odiphénylamine*.

**Amidothiazones.** — MODES DE FORMATION. — Ses dérivés amidés, ou *amidothiazones* s'obtiennent en soumettant le paramidophénol à la réaction de Lauth. Nous avons vu que l'action des alcalis sur les amidothiazines donnait des amidothiazones.

Le violet de Lauth donne ainsi la *thionoline* ou amidothiazone, qu'une action plus profonde transforme en *thionol* ou oxythiazone



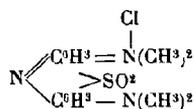
Thionoline



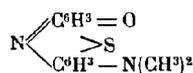
Thionol

Ce corps prend également naissance lorsqu'on oxyde la thiodiphénylamine par l'acide sulfurique.

L'action des alcalis sur le bleu méthylène donne aussi une amidothiazone, le *violet de méthylène*, en même temps que la sulfone du bleu : l'*azur de méthylène*.

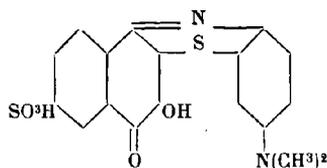


Azur de méthylène



Violet de méthylène

Les seuls colorants dérivés des thiazones offrant un certain intérêt tinctorial sont les *Bleus brillants d'alizarine*, qui résultent de l'action des acides  $\beta$  naphthoquinonesulfoniques sur la nitrosodiméthylaniline en présence d'hyposulfite de soude. Ces couleurs possèdent la propriété de teindre les mordants métalliques (1).



Bleu brillant d'alizarine G

**Propriétés tinctoriales.** — Les matières colorantes thiaziniques, dont le Bleu méthylène est de beaucoup le représentant le plus important, sont très intéressantes pour la teinture du coton et des fibres végétales.

**Fibres végétales.** — Elles teignent ces dernières sur mordant de tannin et d'émétique et peuvent être associées aux couleurs basiques telles que : *fuchsine*, *safranine*, *auramine*, *chrysoïdine*, *vésuvine*, *violet méthyle*, *vert malachite*, etc., pour l'obtention des nuances modes.

Le *Bleu méthylène* donne des bleus très solides au savonnage et au foulon faible, qui résistent à un faible chlorage. La solidité à la lumière est assez bonne, quoique inférieure à celle de l'indigo.

Le Bleu méthylène et ses analogues sont employés pour l'impression du coton, associés aux couleurs au tannin. Ils servent souvent, associés

(1) F.-F. BAYER. — *D. R. P.*, 83046, 22 novembre 1892.

aux rongeurs, à l'étain ou au zinc, pour faire des enlevages bleus sur fond azoïque. On les emploie également comme couleurs basiques pour le remontage des teintures faites avec les couleurs de diamine sur coton.

Le *Vert méthylène* a un emploi spécial pour le nuancement des noirs au campêche.

Le *Bleu brillant d'alizarine* teint les mordants métalliques; on l'emploie en impression et sur laine chromée pour faire des bleus qui résistent très bien au foulon, possèdent la nuance de l'indigo cuvé et donnent la réaction de celui-ci à l'essai à l'acide nitrique.

*Fibres animales.* — Les couleurs thiaziniques n'ont que très peu d'affinité pour les fibres animales, et ne présentent aucune solidité à la lumière sur ces fibres.

Le *Thiocarmin*, qui est un dérivé sulfonique, teint très facilement la laine et la soie en bain acide; il unit très bien mais est très fugace à la lumière comme les autres couleurs du groupe fixées sur la soie. On l'emploie quelque peu pour la teinture de la pièce soie.

Le Bleu méthylène est un réactif assez sensible de l'oxycellulose qu'il teint énergiquement sans mordantage, il teint également bien le fulmicoton et la soie artificielle de Chardonnet.

**Action physiologique.** — Les thiazines paraissent être des couleurs très toxiques. Ceci est tout au moins certain pour le bleu méthylène. Cette couleur a été employée à l'état de chlorhydrate pur comme antiseptique pour le traitement de certaines affections de la peau.

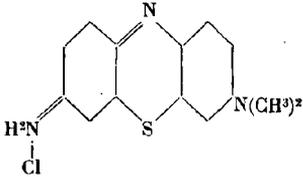
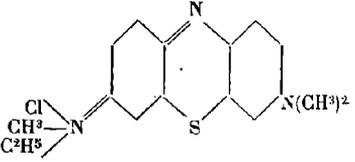
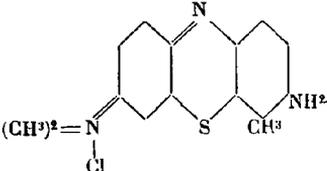
**Emploi en micrographie.** — Le bleu méthylène est très fréquemment employé pour la coloration des préparations micrographiques, sous le nom de bleu BX. Il possède la propriété de colorer divers éléments nerveux vivants (1).

Certaines parties celluloses des bactéries peuvent être colorées par le bleu méthylène après un mordantage préalable au tannin.

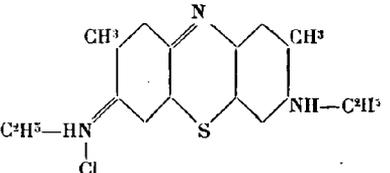
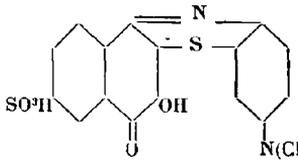
(1) EBRICH. — *Deutsche medicin. Wochens.* (1886), 214.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
420	<p>a Chlorhydrate de tétraméthylparamidobenzothiazine (tetraméthylthionine). (Chlorhydrate ou chlorozincate).</p> <p>b Bleu méthylène B, 4B, 4BE, MSZI, BG</p>	<p>Oxydation du produit de réduction de la nitrosodiméthylaniline, par <math>\text{Fe}^{\text{Cl}}\text{Cl}^{\text{e}}</math>, en présence de <math>\text{H}^{\text{e}}\text{S}</math>.</p> <p>Action de l'hypo-sulfite de soude et du bichromate sur la diméthylparaphénylène diamine. Oxydation par le bichromate de l'acide thiosulfonique formé en présence de diméthylaniline.</p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{17} \text{H}^{16} \text{N}^3 \text{S} \text{Cl}</math> 2 (<math>\text{C}^{18} \text{H}^{18} \text{N}^3 \text{S} \text{Cl}</math>) <math>\text{ZnCl}^2, \text{H}^{\text{e}}\text{O}</math></p>
421	<p>a Tétraméthylthionine nitrée.</p> <p>b Vert méthylène G. B.</p>	<p>Action de l'acide nitreux (<math>\text{H}^{\text{e}}\text{SO}^{\text{a}}</math> et nitrite) sur les solutions de bleu méthylène.</p>	<p style="text-align: center;">Constitution inconnue</p>
422	<p>a Diéthyl-dibenzylparamidobenzothiazine disulfonée.</p> <p>b Thiocarmin R.</p>	<p>Action de l'hypo-sulfite de sodium et du bichromate sur le produit de réduction de la nitrosoéthylbenzylaniline sulfonée. Oxydation par le bichromate de l'acide thiosulfonique formé en présence d'éthylbenzylaniline sulfonée.</p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{C}^{20} \text{H}^{30} \text{N}^3 \text{O}^6 \text{S}^3 \text{Cl}</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>CARO, BADISCHE <i>D.R.P.</i> (1886), 15 déc. 1877. <i>Monit. scient.</i> (1881), 765.</p> <p>E. HEPP, K. OEHLER <i>D.R.P.</i>, 24125, 4 fév. 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 151.</p> <p>UELRICH (C. ROTH) MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i>, 38573, 23 décembre 1885. <i>Monit. scient.</i> (1886), 853.</p> <p>A. BERNTHSEN, BADISCHE <i>D.R.P.</i> 45839, 7 juin 1887. <i>D.R.P.</i> 47374, 21 août 1887. <i>Monit. scient.</i> (1889), 465.</p> <p>A. BERNTHSEN <i>Ber.</i> 16 (1883), 1025. <i>Ber.</i> 17 (1884), 2854.</p> <p>O. MULHÆUSER Fabrication industrielle.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline bronzée ou verte. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Solution bleu verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, dégagement HCl, par dilution solution bleue. <b>Alc. caust.</b> : A chaud, solution violet bleu, puis précipité violacé. Soluble dans CHCl<sup>3</sup> en violet. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, dextrine. <b>Cendres</b> : Souvent ZnO.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton mordancé au tannin en bleu verdâtre en nuances claires et bleu marine en nuances foncées. Peu d'affinité pour les fibres animales. S'emploie pour la teinture du coton et l'impression de la cotonnade ; comme couleur, résiste dans l'impression par ronçage ; pour le remontage des couleurs diamines. <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux alcalis, aux acides et à la lumière sur coton ; sur soie et sur laine, fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant (voir caractères des solutions).</p>
<p>MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i> 38979, 4 juil. 1886. <i>Monit. scient.</i> (1887), 29.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir verdâtre à reflets bronzés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution vert bleu. <b>HCl</b> : Solution vert jaune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution solution vert bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution gris bleu, par CHCl<sup>3</sup> solution violet bleu.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton engallé en bleu verdâtre sale. S'emploie pour nuancer les noirs au campêche sur soie. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides, aux alcalis, vire au bleu à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> (voir caractères des solutions).</p>
<p>L. CASSELLA <i>Brev. franç.</i> 204395, 15 mars 1890. <i>Monit. scient.</i> (1890), 988.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu verdâtre. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution bleue. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu violacé, par CHCl<sup>3</sup> rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en bain acide en bleu indigo, unit très bien, peu d'affinité pour le coton. Employé pour la teinture de la pièce soie. <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière, peu solide au lavage et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'eau bouillante (voir caractères des solutions).</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
423	a <i>Diméthyl paramido benzo- thiazine (chlorozincate).</i> b <b>Gentianine.</b>	Oxydation de 2 mol. de paraphénylène diamine et de diméthylparaphénylène diamine, en présence de H <sup>2</sup> S, précipitation par ZnCl <sup>2</sup> et NaCl.	 $C^{14} H^{14} N^3 S Cl$
424	a <i>Triméthyléthyl paramido benzothiazine (chlorozincate).</i> b <b>Bleu thionine GO.</b>	Oxydation de l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylène diamine, en présence d'éthylméthylaniline, précipitation par ZnCl <sup>2</sup> et NaCl.	 $C^{17} H^{23} N^3 S Cl$
425	a <i>Diméthylparamido benzo- toluthiazine (chlorozincate).</i> b <b>Bleu de Toluidine.</b>	Oxydation de l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylène diamine, en présence d'orthotoluidine, précipitation par ZnCl <sup>2</sup> et NaCl.	 $C^{15} H^{16} N^3 S Cl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>J.-R. GEIGY. <i>Brev. franç.</i>, 180478. <i>Amer. pat.</i>, 368716.</p>	<p>Asp. : Poudre bronzée. H<sup>2</sup>O : Solution bleu violacé. HCl : Solution bleu verdâtre. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, dégagement HCl, par dilution, solution bleue. Alc. caust. : Précipité violacé, Sol. CHCl<sup>3</sup> : en violet rouge. Cendres : ZnO.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton engallé en bleu violacé. Employé en impression sur coton. <b>Solidité</b> : Comme bleu méthylène. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>E. ULLRICH. MEISTER L. et BRÜNING. <i>D.R.P.</i>, 38573, 25 décembre 1885. <i>Monit. scient.</i> (1886), 853. <i>Brev. franç.</i>, 173137, 24 décembre 1885.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution bleue. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution, solution bleue. Alc. caust. : Solution violette, puis précipité violet, soluble CHCl<sup>3</sup> en violet. Cendres : ZnO.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton en nuances analogues au bleu méthylène, même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>MEISTER L. et BRÜNING. <i>D.R.P.</i>, 47345, 22 septembre 1888. <i>Monit. scient.</i> (1889), 464. BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 47374, 21 août 1888. <i>Monit. scient.</i> (1889), 465.</p>	<p>Asp. : Poudre vert sombre. H<sup>2</sup>O : Solution bleu violacé. HCl : Solution bleue. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution bleue. Alc. caust. : Précipité violet sale soluble CHCl<sup>3</sup> en violet. Cendres : ZnO.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton engallé en nuances plus rouges que le bleu méthylène, s'emploie surtout en impression comme couleur rongéant. Teint la soie en bain acide. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, aux acides et au savonnage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
426	a <i>Diéthyl paramido crésylthiazine (chlorozincate)</i> . b <b>Bleu méthylène nouveau N.</b>	Oxydation de l'acide thiosulfonique de la monoéthyl ortho-toluidine, précipitation par $ZnCl^2$ et $NaCl$ .	 $C^{18} H^{22} N^3 S Cl$
427	a <i>Diméthyl paramido benzoxynaphtothiazone sulfonée</i> . b <b>Bleu brillant d'alizarine G.</b>	Action de la $\beta$ naphthoquinone sulfonée sur la nitrosodiméthylaniline, en présence d'hyposulfite de sodium.	 $C^{23} H^{16} N^2 S^2 O^3$
428	b <b>Bleu brillant d'alizarine R.</b>	Marque plus rouge préparée avec l'anidone naphthol sulfonique 1. 2. 6.	

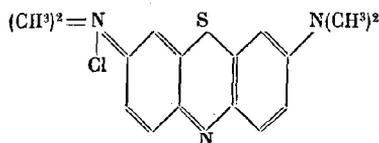
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>CASSELLA. D.P.A.C., 3603, 2 juillet 1891. Monit. scient. (1892), 46, brevets. Brev. franç., 211821, 2 mars 1891. Monit. scient. (1891), 1127.</p>	<p>Asp. : Poudre bronzée. H<sup>2</sup>O : Solution bleue. HCl : Solution bleu vert. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution, solution bleue. Aic. caust. : Solution rouge pe- lure d'oignon, puis précipité rouge brique soluble dans CHCl<sup>3</sup> en rouge vineux. Cendres : ZnO.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton engallé en bleu plus violacé que bleu méthylène, préconisé pour le remontage des bleus et noirs diamine. S'emploie dans l'impression du coton associé avec les couleurs au tannin. <b>Solidité</b> : Bonne solidité aux acides et au lavage, moins solide à la lumière que bleu méthylène. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Fibre rouge vineux. Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup> bouillant.</p>
<p>F.-F. BAYER. D.R.P., 83046. 22 novembre 1892.</p>	<p>Asp. : Pâte noir bleu. H<sup>2</sup>O : Solution bleu noir violacé. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution, solution noir bleu violacé. Aic. caust. : Solution noir violacé. CHCl<sup>3</sup> : Insoluble.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Colorant teignant les mordants métalliques. Sur laine chromée donne un bleu solide préconisé comme substitut du bleu de cuve. Employé dans l'impression sur coton. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, aux acides et au savonnage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NO<sup>2</sup>H : Fibre jaune sale (même caractère qu'indigo). Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

THIAZINES OU THIAZONES  
NE PRÉSENTANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE OU HISTORIQUE

NUMÉROS	NOMS	FORMULE	MODES DE FORMATION LITTÉRATURE
429	Violet de Lauth. Thionine.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 = \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 - \text{NH}^2 \end{array}$	Oxydation du chlorhydrate de paraphénylenediamine par $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ en présence de $\text{H}^2\text{S}$ . LAUTH. — <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> (1876), 423.
430	Azur de méthylène.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 = \text{N}(\text{CH}^3)^2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{SO}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 - \text{N}(\text{CH}^3)^2 \end{array}$	Action des alcalis sur bleu méthylène. BERNTSEN. — <i>Ber.</i> , 17 (1884), 611.
431	Rouge de méthylène.	$\begin{array}{c} \text{N} = \text{C}^6\text{H}^3 = \text{N}(\text{CH}^3)^2\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{S} - \text{S} \end{array}$	Extrait des eaux-mères du bleu méthylène. — Action des alcalis sur bleu méthylène. BERNTSEN. — <i>Ber.</i> , 17 (1884), 611.
432	Bleu d'anisol.	Constitution inconnue	Réduction de la couleur obtenue en faisant réagir le diazosulfanilique sur la diméthyl anisidine, par $\text{ZnS}$ , oxydation par $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ . O. MÜLHAUSER. — <i>D.R.P.</i> , 23291, 5 janvier 1893. <i>Monit. scient.</i> (1893), 473.
433	Gallothionine.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 = \text{N}(\text{CH}^3)^2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 - \text{CO}^2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad (\text{OH})^2 \end{array}$	Action de l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylenediamine sur l'acide gallique, oxydation à l'air. NIETZKI. — <i>D.R.P.</i> , 73556, 7 février 1893. <i>Monit. scient.</i> (1893), 312.
434	Thionoline.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 - \text{NH}^2 \end{array}$	Oxydation du paramidophénol en présence de $\text{H}^2\text{S}$ par $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ . BERNTSEN. — <i>Ber.</i> (1887), 479.
435	Thionol.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 - \text{OH} \end{array}$	Action de la potasse sur le bleu méthylène.
436	Violet de méthylène.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^3 - \text{N}(\text{CH}^3)^2 \end{array}$	Action des alcalis sur le bleu de méthylène, de $\text{AgO}$ sur l'iodhydrate du bleu méthylène.

## THIAZINES ET THIAZONES

TYPE DE PRÉPARATION :

**Tétraméthylparamidobenzothiazine**  
(Chlorhydrate)*Bleu méthylène*Littérature : Voyez *Tableaux* : N° 420.1<sup>er</sup> PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

On obtient le bleu méthylène en oxydant la diméthylparaphénylène diamine en solution acide, en présence de l'hydrogène sulfuré, par le perchlorure de fer.

1<sup>o</sup> Préparation du chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine.

On préparera ce corps à partir de 10 gr. de diméthylaniline, comme pour l'indophénol. Le chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine sera additionné de 100 cc. d'acide chlorhydrique.

2<sup>o</sup> Transformation en bleu méthylène. — On emploiera les réactifs suivants :

71 gr. perchlorure de fer dissous dans 150 cc. d'eau.

25 gr. sulfure de sodium cristallisé dissous dans la plus petite quantité d'eau possible.

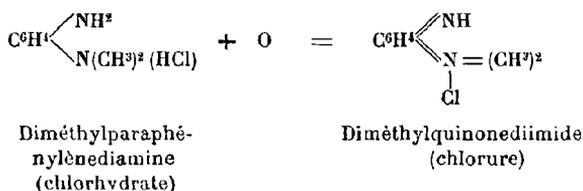
On placera le chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine dans un vase à précipiter de 1500 cc., puis on le refroidira vers 10° avec de la glace. On ajoutera alors la solution de perchlorure de fer, et après quelques minutes celle de sulfure de sodium.

On agite fortement le mélange. Le bleu méthylène prend naissance et forme une combinaison avec le chlorure de zinc contenu dans la liqueur. On sature alors le liquide par le carbonate de soude, de façon qu'il conserve une réaction très faiblement acide : le bleu méthylène impur se précipite. On le recueille sur un filtre en toile, on le lave avec un peu d'eau froide, puis on le redissout dans 500 cc. d'eau bouillante additionnée de 2 cc. d'ammoniaque.

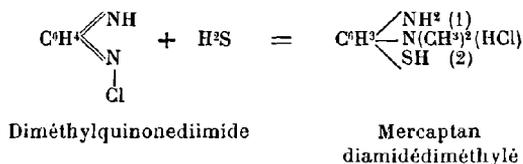
La liqueur filtrée est précipitée par le sel, le précipité recueilli sur filtre est essoré sur brique en plâtre, puis séché à l'étuve vers 40°.

### Equations de la réaction :

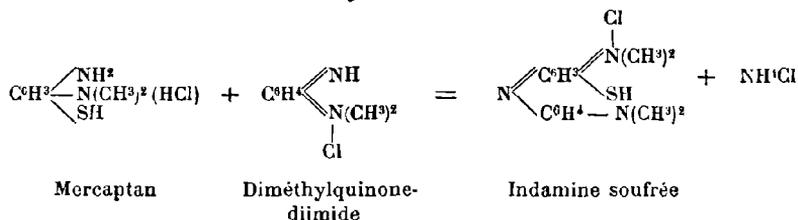
1° Transformation de la diméthylparaphénylène diamine en diméthylquinone diimide :



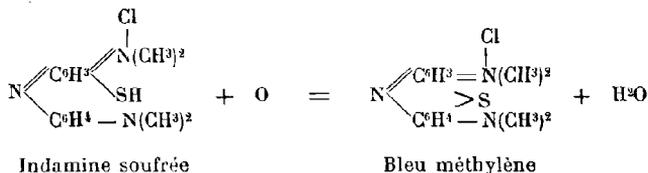
2° Formation du mercaptan diamidé-diméthylé, par l'hydrogène sulfuré :



3° Action d'une molécule de quinone diimide sur le mercaptan et formation d'une indamine soufrée :



4° Transformation de l'indamine soufrée en bleu méthylène par oxydation :



Caractères. — Voyez Tableaux : n° 420.

### Bleu méthylène

---

#### 2° PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

Dans cette méthode, on préparera le bleu méthylène en formant d'abord un acide *thiosulfonique* avec la paraphénylène diamine et l'hyposulfite de soude en présence d'un oxydant, ou plus simplement par la nitrosodiméthylaniline qui fournit les éléments de la diamine et l'oxygène, et l'hyposulfite de soude. Cet acide thiosulfonique est ensuite transformé en un produit intermédiaire du bleu par oxydation en présence de la diméthylaniline, au moyen du bichromate de potassium. Ce produit de condensation soumis à l'ébullition avec le chlorure de zinc donne la leucobase du bleu qui se transforme en matière colorante par oxydation.

On emploie les réactifs suivants :

- 2 litres eau
- 12 gr. diméthylaniline
- 10 cc. acide chlorhydrique
- ~~57~~ 57 gr. chlorure de zinc
- 25 gr. hyposulfite de soude
- 10 gr. bichromate de potassium en poudre
- 28 gr. acide sulfurique
- 18 gr. bichromate de potassium

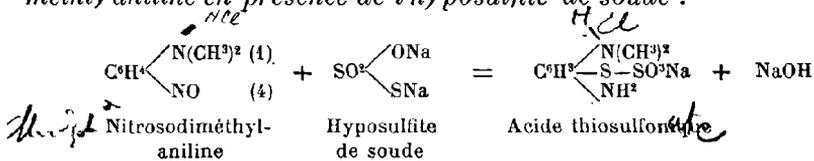
La nitrosodiméthylaniline ayant été préparée en liqueur aussi concentrée que possible, de façon qu'elle se dépose en totalité, sera essorée à la trompe, puis placée dans un ballon de 3 litres et dissoute dans l'eau.

On ajoute alors la diméthylaniline dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis le chlorure de zinc et l'hyposulfite de sodium. On remarquera que l'hyposulfite de sodium ajouté dans cette liqueur acide ne se décompose pas et qu'il ne se produit pas de dépôt de soufre.

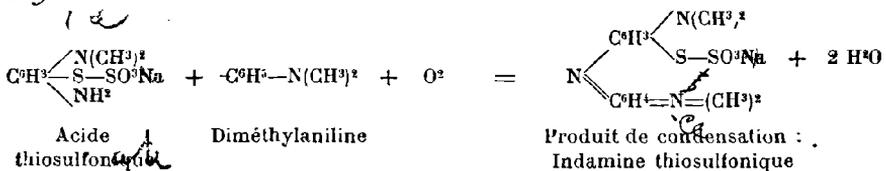
Il se forme, en effet, une combinaison de la nitrosodiméthylaniline avec l'hyposulfite de sodium à 90°. On chauffe pendant une heure, puis on ajoute alors les 10 gr. de bichromate de potasse en poudre, et on laisse digérer le mélange pendant 12 heures. On fait bouillir le mélange pendant 2 heures. Il se précipite une laque chromique qu'on décompose par l'acide sulfurique : il se dégage de l'acide sulfureux. Lorsque ce gaz aura été éliminé par ébullition, on refroidira la liqueur vers 4° à 5°, puis on ajoutera le bichromate de potassium (18 gr.), en solution concentrée, dans le liquide : le bleu méthylène prendra naissance. On le précipitera par le sel, le recueillera sur filtre, l'essorera sur brique en plâtre et le séchera à l'étuve vers 40°-50°. Ce procédé de fabrication présente de nombreux avantages sur la méthode à l'hydrogène sulfuré. Il donne un rendement plus élevé et ne fait pas intervenir un gaz difficile à manipuler.

#### Equations de la réaction :

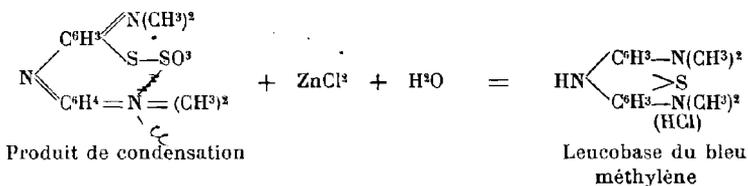
1° Formation de l'acide thiosulfonique par réaction de la nitrosodiméthylaniline en présence de l'hyposulfite de soude :



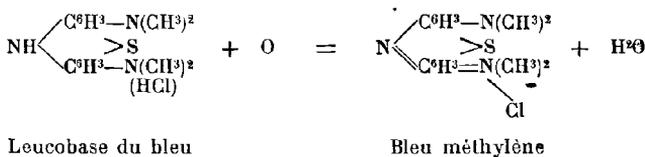
2° Transformation de l'acide thiosulfonique en un produit de condensation insoluble, par l'action de la diméthylaniline en présence d'un oxydant :



3° Ce produit de condensation soumis à l'ébullition en présence du chlorure de zinc donne du leucobleu :



4° Oxydation de la leucobase pour la transformer en bleu méthylène

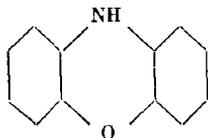


Caractères. — Voyez Tableaux : N° 420.

### C. — OXAZINES ET OXAZONES

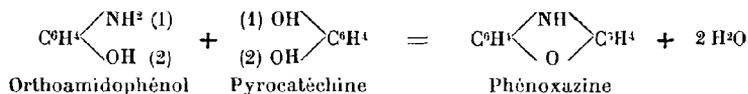
**Constitution.** — Ces couleurs, encore appelées *oxindamines* et *oxindo-phénols* à cause de leur parenté avec ces corps, peuvent être considérées comme des indamines ou des indophénols dans lesquels les deux noyaux aromatiques sont reliés par un atome d'oxygène, en ortho par rapport à l'azote soudant les deux noyaux. Ce sont donc des *thiazines* ou des *thiazones* dans lesquelles l'atome de soufre est remplacé par de l'oxygène.

Les thiazines et les thiazones, comme nous l'avons vu, dérivent de l'*orthothiodiphénylamine* ou *phénothiazine*, les oxazines et les oxazones dérivent de la *diphénylamine oxyde* ou *phénoxazine* :

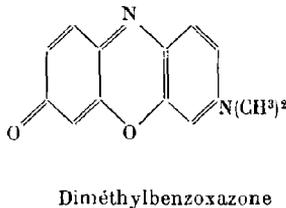
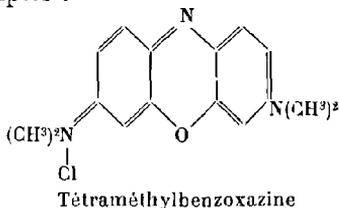


Phénoxazine

corps qui a été préparé par Bernthsen, en chauffant l'*orthoamidophénol* avec de la *pyrocatéchine*.



Comme pour les dérivés de la phénothiazine, l'introduction de groupes salifiables dans les noyaux aromatiques ne conduit pas à la formation de matières colorantes, mais seulement à celle de leurs leucodérivés que l'on transforme en couleurs par oxydation. Ces dernières sont donc également des dérivés de la quinone imide ou de la quinone diimide ; les *oxazines* correspondent aux *thiazines* et les *oxazones* aux *thiazones*. Exemples :



### a). — Oxazines

**Historique.** — La première matière colorante de cette famille, *le bleu de Meldola*, fut découverte par ce savant en 1879 (1) en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur le  $\beta$  naphтол. Son dérivé hydroxylé obtenu avec le dioxynaphtalène 2.7, *la Muscarine*, paraît avoir été préparé pour la première fois par M. Sarraw en 1885 (2). La réaction de Meldola appliquée aux tannins et à l'acide gallique conduisit Kœchlin, en 1881, à la découverte des *Gallocyanines* (3), matières colorantes remarquables par leur solidité. Les dérivés de l'acide gallique donnèrent également naissance à des couleurs intéressantes : le *Prune de Kern* (4), le *Bleu de Gallamine* de Geigy (5), le *Violet Gallanilique* de Mœhler (6), etc.

(1) *Ber.* XII (1879), 2065.

(2) Pli cacheté. Société industrielle de Mulhouse, DURAND et HUGUENIN, *Brev. fran.* 173304 (1886).

(3) H. KœCHLIN. — *D. R. P.* 19580, *Monit. scient.* (1882), 968, cédé à DURAND et HUGUENIN. *Brev. franç.*, 5 novembre 1881.

(4) KERN et SANDOZ. — *D. R. P.* 45786, 2 avril 1887, *Monit. scient.* (1888), 330.

(5) J.-R. GEIGY. — *D. R. P.* 48996, 18 février 1889, *Monit. scient.* (1889), 928.

(6) MœHLER. — *Ind. chim. Bâle, D. R. P.* 56998, 23 juillet 1889, *Monit. scient.* (1890), 108.

L'action des amines grasses ou aromatiques sur les oxazines fut observée pour la première fois par O.-N. Witt en 1887, elle a été étudiée par Nietzki et Bossi (1), Kern (2) Mœhler et C. Mayer (3), Brack (4).

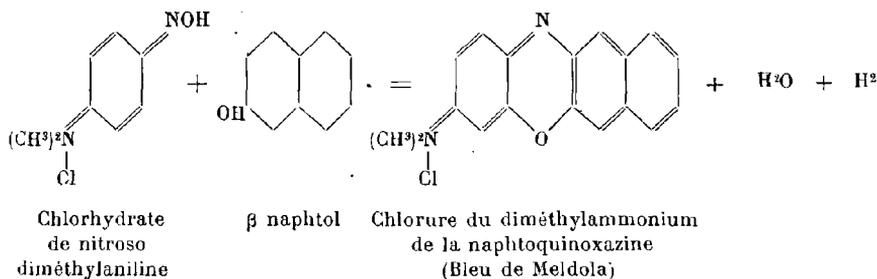
Tous les brevets se rattachant à ces couleurs sont la propriété de la maison Durand et Huguenin.

La réaction des nitroso dialkylamidophénols sur les amines a été brevetée par la Badische en 1888 (5) (*Bleu de Nil*).

Au point de vue théorique il faut signaler les importants travaux de Meldola (6), Nietzki (7), Moehlau (8), Kehrmann (9), Lauth (10), etc.

## MODES DE FORMATION

1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — *Action des amines paranitrosées dialkylées sur les phénols.* — C'est le procédé le plus général et le plus fréquemment utilisé. La condensation se fait le mieux en liqueur acétique ou alcoolique vers 100°. Avec les monophénols on obtient des oxazines non hydroxylées. Exemple :



(1) NIETZKI et BOSSI. — *Ber.* t. XXV (1892), 2994.

(2) KERN. — *D. P. A. K.* 7698, 19 mars 1890. *Monit. scient.* (1891), 775.

(3) MÖHLER, C. MAYER. — *Ind. chim. Bâle D. R. P.* 56998, 23 juillet 1889. *Monit. scient.* (1890) 108.

(4) BRACK, DURAND et HUGUENIN. — *D. R. P.* 57449 (1890).

(5) BADISCHE. — *D. R. P.*, 45268, 28 février 1888.

(6) MELDOLA. — *Ber.* t. XIV (1881), 532.

(7) NIETZKI et OTTO. — *Ber.* t. XXI (1888), 1736.

» NIETZKI et BOSSI. — *Ber.* t. XXV (1892), 2994.

» NIETZKI et REHE. — *Ber.* t. XXV (1892), 3005.

(8) R. MÖHLAU. — *Ber.* t. XXII (1889), 1055.

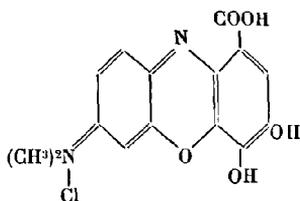
» R. MÖHLAU et UHLMANN. — *Ann.* (1890), 130.

(9) KEHRMANN. — *Ber.* t. XXVIII (1895), 353.

(10) LAUTH. — *Bull. Soc. chim. Paris* (1894), 425.

Dans cette réaction, l'hydrogène qui tend à se dégager réduit une partie de la nitrosodiméthylaniline, aussi retrouve-t-on, dans les eaux-mères de la diméthylparaphénylène diamine; mais chose curieuse, un excès correspondant de nitroso, n'élèverait pas, suivant Nietzki, les rendements en matière colorante.

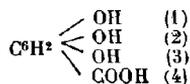
Avec les polyphénols, on obtient des oxazines hydroxylées, tel est le cas de la *Muscarine* obtenue avec le dioxynaphtalène 2.7 et de la *Gallocyanine* obtenue avec l'acide gallique.



Gallocyanine

La gallocyanine est quelquefois envisagée comme une oxazone amidée. La manière dont elle se comporte vis-à-vis des mordants métalliques nous paraît plaider en faveur de la formule ci-dessus qui se trouve confirmée par le fait que le *Prune* (*gallocyanine* du *gallate* de méthyle) donne avec les iodures alcooliques un éther diméthylique. Le *pyrogallol* donne avec la *nitrosodiméthylaniline* une gallocyanine ne différant de la précédente que par l'absence du groupe  $\text{CO}^2\text{H}$ .

L'acide pyrogallocarboné :

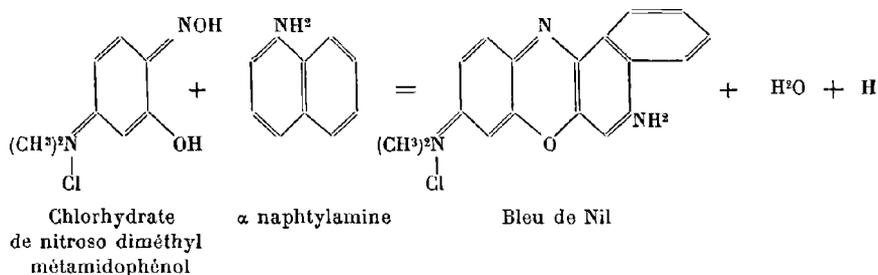


isomère de l'acide gallique, se condense également avec la nitrosodiméthylaniline avec perte de  $\text{CO}^2$ , pour engendrer une couleur identique à la précédente. Ce phénomène tient à l'instabilité du groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  fixé en ortho par rapport à OH dans l'acide pyrogallocarboné (Sisley) (1).

2° PROCÉDÉ. — *Action des nitrosodialkylmétamidophénols sur les amines.* — L'oxygène est fourni par le phénol nitrosé, la réaction est analogue à celle de la nitrosodiméthylaniline. Exemple :

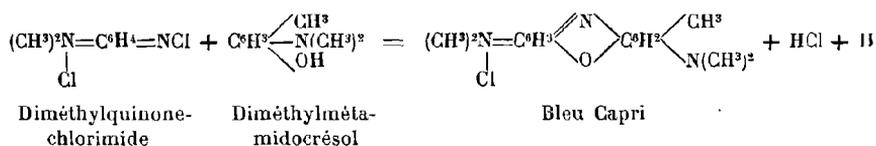
(1) *Annales de la Société d'Agriculture, Sciences et Industrie, Lyon*, 16 novembre 1894.

Le nitrosodiméthylmétamidophénol réagit sur le chlorhydrate d'anaphtylamine et donne le bleu de Nil qui est un dérivé amidé du bleu de Meldola.



3<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — Action des quinones chlorimides sur les amido phénols. — La condensation se fait à chaud en solution alcoolique.

Exemple: La quinone chlorimide diméthylée réagissant sur le diméthylmétamidocrésol donne naissance à la tétraméthylbenzotoluoxazine, le Bleu Capri commercial.



La naphtoquinonedichlorimide et le diméthylmétamidophénol donnent du Bleu de Nil.

4<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — Action de certains amido-azoïques sur les polyphénols ou les amidophénols.

Exemple: Le diméthylamidoazobenzène condensé avec l'acide gallique donne de la gallocyanine, son dérivé sulfoné donne une gallocyanine sulfonée; avec le diéthylamidoazobenzène on obtient la Coréine 2 R (1). Il est probable que dans cette réaction, il se forme une paradiamine qui se condense avec le phénol par oxydation. En effet, l'oxydation d'un mélange de diméthylparaphénylène diamine et de diméthylmétamidoparacrésol donne naissance au Bleu Capri précédemment cité (2).

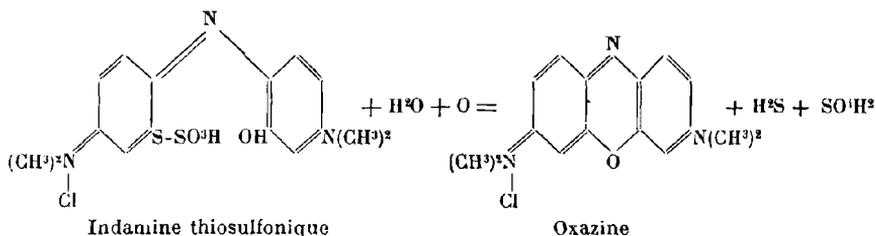
(1) BIERER, DURAND et HUGUENIN. — (1894), Amer. Pat., 10333. D.R.P., 56937.

(2) LÉONHARDT. — D.R.P., 68557, 24 octobre 1890, Monit. scient. (1893), 204.

L'oxydation de la *diméthylparaphénylène diamine hydroxylée*, avec l' $\alpha$  *naphtylamine* donne du *bleu de Nil*. On peut effectuer cette réaction en réduisant les azoïques obtenus en copulant le *diazo  $\alpha$  naphthalène* avec le *diméthylmétamidophénol*. Le mélange de diméthylparaphénylène diamine hydroxylée et d' $\alpha$  naphtylamine ainsi obtenu, oxydé, donne le *Bleu de Nil* (1).

5<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation d'un dialkylmétamidophénol en présence d'un acide thiosulfonique*. — Lauth (2) en faisant réagir le thiosulfonate de la *diméthylparaphénylène diamine* sur le diméthylmétamidophénol en présence de bichromate, procédé qui aurait dû conduire à la formation d'une thiazine, a obtenu une matière colorante violet bleu qui présente les caractères d'une *oxazine*.

Il explique ce mode de formation curieux, en admettant qu'il se forme d'abord une indamine thiosulfonique qui par oxydation est transformée en oxazine avec dégagement de H<sup>2</sup>S et formation d'acide sulfurique :



réaction analogue à celle qui se passe dans la formation du bleu méthylène.

**Propriétés.** — Les oxazines sont des matières colorantes violettes, bleues ou vertes, elles présentent des caractères basiques assez prononcés.

*Action des alcalis.* — Les oxazines amidées sont, en général, très sensibles aux alcalis : ceux-ci mettent les bases en liberté, on n'est pas fixé sur la constitution de ces dernières. Les dérivés hydroxylés, au contraire, présentent des propriétés plutôt acides, leur nuance n'est pas modifiée par les alcalis.

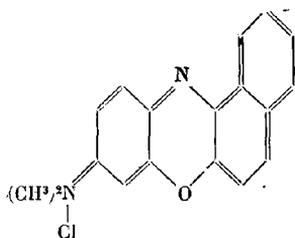
(1) IND. CHIM. BALE. — *D. R. P.* 47375, 10 septembre 1833, *Monit. scient.* (1833), 462.

(2) CH. LAUTH. — *Bull. Soc. chim.*, Paris (1894), 425.

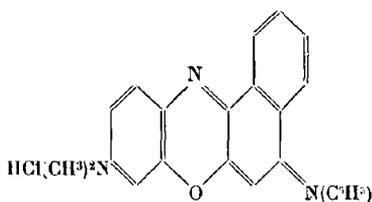
*Action des réducteurs.* — Les réducteurs donnent des leucodérivés qui sont des produits de substitution hydroxylés ou amidés de la phénoxazine. Ces corps régénèrent facilement la couleur par oxydation à l'air.

*Action des amines grasses ou aromatiques.* — L'action des amines grasses ou aromatiques sur les oxazines est très remarquable en ce sens qu'elle a conduit à la préparation de nouvelles matières colorantes très intéressantes.

*Bleu de Meldola et aniline.* — Le bleu de Meldola chauffé avec l'aniline donne un produit anilidé. Nietzki et Bossi, qui ont étudié cette réaction, admettent qu'il y a déplacement du groupe quinoneimidé et que le corps obtenu, dont la base est anhydre, répondrait à la constitution suivante :

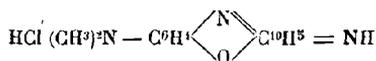


Bleu de Meldola

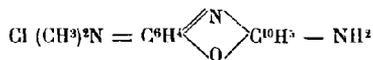


Bleu de Meldola anilidé

En effet, ce corps est identique au *bleu de Nil phénylé* obtenu en condensant la *phényl- $\alpha$ -naphtylamine* avec la *nitrosodiméthylaniline*. Si cette formule de constitution se confirmait, on pourrait l'étendre au *bleu de Nil* lui-même dont la formule deviendrait :



au lieu de



ce qui explique le fait observé par L. Lefèvre (1) que le bleu de Nil ne se laisse pas diazoter.

(1) L. LEFÈVRE. — *Traité des matières colorantes artificielles*, p. 599. G. Masson, Paris (1895).

*Gallocyanine et aniline.* — L'aniline réagit aisément sur la *gallo-*  
*cyanine*, il se forme à froid une combinaison d'addition (peut-être le sel) ,  
à chaud il se forme un dérivé anilidé étudié par Nietzki et Bossi. Kern a  
montré que dans cette réaction il se dégage de l'acide carbonique, le  
groupe anilide se substitue probablement au groupe CO<sup>2</sup>H peu stable.  
Cette réaction est du genre de celles décrites par Cazeneuve (1) dans son  
étude de l'action des amines sur les acides phénols. Le fait que le *Prune*  
obtenu en condensant la *nitrosodiméthylaniline* avec le *gallate de*  
*méthyle* se laisse anilider sans perdre son carboxyle, confirme les règles  
établies par ce savant sur la stabilité des acides phénols étherifiés.

*Isomère de la Gallocyananilide : Violet Gallanilique.* — On obtient  
un isomère de la *Gallocyananiline*, en condensant la gallanilide avec la  
nitrosodiméthylaniline, c'est le *Violet Gallanilique*, découvert par  
Mœhler (2) et étudié par Cazeneuve (3). Ce corps se laisse anilider à  
nouveau et sulfoner pour donner une belle matière colorante bleue,  
l'*Indigo Gallanilique P S* (Durand et Huguenin). Ce dernier donne un  
dérivé nitré, le *Vert Gallanilique* (4).

Un autre dérivé anilidé est le *Vert solide M.* (Muscarine anilidée) (5).

*Gallocyanines et naphtylamines.* — Les naphtylamines donnent  
aussi avec les gallocyanines des produits de condensation qui n'ont pas  
reçu d'applications (5).

*Amines grasses et Gallocyanines.* — Les amines grasses donnent  
également des combinaisons avec les gallocyanines, cette réaction due à  
Witt (6) a conduit à la préparation du *Bleu Méthylène nouveau GG* (7)  
et de la *Cyanamine*. Suivant Nietzki et Bossi (8), le *Bleu Méthylène nou-*  
*veau GG* obtenu en faisant réagir la diméthylamine sur le bleu de Mel-  
dola serait un bleu de Nil diméthylé.

*L'éthylène diamine* donne avec les gallocyanines des couleurs plus  
bleues que celles-ci et dont on ne connaît pas la constitution (9).

(1) CAZENEUVE. — *Bull. Soc. chim.* Paris (1896).

(2) MÖHLER C. MAYER. — *Ind. chim. Bâle, D.R.P.*, 59691.

(3) CAZENEUVE. — *Bull. Soc. chim.* Paris (1894), 85.

(4) BRACK, DURAND et HUGUENIN. — *D.R.P.*, 86415.

(5) DURAND et HUGUENIN. — *D.R.P.*, 79122, 10 janvier 1894, *Monit. scient.* (1895), 102.

(6) WITT. — *Ber.* XXIII (1890), 2247.

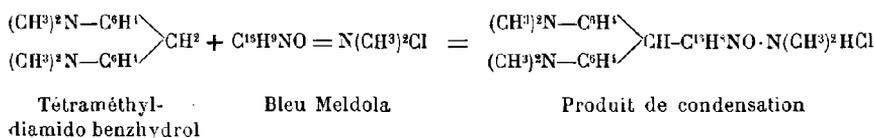
(7) L. CASSELLA. — *D.R.P.*, 54658, 22 mars 1890, *Monit. scient.* (1890), 1296.

(8) NIETZKI et BOSSI. — *Ber.* XXX (1892), 2904.

(9) DURAND et HUGUENIN. — *D.R.P.*, 69546, 16 décembre 1892, *Ber.* 1893, R. 84.

**Action des phénols.** — Les *phénols* donnent avec les *galloxyanines* des combinaisons découvertes par Ch. de la Harpe (1) dont on ne connaît pas encore la nature, elles sont désignées sous le nom de *Gallazines* et de *Phénoxyanines*; ce sont des couleurs se laissant sulfoner et présentant un bel éclat ainsi qu'une grande solidité.

Le *tétraméthyl-diamidobenzhydrol* se condense également avec les oxazines pour donner des couleurs plus bleues que celles dont elles dérivent, le *diamidodiphénylméthane* et ses analogues, avec les leucobases (2), engendrent des combinaisons analogues.



**Propriétés tinctoriales.** — *Fibres végétales.* — Les oxazines amidées, telles que le *bleu Capri*, le *bleu de Nil*, le *bleu de Meldola*, le *bleu Méthylène nouveau 2 G*, la *Muscarine*, s'emploient principalement pour la teinture du coton et des fibres végétales, les nuances pures sur mordant de tannin et d'émétique, les nuances sombres sur mordant de fer et sumac ou châtaignier. Les teintures sur coton sont en général d'une bonne solidité à la lumière.

On emploie également ces couleurs en impression, associées aux couleurs au tannin.

*Fibres animales.* — La laine et la soie se teignent mieux avec les oxazines qu'avec les thiazines, ces couleurs présentent cependant peu d'intérêt pour la teinture de ces textiles.

*Enlevages colorés.* — Ces colorants sont quelquefois employés pour produire sur coton des enlevages colorés sur fond azoïque; dans ce but on additionne la couleur de tannin et d'acétate d'étain, la couleur azoïque est détruite et la leucobase de la couleur oxazinique reste fixée sur la fibre, un léger chromatage fait reparaître la nuance.

(1) DURAND et HUGUENIN. — *D. R. P.*, 77452, 6 octobre 1893, *Monit. scient.* (1895), 67.

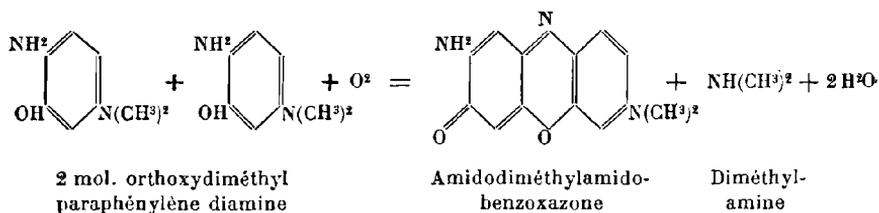
(2) F-F BAYER. — *D. R. P.* 68381, 28 avril 1892, *Monit. scient.* (1893), 133.

■ DURAND et HUGUENIN. — *D. P. A. D.*, 5540, 18 décembre 1891.

*Impression du coton.* — La série des gallocyanines offre un grand intérêt pour l'impression du coton : ces couleurs s'emploient associées aux mordants de chrome. La teinture de la laine chromée en consomme également de grandes quantités. Les nuances obtenues présentent une grande solidité aux acides et aux alcalis et sont, en général, d'une solidité moyenne à la lumière. Certains colorants anilidés et sulfonés sont cependant d'une grande solidité, tel est le cas de la *Phénocyanine* qui surpasse comme solidité et beauté le bleu d'alizarine. L'*Indigo gallanilique P S* est également d'une bonne solidité à la lumière et aux alcalis, il teint directement la laine non mordacée, mais offre une plus grande solidité sur mordant de chrome. Ces couleurs n'offrent que peu d'intérêt pour la teinture de la soie.

#### b). — Oxazones

**Oxazones amidées.** — Le représentant le plus simple connu de cette classe de couleurs est la *diméthylamidobenzoxazone* qui a été préparée par Mœhlau (1), en oxydant à l'air une solution alcaline d'*orthoxydiméthylparaphénylène diamine*, deux molécules se soudent avec perte de diméthylamine et l'on obtient l'*amidodiméthylamidobenzoxazone* :



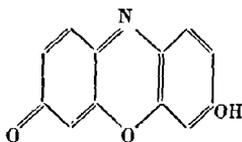
Ce corps traité par le nitrite d'amyle et l'acide sulfurique perd son groupe  $\text{NH}_2$  et donne la *diméthylamido benzoxazone*. Ces corps n'ont aucun intérêt technique et leur étude est peu complète.

**Oxazones hydroxylées.** — Les oxazones hydroxylées sont des composés connus depuis longtemps sous le nom de couleurs fluorescentes de

(1) Ber. (1889), XXII, 857.

Weselsky, préparées en 1872 par ce savant (1) puis successivement étudiées par Benedikt (2), Bindschedler et Busch (3), Brünner et Kroemer (4); leur constitution n'a été élucidée que ces dernières années par Nietzki, Dietz et Mæckler (5).

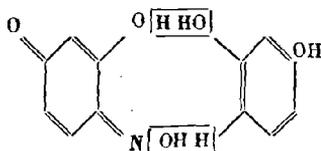
**Résorufine.** — Le prototype de ces couleurs est la *Résorufine*, ou *diazorésorufine* de *Weselsky* :



Résorufine

*1<sup>er</sup> Procédé de formation.* — Ce corps a été préparé par *Weselsky* (6) en traitant par l'acide sulfurique étendu bouillant, le mélange de corps obtenu en traitant la résorcine en solution étherée, par l'acide nitrique nitreux. On obtient également ce corps au moyen de l'acide azotosulfurique ou des composés capables d'engendrer de l'acide nitreux, tels que le nitrobenzène, le nitrosophénol en présence d'acide sulfurique à chaud.

Suivant *Nietzki*, il se formerait sans doute en premier lieu de la *nitrosorésorcine* qui se condenserait avec l'excès de résorcine pour donner la *Résorufine*. Cette réaction a du reste été reproduite (7) :



Nitrosorésorcine      Résorcine

(1) *Ann.* (1872) 162,273.

(2) *WESELSKY* et *BENEDIKT*, *Monats. f. Chem.* V, 602.

(3) *D.R.P.*, 14622, 30 décembre 1880.

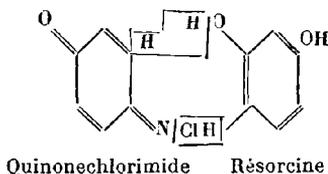
(4) *Ber.* (1882), XVII, 1847.

(5) *Ber.* (1889), XXII, 3020 (1891), XXIV, 3356.

(6) *WESELSKY*. — *Ann.* (1872), 162,273

(7) *BINDSCHEDLER* et *BUSCH*. — *D.R.P.*, 14622 30 décembre 1880.

2° *Procédé de formation.* — Ce corps se forme également en traitant la résorcine par la quinone chlorimide, réaction plaçant en faveur de cette formule (Nietzki) :



3° *Procédé de formation.* — On l'obtient encore par oxydation d'un mélange d'*amidorésorcine* et de *résorcine* ou de phénol, de *paramidophénol* et de *résorcine* en solution sulfurique.

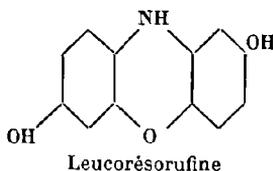
Il se forme d'abord un corps soluble en bleu dans l'acide sulfurique, lequel suivant Nietzki serait l'indophénol correspondant qui, par chauffage, se transformerait en *Résorufine* soluble en violet rouge dans l'acide sulfurique.

**Propriétés.** — La *Résorufine* se présente sous forme de petits cristaux rouge brun, solubles dans l'alcool en rouge avec un magnifique dichroïsme rouge cinabre. Cette matière colorante n'a pas d'affinité sensible pour les fibres.

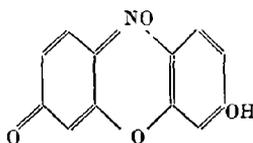
*Action du brôme.* — *Bleu fluorescent.* — Son dérivé, tétrabromé, le *Bleu fluorescent*, au contraire, teint très facilement la soie et donne des teintures bleu gris avec fluorescence rouge feu très intéressantes. Ceci peut être comparé à l'action chromogénique qu'exerce le brôme sur la fluorescéine en la transformant en *Eosine*.

*Action des alcoylants.* — La *résorufine* donne un éther éthylique sous l'influence de l'iodure d'éthyle sur son sel d'argent ; elle fournit aussi un dérivé monoacétylé.

*Action des réducteurs.* — Les réducteurs la transforment en *hydro-résorufine* (leucorésorufine), aiguilles incolores s'oxydant à l'air, surtout en liqueur alcaline, en régénérant la *résorufine*.

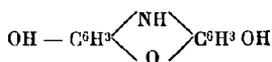


**Résazurine.** — A côté de la Résorufine, Weselsky obtenait en traitant la résorcine en solution étherée par l'acide nitrique nitreux, un corps qu'il appela *diazorésorcine*. Nietzki l'a préparé synthétiquement en oxydant un mélange de nitrosorésorcine et de résorcine (1), c'est la *Résazurine* à laquelle il attribue la formule :



Résazurine

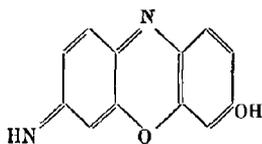
Ce corps, par déshydratation, se transforme en *Résorufine*; par réduction, il donne, comme la résorufine, de la *leucorésorufine* ou *diparaoxyphénoxazine* :



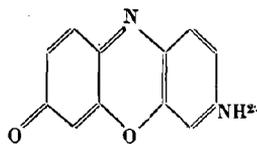
Leucorésorufine

**Orcirufine.** — L'orcine soumise à la réaction de Weselsky, donne une matière colorante analogue à la résorufine, l'*Orcirufine* :  $C^{14}H^{11}NO^3$ , douée de propriétés analogues.

**Résorufamine.** — L'action de la quinone dichlorimide sur la résorcine en solution alcoolique chaude, donne un corps appelé *Résorufamine* qui, suivant Nietzki, serait l'amidooxazone correspondant à la résorufine, elle posséderait l'une des deux formules tautomères suivantes :



(A)



(B)

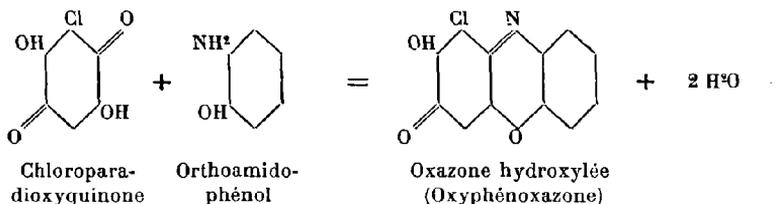
Résorufamine

La formule B paraît plus vraisemblable, vu la propriété basique-énergique de ce corps dont l'amidogène peut être diazoté.

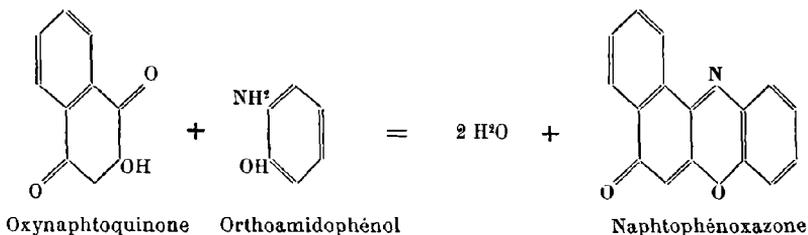
(1) NIETZKI. — Ber. (1891), XXIV, 3356.

**Oxazones hydroxylées dérivées des oxyquinones.** — Kehrman et Messinger (1) ont obtenu des *oxazones hydroxylées* par chauffage des *oxyquinones* avec les *orthodiamines* ainsi qu'avec les *orthoamidophénols*.

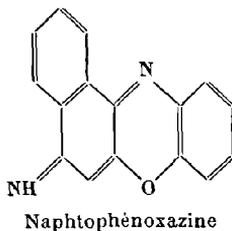
Avec l'*orthoamidophénol* et la *monochloroparadioxyquinone*, la formation de l'*oxyphénoxazone* a lieu d'après l'équation suivante :



**Naphtophénoxazine et Naphtophénoxazone.** — En chauffant au bain-marie, une solution alcoolique de l'*oxynaphtoquinone* avec de l'*ortho amidophénol*, Kehrman (2) a obtenu, en même temps que l'*Oxynaphtoquinone anilide*, la *Naphtophénoxazone*. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :



En remplaçant l'*oxynaphtoquinone* par l'*Oxynaphtoquinone imide*, il a obtenu la *Naphtophénoxazine* :

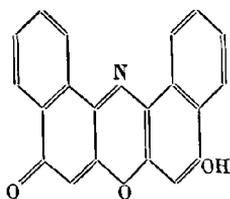


(1) KEHRMAN ET MESSINGER. — *Ber.* XXIII p. 2446.

KEHRMAN ET MESSINGER. — *Ber.* XXVI, p. 2375.

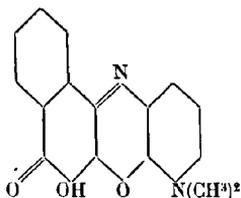
(2) *Ber.*, XXVIII, p. 353.

**Naphtorésorufine.** — Il a également préparé la *Naphtorésorufine* en oxydant à l'air en présence d'acétate de soude une solution de chlorhydrate d'*amido dioxynaphtalène 1.2.4* :



Naphtorésorufine

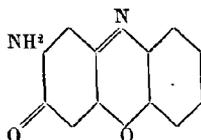
**Naphtophénoxazones hydroxylées et amidées.** — En chauffant les dérivés nitrosés des *métaoxranilines alkylées*, respectivement des *métaoxy-orthotoluidines*, en présence d'un dissolvant approprié, avec l' $\alpha_1 \beta_1$  *naphtohydroquinone*, l' $\alpha_1$  *amido*  $\beta_1$  *naphtol*, le  $\beta_1$  *amido*  $\alpha_1$  *naphtol* ou les dérivés sulfoconjugués de ces corps, on obtient des couleurs bleues possédant fort probablement la constitution suivante :



Ces matières colorantes teignent les mordants métalliques.

On peut, dans la réaction précédente, remplacer les dérivés nitrosés par leurs produits de réduction, les diamines, et un oxydant ou simplement l'oxygène de l'air (1).

**Triphéndioxazine, Triphénazine oxazine.** — Les dérivés amido-oxaziniques obtenus par l'oxydation de l'*orthophénylène diamine* et de l'*ortho amidophénol* (2), répondant à la formule suivante :

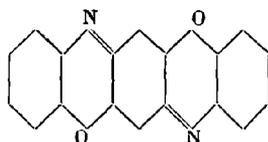


(1) BAYER. — *D. R. P.*, 77,120, 31 mars 1893. *Ber.* (1895), Ref. 32.

BAYER. — *D. R. P.*, 80,744, 27 février 1894. *Ber.* (1895), Ref. 636.

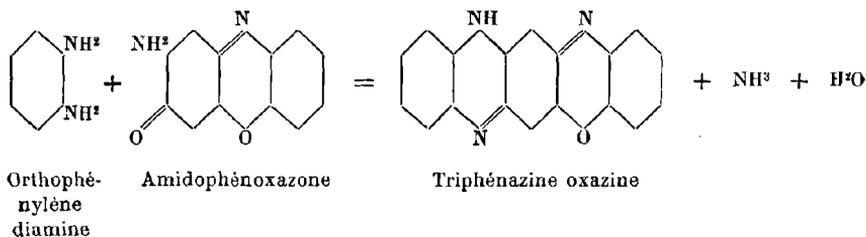
(2) FISCHER et JONAS. — *Ber.* XXVII, p. 2784.

chauffés avec le chlorhydrate d'ortho amidophénol, d'après Fischer et Hepp (1), donnent naissance à une matière colorante, la *triphénoxazine* répondant probablement à la constitution suivante :

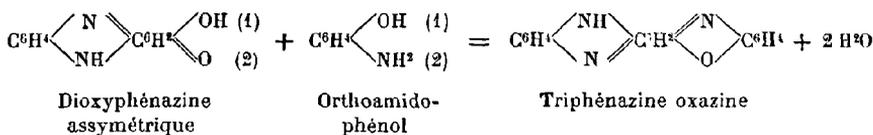


Triphendioxazine

En remplaçant, dans cette réaction, l'*ortho amidophénol* par l'*ortho-phénylène diamine*, on obtient la *triphénazine oxazine*. Fischer et Hepp représentent cette réaction par l'équation suivante :



La *dioxyphénazine* asymétrique chauffée avec le *chlorhydrate d'orthoamidophénol*, donne également la *triphénazine oxazine* (2) :



L'*oxyphénoxazone* et ses dérivés méthylés, obtenus comme nous l'avons indiqué, par Kehrmann et Messinger, à partir des dioxyquinones, donnent également, d'après Kehrmann et Burgin (3), quand on les chauffe

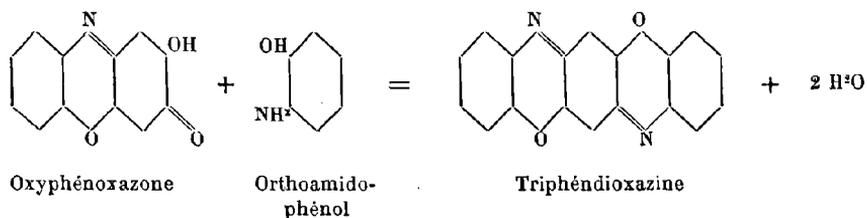
(1) FISCHER et HEPP — *Ber.* XXVIII, p. 296.

(2) FISCHER et HEPP. — *Ber.*, XXVIII, p. 297.

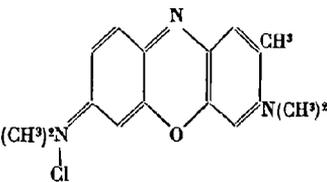
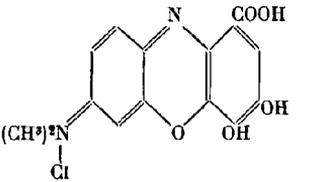
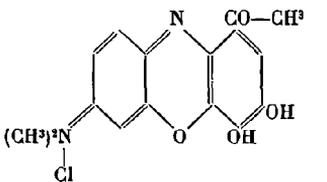
(3) KEHRMANN et BURGIN. — *Ber.* XXIX, p. 2076.

avec le *chlorhydrate d'orthoamidophénol*, la *triphénoxazine* ou ses dérivés méthylés.

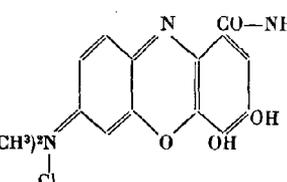
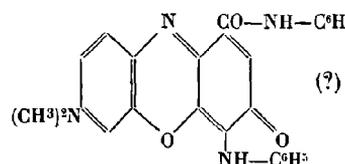
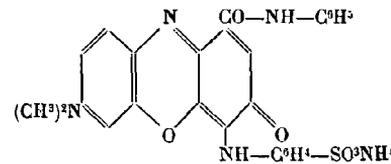
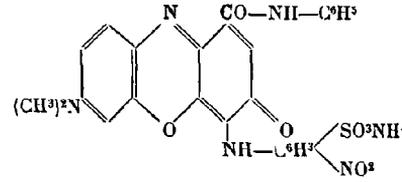
Ces auteurs représentent la réaction par l'équation suivante :



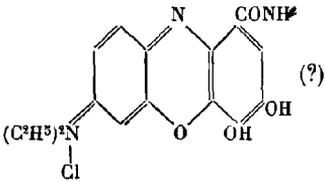
**Propriétés tinctoriales des oxazones.** — Le *Bleu fluorescent* est la seule oxazone qui ait quelque application en teinture. Il est utilisé pour produire sur soie de beaux effets dichroïques.

NUMÉROS	<i>a</i> NOM SCIENTIFIQUE <i>b</i> NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
437	<i>a</i> Chlorhydrate de tétraméthylbenzotloxazine. <i>b</i> Bleu Capri.	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur le diméthylmétamidocrésol.	 $C^{17} H^{20} N^3 O Cl$
438 439	<i>a</i> Diméthyl-dioxybenzo-oxazine carboxylée (chlorhydrate). <i>b</i> Gallocyanine. Violet solide DH. Violet solide BS en pâte. Violet solide MS en poudre <i>b</i> Bleu Dauphin.	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique.  Action de l'aniline sur la gallocyanine et sulfonation.	 $C^{15} H^{15} N^2 O^3 Cl$
440	<i>a</i> Ether méthylique de la gallocyanine. <i>b</i> Prune O.	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur le gallate de méthyle.	 $C^{16} H^{15} N^2 O^4 Cl$

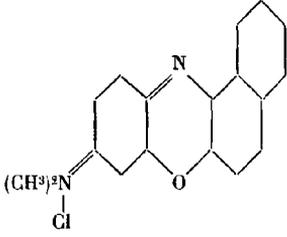
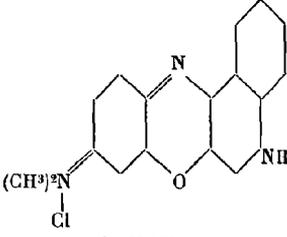
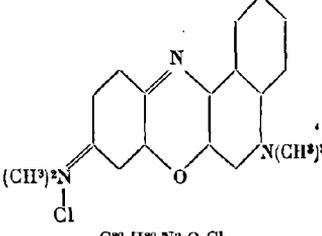
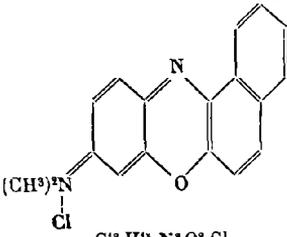
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>LÉONHARDT D.R.P., 62327, 26 août 1890 Monit. scient. (1891), 777. D.R.P., 68557, 24 octobre 1890. D.R.P., 71250, 15 novembre 1890. Monit. scient. (1893), 204.</p>	<p>Asp. : Poudre cristalline vert sombre. H<sup>2</sup>O : Solution bleu verdâtre. HCl : Solution rouge vineux. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution vert sombre, par dilution, solution violet rouge, puis bleue. Alc. caust. : Précipité bleu sombre, soluble en bleu dans CHCl<sup>3</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton engallé en bleu verdâtre. S'emploie en impression sur coton avec tannin. <b>Solidité</b> : Assez bonne solidité aux alcalis et à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> NaOH : Fibre plus verte. HCl à 1/5 : Fibre lâche cerise. Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>H. KOEHLIN DURAND et HUGUENIN D.R.P., 19580, 17 décembre 1881. Monit. scient. (1882), 968. Brev. franç., 145685, 5 novembre 1881. Engl. Pat., 4899. Amer. Pat., 253722.  BERNTSEN Verh. Heidl (1886), 3, 5.  REVERDIN et NOELTING Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés, 71.  NIETZKI et OTTO Ber., 21 (1888), 1736.</p>	<p>Asp. : Pâte gris violacé. H<sup>2</sup>O : Très peu soluble. Alc. : Solution violet bleu. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet bleu, par dilution, solution rouge fuchsine. HCl : Solution rouge fuchsine. Alc. caust. : Solution violet rouge.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> S'emploie en impression sur coton associé aux mordants de chrome. En teinture sur laine, donne un bleu violacé. <b>Solidité</b> : Très solide au savon, au foulon et aux acides. Solidité moyenne à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> HCl à 1/5 : Rien. NaOH : Rien. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fibre lâche bleu violacé à C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>KERN et SANDOZ D.R.P., 45786, 2 avril 1887. Monit. scient. (1888), 330.  DURAND et HUGUENIN</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge cristalline. H<sup>2</sup>O : Solution violet bleu. HCl : Solution rouge fuchsine. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet bleu, par dilution, rouge fuchsine. Alc. caust. : Précipité brun, puis solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Comme gallocyanine, donne des nuances plus bleues, même solidité. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre lâche bleu violacé à C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. HCl à 1/5 : Rien. NaOH : Rien.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
441	a <i>Amide de la galloxyanine.</i> b <b>Bleu de Gallamine.</b>	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallamique.	 <p style="text-align: right;">(?)</p> <p style="text-align: center;"><math>C^{15} H^{14} N^3 O^4 Cl</math></p>
442	b <b>Bleu de Célestine.</b>	Obtenu avec la nitrosodiéthylaniline.	
443	a <i>Diméthylbenzoxazone carboxylée dianilidée.</i> b <b>Bleu Gallanilique.</b>	Action de l'aniline sur le violet gallanilique obtenu en condensant la nitrosodiméthylaniline avec la gallanilide. Solubilisation par le bisulfite.	 <p style="text-align: right;">(?)</p> <p style="text-align: center;"><math>C^{27} H^{21} N^3 O^3</math></p>
444	a <i>Diméthylbenzoxazone carboxylée, dianilidée, sulfonée.</i> (Sel ammoniacal). b <b>Indigo Gallanilique PS.</b>	Sulfonation du <i>Bleu gallanilique</i> et transformation en sel ammoniacal.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{27} H^{25} N^4 SO^3</math></p>
445	a <i>Diméthylbenzoxazone carboxylée dianilidée, sulfonée, nitrée.</i> (Sel ammoniacal). b <b>Vert Gallanilique.</b>	Nitration de l' <i>Indigo Gallanilique PS</i> et transformation en sel ammoniacal.	

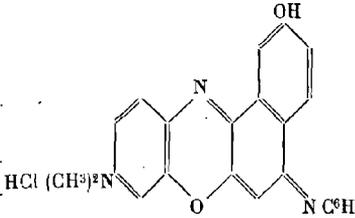
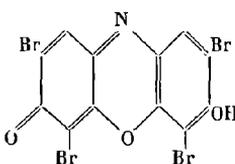
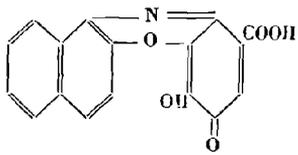
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>J.-R. GEIGY DURAND et HUGUENIN <i>D.R.P.</i>, 48996, 19 fév. 1889. <i>Monit. scient.</i> (1889), 928.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte vert sombre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Solution rouge vineux. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge, par dilution, solution rouge vineux. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Comme prune, même solidité, même caractérisation sur fibre, nuances plus bleues.</p>
<p>MOEHLER et C. MAYER IND. CHIM. BALE DURAND et HUGUENIN <i>D.R.P.</i>, 56991 (1890). <i>Amer. Pat.</i>, 444338. <i>Engl. Pat.</i>, 583.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble en bleu. <b>HCl</b> : Solution brun rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution brune. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Employé en impression sur coton donne des bleus solides sur chrome. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière aux alcalis et aux acides. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{8}</math> : Fibre gris bleu. <b>NaOH</b> : Fibre plus rouge. <b>Cendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>DURAND et HUGUENIN</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Solution brune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution corinthe, par dilution, brune puis olive. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la laine chromée ou non, en bleu indigo. <b>Solidité</b> : Très bonne solidité aux alcalis et aux acides, bonne solidité à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{8}</math> : Fibre gris verdâtre. <b>NaOH</b> : Fibre bleu rouge.</p>
<p>M. BRACK DURAND et HUGUENIN <i>D.R.P.</i>, 86415 (1895). <i>Brev. franç.</i>, 251086, 19 octobre 1895. <i>Monit. scient.</i> (1896), 132.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte bleu indigo verdâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu vert. <b>HCl</b> : Précipité brun. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution corinthe, par dilution, précipité brun. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu noir violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne en impression sur coton un vert bleu assez beau. Teint la laine chromée en bleu vert. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au savon quoique moins que Céruléine. <b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>HCl</b> à <math>\frac{1}{8}</math> : Fibre olive. <b>NaOH</b> : Fibre gris bleu. <b>Cendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
446	a <i>Amide de la gallocyanine, éthylique.</i> b <b>Coréine RR.</b>	Réaction du chlorhydrate du diéthylamidoazobenzène sur l'acide gallamique.	 <p>(?)</p>
447	b <b>Coréine R.</b>	Dérivé sulfonique obtenu avec le diéthylamidoazobenzène sulfoconjugué.	
448	a <i>Coréines anilidées sulfonées.</i> b <b>Coréine AR.</b>	Action de l'aniline sur la Coréine 2R puis sulfonation.	Constitution incertaine
449	b <b>Coréine AB.</b>	Action de l'aniline sur la Coréine R et sulfonation.	
450	b <b>Phénocyanine TB.</b>	Condensation de la résorcine avec la gallocyanine obtenue avec le chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline et l'acide gallamique. Sulfonation et oxydation.	Constitution incertaine
451	b <b>Phénocyanines V. VS. B. R.</b>	Marques spéciales pour l'impression, ce sont les leucobases non sulfonées.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>BIERER. DURAND et HUGUENIN. <i>D.R.P.</i>, 76937. 1893. <i>Brev. franç.</i> n° 277509, 31 octobre 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 122. <i>Engl. pat.</i> n° 14137 (1894).</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline verte. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu vert. <b>HCl</b> : Solution rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution, solution rouge. <b>Alc. caust.</b> : Précipité violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres chromées en bleu, couleur pour impression, <b>Solidité</b> : Comme bleu de gallamine, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>DURAND et HUGUENIN. <i>Brev. franç.</i> 242956. — — 277509, 31 octobre 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 122. <i>Engl. pat.</i> 3854. <i>Amer. pat.</i> 551885.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Précipité violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution violet rouge, par dilution, précipité violacé. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu foncé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint les fibres chromées en bleu. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>HCl</b> <math>\frac{1}{5}</math> : Rien. <b>NaOH</b> : Rien. <b>Cendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>CM. DE LA HARPE. DURAND et HUGUENIN. <i>Brev. franç.</i> 231316, (1893). <i>Brev. franç.</i> 1<sup>er</sup> add<sup>a</sup> 231316, (1894). <i>Brev. franç.</i> 2<sup>e</sup> add<sup>a</sup> 231316, (1895). <i>D.R.P.</i>, 77452 (1893). — 84775 (1895). <i>Engl. pat.</i> 24802 (1893). — 15064 (1894). — 16301 (1895). <i>Amer. pat.</i> 575622 (1895).</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte bleu foncé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun verdâtre, par dilution, solution bleue. <b>Alc. caust.</b> : Rien. <b>NO<sup>2</sup>H</b> : Solution rouge puis orangée.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Les marques V. VS (leucobases) s'emploient pour l'impression de l'indienne et donnent, après oxydation, de beaux bleus purs. La marque TB teint la laine chromée en un bleu très pur. <b>Solidité</b> : Excellente solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>SnCl<sup>2</sup></b> bouillant : Fibre gris verdâtre, nuance revenant en bleu à l'air. <b>Cendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
452	a <i>Chlorhydrate de diméthylbenzonaphthoxazine.</i> b <b>Bleu de Meldola.</b> Bleu solide MR. Bleu nouveau, Bleu solide en cristaux pour coton. Bleu naphtylène R. Bleu coton R. Bleu métamine B G. Bleu solide 2R pour coton.	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur le β naphtol.	 $C^{18} H^{15} N^2 O Cl$
453 454	a <i>Chlorhydrate d'amidodiméthylbenzonaphthoxazine</i> b <b>Bleu de Nil 2 B.</b> Bleu de Meldola amidé. b <b>Bleu de Nil 2 N.</b>	Action du chlorhydrate d'α naphtylamine en présence d'acide acétique.  Obtenu avec la benzyl-α naphtylamine : nuances plus rouges que 2 B.	 $C^{18} H^{15} N^2 O Cl$
455	a <i>Chlorhydrate de tétraméthylbenzonaphthoxazine.</i> b <b>Bleu méthylène nouveau 2 G.</b> Bleu de Nil diméthylé.	Action de la diméthylamine sur le bleu de Meldola.	 $C^{20} H^{27} N^3 O Cl$
456	a <i>Diméthylbenzonaphthoxazine hydroxylée.</i> Bleu de Meldola hydroxylé). b <b>Muscarine.</b>	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur le dioxynaphtalène 2.7.	 $C^{18} H^{15} N^2 O^2 Cl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>MELDOLA. <i>Ber.</i> <b>12</b> (1879), 2065. A. BERNTHSEN. <i>Verb. Heidel.</i> (1886), <b>3</b>, 5. REVERDIN et NOELTING. <i>Sur la constitution du naphthalene et de ses dérivés</i>, 72. NIETZKI et OTTO. <i>Ber.</i> (1888), <b>21</b>, 1745. O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1890), <b>23</b>, 2247.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline noir verdâtre, provoquant la toux. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Solution brune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution vert bleu, par dilution, solution violette puis bleue. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu, soluble en bleu violacé dans CHCl<sub>3</sub>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton engallé en bleu sombre, s'emploie en impression avec tannin. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière aux alcalis légers et au chlore faible. <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. <b>NaOH</b> : Fibre noir bleu. <b>HCl</b> au 1/5 : Rien.</p>
<p>BADISCHE. <i>D.R.P.</i>, 43268, 23 février 1888. <i>D.R.P.</i>, 74391, 15 juin 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 73. NIETZKI et BOSSI. <i>Ber.</i> (1892), <b>25</b>, 2994. MÖLHAU et UHLMANN. <i>Ann.</i> (1890), 430.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline verte. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu verdâtre. <b>HCl</b> : Précipité violet rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge brun, par dilution, solution violet rouge puis bleue. <b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge cerise, soluble en ponceau dans CHCl<sub>3</sub>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton engallé en bleu verdâtre très pur. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière sur coton, très fugace sur soie, vire aux alcalis. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant. <b>NaOH</b> : Fibre rouge vineux. <b>HCl</b> au 1/4 : Rien.</p>
<p>L. CASSELLA. <i>D.R.P.</i>, 54658, 22 mars 1890. <i>Monit. scient.</i> (1890), 1296</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline vert sombre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu verdâtre. <b>HCl</b> : Solution vert sale puis brun verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution rouge brun, par dilution, solution jaune verdâtre puis bleue. <b>Alc. caust.</b> : Précipité noir bleu, soluble en bleu violacé dans CHCl<sub>3</sub>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton engallé en bleu verdâtre moins pur que bleu Capri. <b>Solidité</b> : Moins sensible aux alcalis que bleu de Nil, même solidité à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre</b> <b>NaOH</b> : Fibre plus rouge. <b>HCl</b> : Rien. Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>SARRAUW Pli cacheté, Société industrielle, Mulhouse et Rouen (1883). DURAND et HUGUENIN <i>Brev. franç.</i>, 178364 (1886). <i>Amer. pat.</i>, 413562 (1889). NIETZKI et BOSSI <i>Ber.</i> (1892), <b>25</b>, 2994.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brun violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu. <b>HCl</b> : Précipité violet bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution vert bleu, par dilution solution violette, puis précipité violet. <b>Alc. caust.</b> : Solution brun jaunâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton mordancé au tannin en nuances bleu sombre. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, aux alcalis et aux acides. <b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
457	a <i>Muscarine anilidée.</i> b <b>Vert solide M.</b> Vert de Muscarine.	Action de l'aniline sur la muscarine.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{24} H^{20} N^3 O^2 Cl^2</math></p>
458	a <i>Sel ammoniacal de la tétrabromo oxybenzoxazone (tétrabromoazorésorufine).</i> b <b>Bleu fluorescent.</b>	Action du brome sur l'azorésorufine dissoute dans $Na^2CO^3$ .	 <p style="text-align: center;"><math>C^{12} H^3 N O^3 Br^4</math></p>
459	a <i>Naphtobenzoxazone oxy-carboxylique.</i> b <b>Oxynaphtine.</b>	Action du nitroso β naphтол sur l'acide gallique.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{17} H^9 N O^5</math> (?)</p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>BIERER DURAND et HUGUENIN <i>Brev. franç.</i>, 235561. <i>D.R.P.</i>, 79122, 20 jan- vier 1894. <i>Monit. scient.</i> (1895), 102. <i>Engl. Pat.</i>, 14983.</p> <p>NIETZKI et BOSSI <i>Ber.</i> (1892), 25, 2994.</p>	<p>Asp. : Pâte vert foncé. H<sup>2</sup>O : Peu soluble en bleu vio- lacé. HCl : Précipité violacé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge vineux, par dilution solution rouge violacé. Alc. caust. : Solution rouge vi- neux, puis précipité brun vio- lacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employée en impression sur coton, avec tannin donne des nuances analogues au vert méthylène. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, vire aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/8 : Fibre plus verte. NaOH : Fibre rouge vineux. Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouil- lant.</p>
<p>WESELSKY et BENEDIKT <i>Monatsh. f. Chem.</i>, 5, 605. <i>Ber.</i> (1885), 18, Ref. 76. <i>Ann.</i> (1872), 162, 273.</p> <p>NIETZKI, DIETZE et MECKLER <i>Ber.</i> (1889), 22, 3030.</p> <p>BINDSCHEDLER et BUSCH <i>D.R.P.</i>, 14622, 30 décem- bre 1880. <i>Chem. Ind.</i> (1881), 4, 261.</p>	<p>Asp : Solution brun rouge et cristaux verts. H<sup>2</sup>O : Peu soluble en violet, di- chroïsme cinabre. Alc. : Magnifique dichroïsme rou- ge feu, solution violet rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution bleue, par dilu- tion violette, puis précipité brun. HCl : Précipité brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en nuance violet bleu avec dichroïsme rouge. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'alcool, la so- lution présente un dichroïsme caractéristique.</p>
<p>ASHWORTH <i>D.R.P.</i>, 75633, 18 juillet 1893.</p> <p>KERN et SANDOZ S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS <i>Brev. franç.</i>, 291633 (1893).</p>	<p>Asp. : Pâte brun foncé. H<sup>2</sup>O : Solution brun foncé. HCl : Précipité brun foncé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution noir brun ver- dâtre, par dilution précipité brun foncé. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> S'emploie en impression sur coton avec acétate de chrome pour don- ner des tons brun foncé. <b>Solidité</b> : Très solide aux alcalis, aux acides et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Rien. NaOH : Rien. Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>

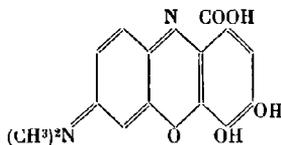
OXAZINES ET OXAZONES NON EMPLOYÉES EN TEINTURE  
OU OFFRANT UN FAIBLE INTÉRÊT TECHNIQUE

NUMÉROS	NOM SCIENTIFIQUE NOM COMMERCIAL	FORMULE DE CONSTITUTION	MODES DE FORMATION LITTÉRATURE
460	$\alpha$ Bleu de Meldola anilidé. Bleu de Nil phénylé.	$\text{HCl} (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_5 = \text{N} - \text{C}^6\text{H}_5$	Action de l'aniline sur le bleu de Meldola. — Action de la nitrosodiméthylaniline sur le chlorhydrate d' $\alpha$ naphtylamine. Wrrt. — <i>Ber.</i> (1890), <b>23</b> , 2247. <i>D.R.P.</i> , 56722. 23 décembre 1889, <i>Monit. scient.</i> (1890), 1296.
461	Cyanamine.	$\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{N} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 - \text{N} (\text{CH}_3)_2 (\text{HCl})$	Action de diméthylparaphénylène diamine sur bleu de Meldola. Wrrt. — <i>D. R. P.</i> , 61662, 14 juillet 1890, <i>Monit. scient.</i> (1891), 777.
462	Violet de Résorcine.	$(\text{CH}_3)_2\text{N} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 - \text{OH}$	Action de la nitrosodiméthylaniline sur la résorcine. MELDOLA. — <i>Ber.</i> (1879), <b>12</b> , 1065.
463	Azurine.	$(\text{CH}_3)_2\text{N} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{array}$	Action de la nitroso diméthylaniline sur l'acide dioxybenzoïque 1.3.5, ou du nitroso diméthylimétamidophénol sur l'acide paramidosalicylique. BADISCHE. — <i>D.R.P.</i> , 57984, 14 juillet 1889, <i>Monit. scient.</i> (1891), 778, <i>D.R.P.</i> , 78710, 18 avril 1893.
464	Gallocyanine de la gallanilide sulfonée.	$\text{Cl} (\text{CH}_3)_2 = \text{N} - \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} - \text{NH} - \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \\ \diagdown (\text{OH})^2 \end{array}$	Action de la nitrosodiméthylaniline sur la gallanilide et sulfonation. IND. CHIM. BALE. — <i>D.R.P.</i> , 50998, 23 juillet 1889, <i>Monit. scient.</i> , (1890), 108. CAZENEUVE. — <i>Bull. Soc. chim., Paris</i> (1894), 85.
465	Resorufine. Diazorésorufine. Azorésorufine.	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 - \text{OH}$	Action de l'acide nitreux sur solution étherée de résorcine; action nitrosorésorcine quinone chlorimide sur résorcine. WESELSKY. — <i>Ann.</i> (1872), 273. NIETZKI, DIETZ et MÆCKLER. — <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b> , 3080.
466	Orcirésorufine.	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$	Action acide nitreux sur solution étherée d'orcine. WESELSKY. — <i>Ann.</i> (172), 273.
467	Résazurine. Diazorésorcine.	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 - \text{OH}$	Oxydation de résorcine avec nitroso résorcine. WESELSKY. — <i>Ann.</i> (1872), 293. NIETZKI. — <i>Ber.</i> (1891), <b>24</b> , 3356.
468	Résazurine tétrabrômée.	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 - \text{OH}$ $(\text{Br})^2 \quad (\text{Br})^2$	Action du brome sur la Résazurine. WESELSKY, NIETZKI.

## OXAZINES ET OXAZONES

TYPE DE PRÉPARATION :

Diméthylodioxybenzoxazine carboxylée  
(Chlorhydrate)

*Gallocyanine*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 438.

**Préparation.** — On obtient la gallocyanine en faisant réagir une solution alcoolique chaude de *nitrosodiméthylaniline* sur l'*acide gallique*.

On emploie les réactifs suivants :

10 gr. *Acide gallique* ;  
17 gr. *Chlorhydrate nitrosodiméthylaniline* ;  
200 cc. *Alcool à 95°*.

Les réactifs sont mélangés dans un ballon de 500 cc. chauffé au bain-marie et communiquant avec un réfrigérant à reflux. On portera le bain-marie à l'ébullition : la liqueur se colorera immédiatement en violet bleu et l'intensité de la coloration ira peu à peu en augmentant.

On suivra la marche de la réaction, en faisant des taches à divers moments sur une feuille de papier filtre, et les comparant entre elles.

*La réaction sera terminée* lorsque la couleur de la liqueur ne changera plus : elle sera alors violet bleu foncé.

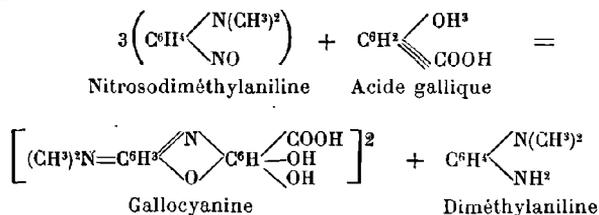
On s'assurera en outre qu'il n'y a plus d'auréole jaune autour des taches (nitroso) faites au papier filtre.

La réaction terminée, on renversera le réfrigérant et on distillera l'alcool au bain-marie. Lorsque l'alcool ne distillera plus, on versera le résidu dans une capsule et on évaporera à sec au bain-marie.

La gallocyanine restera comme résidu sous forme d'une poudre brune à reflets verdâtres qu'on reprendra par 200 cc. d'eau et qu'on recueillera sur un filtre en toile. La couleur sera séchée sur briques et finalement à l'étuve vers 40°-50°.

On peut constater dans les eaux la présence de la diméthylaniline en ajoutant dans le liquide un peu de nitrite de soude qui donnera une coloration jaune caractéristique de nitrosodiméthylaniline.

**Equation :**



**Caractères.** — Voyez Tableaux : N° 438.

#### D. — AZINES

On réunit aujourd'hui dans cette classe une série de matières colorantes considérées autrefois comme des classes de couleurs différentes. Telles sont : les *Eurhodines*, les *Couleurs neutres*, les *Safranines*, les *Indulines*, les *Quinoxalines* et les *Fluorindines*. Néanmoins, pour faciliter l'étude de ces couleurs nous les diviserons en groupes différents en faisant ressortir les analogies qui existent entre chacun d'eux.

##### a). — Eurhodines et Eurodhols

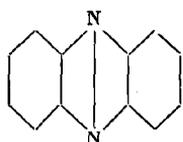
**Constitution.** — Les *Eurhodines* et les *Eurhodols* sont le plus généralement envisagés comme des dérivés de substitution amidés ou hydroxylés d'un noyau simple, la *Phénazine* ou *azophénylène* de Rosenack (1) et Claus (2), corps que Merz (3) a obtenu en condensant

(1) *Ber.* (1872), V, 367.

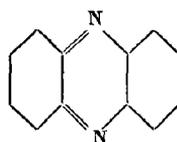
(2) *Ann.* (1873), CLXVIII, 1.

(3) *Ber.* (1886), XIX, 725.

l'orthophénylènediamine avec la *pyrocatechine* et auquel on attribue l'une des deux formules :



I

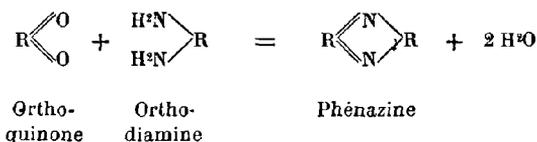


II

Phénazine

Nous adopterons la formule II qui répond mieux aux propriétés des phénazines que la première.

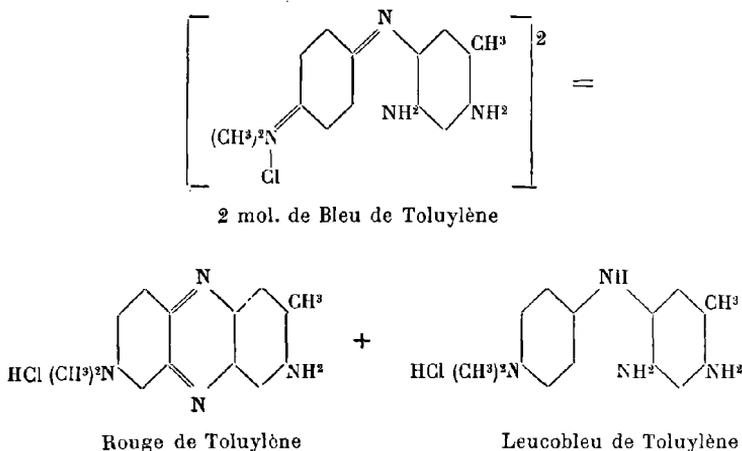
La *phénazine*, la *naphtophénazine* et leurs analogues, suivant Nietzki, seraient, dans une certaine mesure, analogues aux *quinones anilides*. On peut, en effet, considérer ce noyau azinique comme résultant de l'action des orthodiamines sur les orthoquinones suivant l'équation :



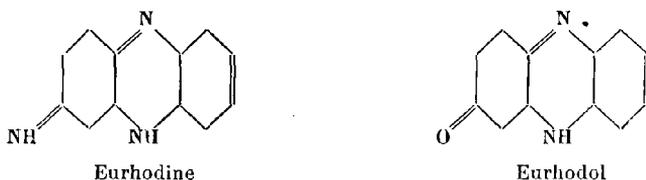
Les *Eurhodines* dériveraient donc de l'*orthoquinone diimide* et les *Eurhodols* de l'*orthoquinone imide*.

**Relations entre les Indamines et les Eurhodines.** — Nous avons vu précédemment que les indamines et les indophénols dérivait de la paraquinone diimide et de la paraquinone imide. Il existe une grande analogie entre ces deux classes de composés, certaines indamines se transforment même très facilement en eurhodines par le simple chauffage de leurs solutions aqueuses, tel est le cas du *Bleu de Toluyène* qui donne ainsi, avec perte d'hydrogène, un corps azinique, le *Rouge de Toluyène*. Il y a sans doute transposition moléculaire, l'hydrogène qui

tend à se dégager est employé à réduire une molécule de Bleu de Toluyène en sa leucobase (1) et l'équation peut se traduire ainsi :



**Hypothèse de Kehrman.** — Kehrman (2) n'admet pas ces formules de constitution et envisage les *Eurhodines* et les *Eurhodols* comme des dérivés de la paraquinone imide ou diimide et leur attribue les formules de constitution ci-dessous :



Ces formules ont pour elles l'avantage de mieux faire ressortir les analogies qui existent entre les *thiazines*, les *oxazines* d'une part, les *thiazones* et les *oxazones* d'autre part avec les eurhodines et les eurhodols. Elle englobe en un seul schéma les thiazines, oxazines, eurhodines et indulines. Malheureusement, elle n'explique pas le fait que les eurhodines présentent les caractères de véritables dérivés amidés se laissant diazoter, pas plus que la facile transformation des phénazines sulfonées

(1) WITT. — Ber. XII, 931.

(2) Ber. (1890), XXIII, 2446.

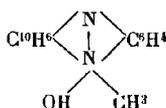
en eurhodols par fusion alcaline, corps présentant les caractères des dérivés hydroxylés.

On peut cependant admettre que des phénomènes de tautomérie se produisent souvent, ce qui semble conforme aux vues de ce savant. L'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodique du *Benzonaphteurhodol* a, en effet, conduit Kehrman (1) à la préparation de deux isomères auxquels il attribue les deux formules suivantes s'accordant avec leurs propriétés :



L'alcoylation porterait dans un cas sur l'azote azinique, dans l'autre sur l'hydroxyle.

Nietzki n'admet pas cette manière de voir et suppose que la substance mère de l'éther azinique est une base azonium hypothétique :



## 1° Eurhodines

### MODES DE FORMATION

Ces couleurs découvertes par Witt prennent naissance dans de nombreuses réactions.

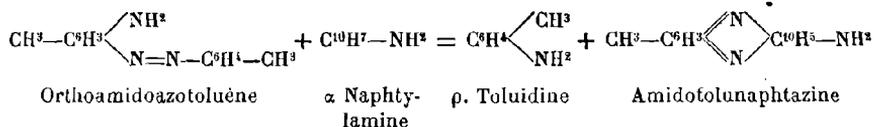
1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — *Action de corps orthoamidoazoïques sur les monamines.* — Exemple : La *Tolunaphteurhodine* de Witt (2) (amidotolunaph tazine) se prépare en chauffant le *chlorhydrate d'α naphtylamine*

(1) *Ber.* (1890), XXIII, 2446.

(2) *Ber.* (1880), XIX, 44t.

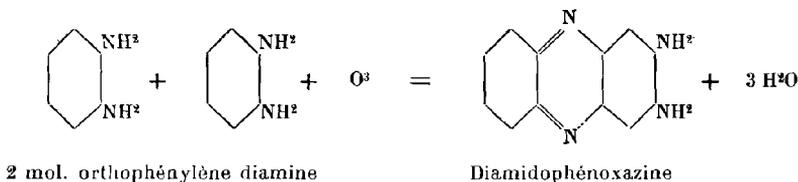
avec l'*orthoamidoazotoluène*, l'amido azoïque se scinde en *paratoluidine* et *paracrésylène diamine*, laquelle se condense avec l' $\alpha$  naphtylamine.

Equation :

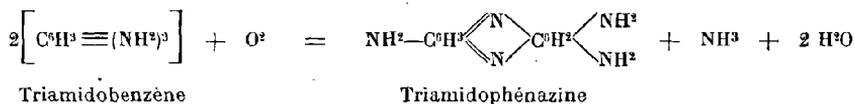


2<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation des orthodiamines*. — Nietzki (1) explique cette réaction en admettant que la soudure a lieu en para par rapport aux NH<sup>2</sup> :

Equation :



Ceci semble démontré par le fait que lorsque les groupes NH<sup>2</sup> occupent les positions para, ils sont éliminés sous forme d'ammoniaque. Muller (2), en oxydant par un courant d'air, une solution aqueuse de triamidobenzène (1.2.4) en présence d'acétate de soude a, en effet, obtenu une *triamidophénazine* avec départ d'ammoniaque :



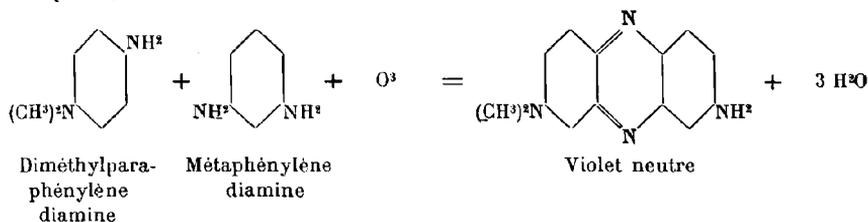
Lorsque les positions para sont occupées par des groupes autres que NH<sup>2</sup>, des groupes CH<sup>3</sup> par exemple, il ne se forme pas d'azine: tel est le cas de la *diamidocrésylènediamine* (1.4.5).

3<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation d'une paradiamine en présence d'une métadiamine*. Exemple :

(1) *Ber.* (1889), XXII, 3039.

(2) *Ber.* (1889), XXII, 856.

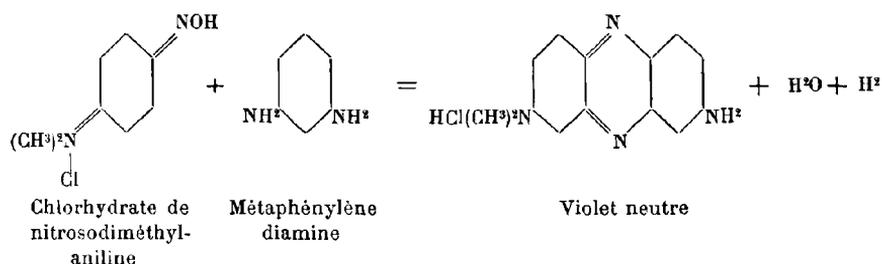
Witt a obtenu le *Violet neutre* (*Diméthylldiamidophénazine asymétrique*), en oxydant un mélange de *paramidodiméthylaniline* et de *métaphénylènediamine* :



4<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Action de la nitrosodiméthylaniline sur les métadiamines ayant une position para libre par rapport à NH<sup>2</sup>.*

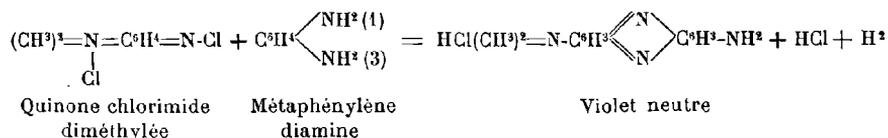
La *nitrosodiméthylaniline* réagit sur la *métaphénylènediamine* et donne le *Violet neutre* (Witt) (1).

Equation :



L'hydrogène qui tend à se dégager, réduit une partie de la nitrosodiméthylaniline, aussi retrouve-t-on dans les eaux mères de la *diméthylparaméthylènediamine*.

5<sup>me</sup> PROCÉDÉ. — *Action de la quinone dichlorimide sur les métadiamines.* — Exemple : la *diméthylquinone dichlorimide* donne avec la *métaphénylènediamine*, du *Violet neutre* (Witt) (2).

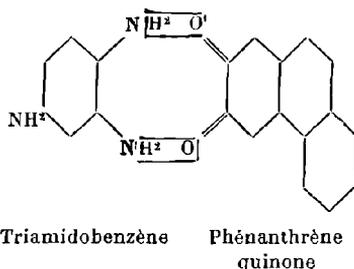


(1) Ber. (1888), XXI 719.

(2) WITT. — D.R.P. 15272, 6 novembre 1880. Monit. scient. (1882), 491.

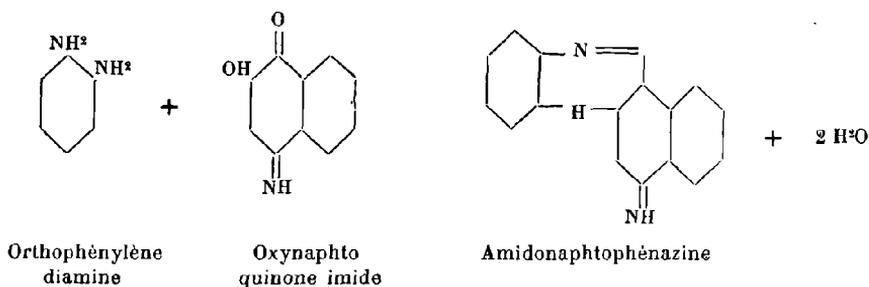
6<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — Action des orthoquinones sur les triamines renfermant deux  $NH^2$  en ortho.

C'est ainsi que Witt (1) a préparé la Benzophénanthrèneurhodine amidée, en condensant en présence d'acide acétique, le triamidobenzène (1, 2, 4), produit de réduction de la chrysoïdine avec la phénanthrènequinone.



7<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — Action des oxyquinons imides sur les orthodiamines.

L'orthophénylène diamine condensée avec l'oxynaphtoquinone imide donne l'amidonaphtophénazine. Kehrman (2) représente l'équation de la réaction comme suit :



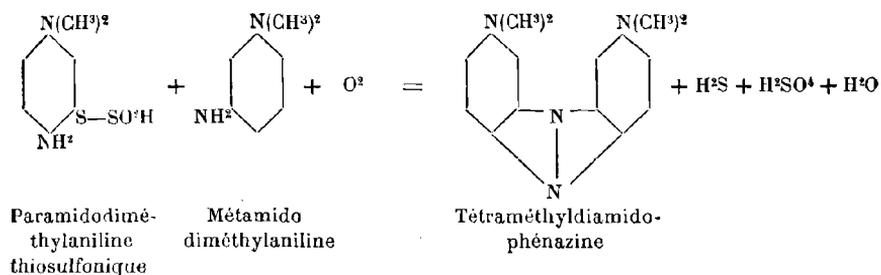
PROCÉDÉS DIVERS. — Les Eurhodines se forment encore dans diverses réactions, telles que l'action des orthodiphénols ou des dicétones sur les diamines ou les triamines renfermant deux  $NH^2$  en ortho; l'action de la chaleur sur certaines indamines. Exemple : Bleu tolylène.

En oxydant une molécule de métamidodiméthylaniline, en présence d'une molécule de l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylène

(1) Ber. (1886), XIX, 441.

(2) Ber. (1889), XXII, 1983.

*diamine*, Lauth (1) a obtenu un corps rouge violacé qu'il considère comme l'*Eurhodine tétraméthylée*, il explique cette curieuse réaction par l'équation suivante :



**Propriétés.** — La phénazine et ses analogues ne sont pas des matières colorantes proprement dites, ce sont des corps légèrement colorés en jaune et possédant un très léger pouvoir basique.

L'introduction de groupes amidés confère la propriété colorante et tinctoriale. Les bases sont, en général, colorées en jaune, les sels monoacides sont rouges, les sels diacides verts, tous deux sont décomposés par l'eau. Ils teignent le coton mordancé au tannin et les fibres animales en rouge ou en violet. L'acide sulfurique concentré dissout la plupart des eurhodines en vert; par dilution, la couleur vire au violet, puis au rouge. Les solutions alcooliques ou étherées présentent un dichroïsme vert jaunâtre très accentué.

Les bases sont sublimes.

Les *Eurhodines amidées* se laissent facilement diazoter : les dérivés diazoïques obtenus, bouillis avec de l'alcool, régénèrent l'azine primitive, décomposés par l'eau acidulée bouillante, ils échantent — N = N — contre OH et donnent des *Eurhodols*.

L'action des nitrites alcooliques donne des éthers des eurhodols.

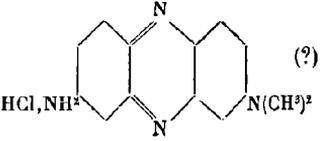
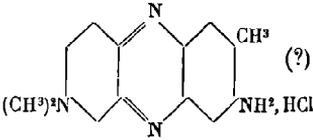
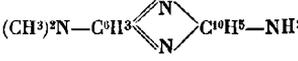
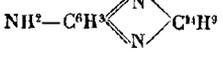
L'alkylation des eurhodines donne naissance à des *indulines*, le radical alcoolique se porte sur l'azote azinique.

Les eurhodines sont des matières colorantes basiques, rouges ou violettes, teignant directement la laine et la soie, et le coton mordancé au tannin.

Le *Rouge de toluylène* et le *Violet neutre* seuls ont reçu quelques applications pour l'impression du coton.

Le rouge de toluylène s'emploie en micrographie pour colorer les tissus vivants.

(1) Bull. Soc. chim. Paris (1894), 328.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
469	a <i>Diméthyl diparamidophé- nazine (chlorhydrate).</i> b <b>Violet neutre.</b>	Action du chlorhy- drate de nitroso di- méthylaniline sur la métaphénylène dia- mine.	 $C^{14} H^{14} N^4. HCl$
470	a <i>Diméthyl diparamido ben- zotolueurhodine (chlorhy- drate).</i> b <b>Rouge de Toluylène.</b> Rouge neutre.	Action du chlorhy- drate de nitroso di- méthylaniline sur la métatoluyène diamine.	 $C^{15} H^{16} N^4. HCl$
471	a <i>Diamidophénazine.</i> b <b>Rouge phénylène.</b>	Action de la dioxy- quinone sur l'ortho- phénylène diamine.	
472	a <i>Diamidobenzonaphteurho- dine diméthylee.</i>	Action de la nitroso- diméthylaniline sur la β naphtylamine.	
473	a <i>Amidobenzophénanthrène eurhodine.</i>	Action du triamido- benzène 1.2.4 sur la phénathrènequi- none.	
474	a <i>Benzonaphteurhodol.</i>	Action de l'oxy β naphthoquinone sur l'orthophénylène- diamine.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>WITT <i>D.R.P.</i>, 15272, 6 novembre 1880. <i>Monit. scient.</i> (1882), 491.</p> <p>L. CASSELLA</p>	<p>Asp. : Poudre noir verdâtre. H<sup>2</sup>O : Solution violet rouge. HCl : Solution violette puis bleue. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution, bleue, puis violette. Alc. caust. : Précipité brun.</p>	<p>Propriétés tinctoriales Teint le coton mordancé au tannin en violet rouge, employé en impression sur coton. Solidité : Peu solide à la lumière, ne résiste pas au chlorage et aux acides forts.</p> <p>Caractérisation sur fibre Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>WITT <i>Ber.</i> (1879), 12, 933. <i>D.R.P.</i>, 15272, 6 novembre 1880. <i>Monit. scient.</i> (1882), 491.</p> <p>L. CASSELLA BERNTSEN ET SCHWEITZER <i>Ber.</i> (1886), 19.2604. <i>Ann.</i> (1886), 236.332.</p>	<p>Asp. : Poudre noir rougeâtre. H<sup>2</sup>O : Solution cramoisi. Alc. : Solution rouge fuchsine avec dichroïsme cinabre très intense. HCl : Solution violette puis bleue. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution bleue, puis rouge. Alc. caust. : Précipité brun clair.</p>	<p>Propriétés tinctoriales Teint le coton mordancé au tannin en rouge violacé, employé en impression sur coton. Solidité : Peu solide à la lumière et au chlore, résiste mieux aux acides que le violet neutre.</p> <p>Caractérisation sur fibre Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>O. FISCHER et HEPP <i>Ber.</i> (1889), 355.</p>	<p>Pas dans le commerce.</p>	
<p>WITT <i>Ber.</i> (1888), 719.</p>	<p>Pas dans le commerce.</p>	
<p>WITT <i>Ber.</i> (1886), 441.</p>	<p>Pas dans le commerce.</p>	
<p>KEHRMANN <i>Ber.</i> (1890), 2446.</p>	<p>Pas dans le commerce.</p>	

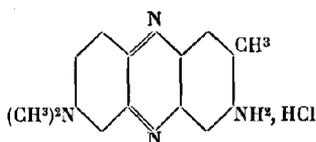


## MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DES AZINES

## a). — Eurhodines et Eurhodols

TYPE DE PRÉPARATION :

Diméthyl diparamidobenzotolyleurhodine  
(chlorhydrate)

*Rouge de Toluyène*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 470.

**Préparation.** — On obtient le Rouge de toluylène en chauffant longtemps à l'air une solution aqueuse de bleu de Toluyène, indamine obtenue par l'action du chlorhydrate de la nitrosodiméthylaniline sur la métatoluyène diamine.

On emploiera les réactifs suivants :

*9 gr. chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline ;*  
*6 gr. métatoluyène diamine.*

Les réactifs seront dissous séparément dans 250 cc. d'eau, puis mélangés le bleu de toluylène prendra aussitôt naissance, on obtiendra une liqueur, bleue que l'on maintiendra à l'ébullition dans une capsule de porcelaine de 200 cc. environ chauffée à feu nu. Peu à peu, la teinte bleue deviendra de plus en plus rouge.

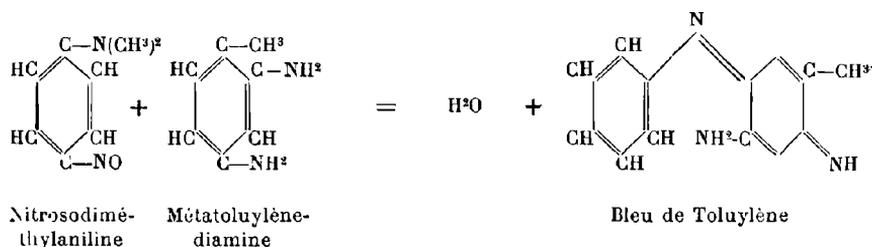
La réaction sera terminée lorsque la teinte du mélange ne changera plus. On suivra les changements de couleur du liquide, en faisant des taches sur du papier filtre et comparant ces taches entre elles.

On laissera alors refroidir le mélange, la matière colorante formée se précipitera complètement par refroidissement sous forme d'une masse pâteuse.

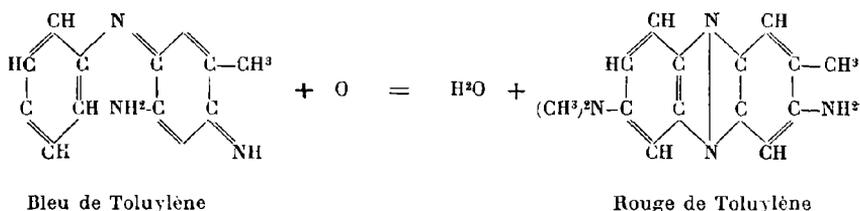
On l'essorera sur un filtre en toile, la séchera sur une brique en plâtre, puis finalement à l'étuve vers 40-50°.

### Equations de la réaction :

1° La nitrosodiméthylaniline réagit d'abord sur la métatoluyène diamine et donne naissance au bleu de toluyène :



2° Le Bleu de toluyène (indamine) se transforme en Rouge (azine) par ébullition de la solution aqueuse à l'air.



Caractères. — Voyez Tableaux : N° 450.

## b). — Safranines

**Historique.** — En 1861, Willm (1), en oxydant la *Mauvéine*, en solution acétique, par le bioxyde de baryum, obtint une belle matière colorante rouge qui fut brevetée par Duprey, sous le nom de *Phœnicine* (2).

Delvaux (3) avait, peu de temps avant, préparé une matière colorante rouge, en faisant agir l'acide chromique sur la mauvéine de Perkin, et ce dernier avait signalé la présence d'un colorant rouge dans les sous-produits de la fabrication de la mauvéine. En 1869, Perkin lança sur le marché la *Safranine*, dont le procédé de fabrication fut tenu secret.

En 1872, Hofmann et Geyger (4) donnèrent une analyse de la *Safranine* et la considérèrent comme engendrée par l'orthotoluidine (pseudotoluidine de Rosenstiehl).

Peu après, Mène (5) montra que l'on pouvait obtenir une matière colorante analogue à la safranine avec l'aniline pure, par l'action des gaz nitreux et oxydation au moyen de l'acide nitrique. Presque en même temps, Williams Thomas et Dower obtinrent industriellement, par un procédé analogue, la *Phénosafranine*.

Dans l'ordre des travaux théoriques, il faut citer ceux de Witt, Bindschelder, Nietzki, Bernthsen, Andresen, Barbier et Vignon, Kehrman et Messinger, O. Fischer et Hepp, Kehrman, Jaubert et Tikhwinsky, dont les mémoires seront plusieurs fois cités au cours de cette étude.

## Constitution des safranines

*Les Safranines* sont des matières colorantes que l'on doit considérer actuellement comme des *Eurhodines* substituées dans l'azote azinique, ne se trouvant pas en para relativement aux groupes  $\text{NH}^2$  du noyau phénazinique et renfermant une liaison quinonique en para. Plusieurs formules ont été successivement proposées pour expliquer leur constitution.

Nous prendrons comme exemple la safranine la plus simple ou *phénosafranine*.

(1) WURTZ. — *Progrès de l'industrie des matières colorantes*.

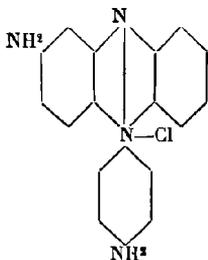
(2) » » » »

(3) » » » »

(4) *Ber.* (1872), V, 526.

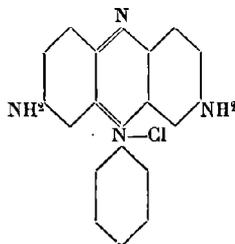
(5) *Compt. rend.* (1872), II, 311.

Les principales formules proposées jusqu'ici sont les suivantes :



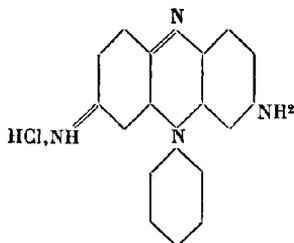
Formule asymétrique de Witt

I



Formule symétrique de Bernthsen,  
modifiée par Fischer et Hepp

II



Formule symétrique de Bernthsen  
adoptée par Jaubert, Fischer et Hepp

III

La formule asymétrique est la plus ancienne et était défendue par Witt et Nietzki.

Les deux formules symétriques ont été proposées par Bernthsen et ont été soutenues par Fischer et Hepp qui se sont ralliés à la forme II adoptée par Jaubert. C'est cette dernière formule que nous adopterons dans cet ouvrage, car c'est elle qui permet d'expliquer le mieux les différents modes de formation et les différentes réactions des safranines.

Nous allons examiner successivement les arguments qui plaident en sa faveur.

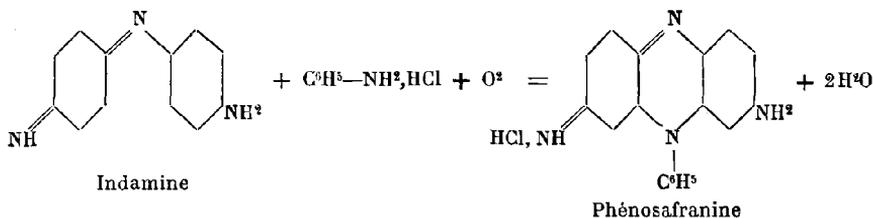
**Arguments en faveur de la formule symétrique.** — 1<sup>re</sup> PREUVE : *Mode de formation des safranines à partir des indamines.* — La réaction qui donne naissance aux safranines, savoir : l'action des paradiamines sur deux molécules de monamines, dont l'une primaire, l'autre quelconque, mais possédant une place libre en para de l'azote, se passe en deux phases. Il se forme d'abord une indamine aux dépens de la para-

diamine et d'une molécule de monamine, puis, en présence de l'oxydant, la seconde molécule de monamine se soude à l'indamine, pour donner naissance à la safranine.

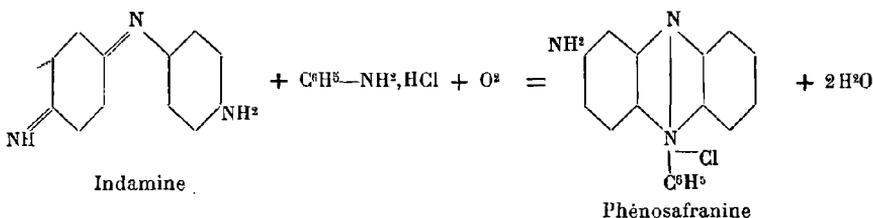
Cette réaction peut s'effectuer en partant de l'indamine déjà formée, c'est ainsi que le *Vert de Bindschedler* (tétraméthylbenzoindamine) oxydé en présence d'aniline donne la tétraméthylsafranine (1).

Cette réaction s'explique le plus aisément en utilisant la formule symétrique; avec la formule asymétrique, on est obligé d'admettre une transposition moléculaire.

*Equation symétrique :*



*Equation asymétrique :*



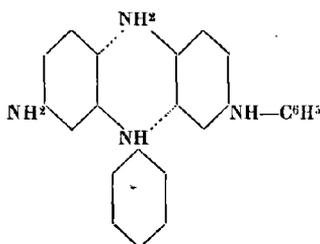
2° PREUVE. — *Identité des deux mauvéines de Nietzki.* — Nietzki, dans un récent mémoire (2), après avoir fait de larges concessions à la formule symétrique, a apporté une preuve expérimentale en faveur de cette dernière.

Les deux *diméthylsafranines* préparées d'une part avec le *métamido diphénylamine* et *diméthylparaphénylènediamine*; d'autre part, avec la *diméthylmétamidodiphénylamine* et la *paraphénylène diamine* doivent être identiques, si la formule symétrique est exacte, et isomères

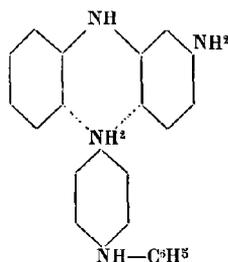
(1) *Ber.* (1883), XVI, 864.

(2) *Ber.* (1896), XXIX, 1442.

dans le cas de la forme asymétrique. Les *métamidodiphénylaminés alkylés* n'ayant pu être préparés, l'auteur a choisi le dérivé phénylique. La *Phénylmétaphénylène diamine oxydée* avec la *métamidodiphénylamine* donne naissance à une *mauvéine* (Phénylsafranine). On peut envisager le mode de condensation de deux façons, suivant que l'on adopte l'un ou l'autre des modes de représentation.

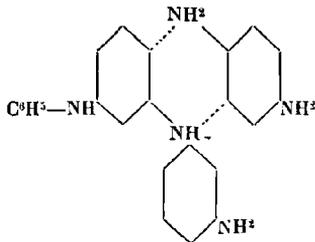


Formule symétrique I

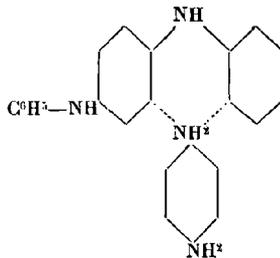


Formule asymétrique II

D'autre part, la *Diphénylmétaphénylènediamine* et la *paraphénylène diamine* donnent :



Formule symétrique III



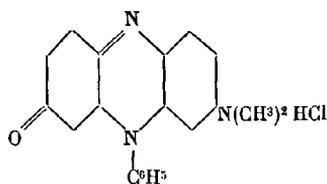
Formule asymétrique IV

Il est aisé de voir que les schémas I et II sont identiques et II et IV différents; or les deux réactions conduisent à une seule et même *Mauvéine*. La formule symétrique est donc la seule qui puisse convenir.

3° PREUVE. — *Analogies entre les Safraninones de Jaubert et les Safranines.*

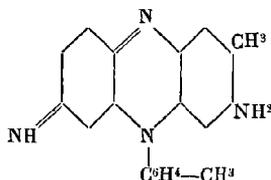
En faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur la métaoxydiphénylamine en présence d'acétate de soude, G.-F. Jaubert a obtenu un corps qui est le premier représentant d'une série de couleurs possédant les caractères et les réactions des safranines auxquelles il a donné le nom de *Safrani-*

ones (1). Suivant, l'auteur il renferme un oxygène quinonique, et, vu son mode de formation, doit posséder la constitution suivante :



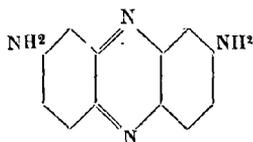
Diméthylsafraninone

En condensant la *métamido paraditoluylamine* avec la *quinone dichlorimide*, G.-F. Jaubert a obtenu une safranine isomère de la safranine T. Il se forme d'abord une indamine et sa formule doit être :

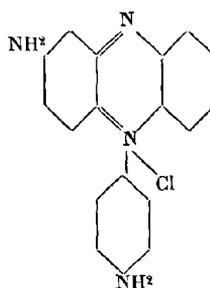


4<sup>e</sup> PREUVE. — *Non-existence de deux groupes NH<sup>2</sup> diazotables dans la Phénosafranine.*

Nous avons vu que dans les Eurhodines, qui sont des dérivés ortho-quinoniques, les amidogènes se laissent facilement diazoter. La formule asymétrique des safranines supposant l'existence de deux NH<sup>2</sup> l'un dans le noyau phénazinique, l'autre en para par rapport à l'azote azinique substitué, on admettait que la Phénosafranine, par exemple, soumise à la diazotation devait donner un dérivé tétrazoïque à la façon de la Diamidophénazine.



Diamidophénazine

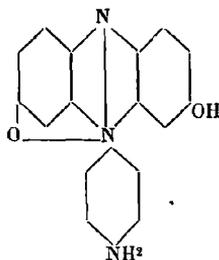


Phénosafranine

(1) G.-F. JAUBERT. — *Ber.* (1895), XVIII, 270.

Or, G.-F. Jaubert (1) a démontré que la Phénosafranine ne donnait qu'un dérivé monodiazoïque, le dérivé tétrazoïque n'existe pas, ce qui est conforme à la formule asymétrique.

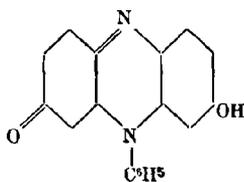
5° PREUVE. — *Le Safranol ne renferme qu'un groupe OH.* Nietzki et Otto (2) en traitant le sulfate de phénosafranine par l'hydrate de baryte, ont obtenu une base hydratée  $C^{18}H^{16}N^4O$ , cette base traitée par un excès d'hydrate de baryte leur a donné un nouveau corps, le *Safranol*, dans lequel un groupe  $NH^2$  de la Safranine se trouve remplacé par OH et auquel ils attribuèrent la formule suivante :



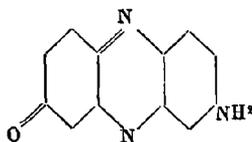
Safranol

Or Jaubert (3) a obtenu ce corps en chauffant le paranitroso phénol avec la métaoxydiphénylamine, mode de formation en tous points semblables à celui de la *Safraninone*.

Ces deux corps doivent donc posséder les formules de constitution suivantes :



Safranone



Safraninone

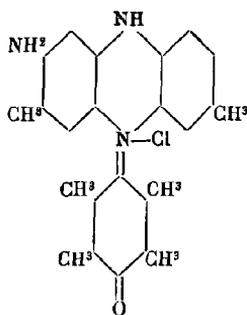
Cette constitution se trouve confirmée par le fait que ce corps ne donne qu'un éther monométhylque insoluble dans les alcalis.

(1) *Ber.* (1895), XVIII, 508.

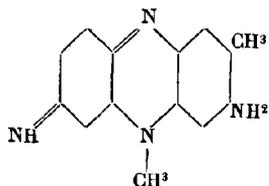
(2) *Ber.* (1888), 1590.

(3) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 270.

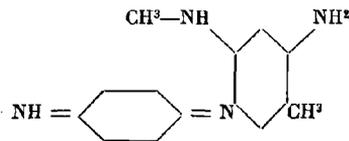
*Safraninone asymétrique.* — Nietzki (1) a critiqué les expériences de Jaubert et essayé de démontrer qu'il pouvait exister des *Safraninones asymétriques*. En faisant réagir le *diamidodurol* sur la *métamidoditoluylamine* en présence d'oxydant, il a en effet obtenu avec de faibles rendements un corps qui, bien que présentant peu d'analogies avec les safraninones de Jaubert est considéré par cet auteur comme une *Safraninone asymétrique*. Le *Durol* renfermant quatre groupes méthyle, on ne pouvait, en effet, considérer ce corps comme un dérivé asymétrique :



Jaubert (2) a montré que si l'on remplace dans la réaction qui donne naissance aux safranines, action de la *quinone chlorimide* sur la *monophénylmétaphénylène diamine*, cette dernière base par la *monométhylmétatoluylènediamine*, la réaction ne pouvait s'expliquer qu'en admettant la formule symétrique, la formule de Nietzki devenant inapplicable.



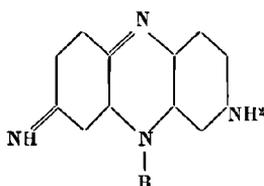
Formule d'après Jaubert



Formule d'après Nietzki

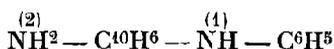
(1) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 1354.(2) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 508.

**Formule des safranines la plus vraisemblable.** — La position des groupes amidogènes est donc établie d'une façon définitive et la formule générale la plus vraisemblable des safranines est donc :

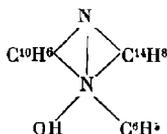


**Constitution des sels des safranines.** — Il nous reste à élucider la constitution du groupe salifiable.

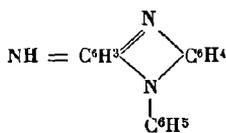
On sait que les sels de phénosafranine donnent par les alcalis une base hydratée, au lieu d'une base anhydre comme l'on aurait pu s'y attendre. Witt (1) d'autre part, en faisant réagir la *phénanthrènequinone* sur l'*orthoamidophényl β naphtylamine* :



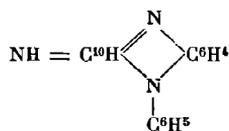
a obtenu un corps hydraté auquel il attribue la formule :



D'autres safranines au contraire à l'état de bases, ne renferment pas d'oxygène, tel est le cas de l'*Aposafranine* et de la *Rosinduline*.



Aposafranine

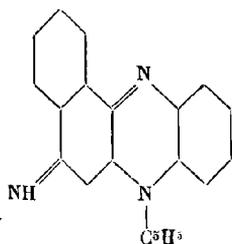


Rosinduline

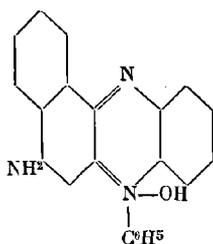
(1) Ber. (1892) t. XXV, 1013.

*Hypothèse de Kehrman et Tikhvinsky.* — Kehrman (1), et avec lui Tikhvinsky (2), a repris récemment la théorie *azonium* de Witt, et tout en considérant les bases anhydres comme des dérivés paraquinoniques, il admet que les sels possèdent une formule différente et dérivent d'une base *azonium hydroxylée* à liaison orthoquinonique.

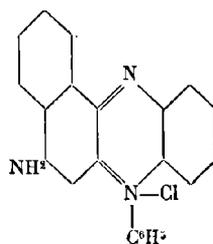
Exemple :



Rosinduline



Hydrate de Rosinduline



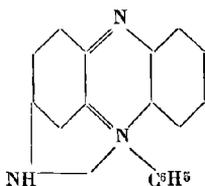
Chlorhydrate de Rosinduline

*Hypothèse de Nietzki.* — Nietzki (3) a fait avec juste raison remarquer qu'une transposition moléculaire de ce genre devait se traduire par un fort changement de couleur; or les bases anhydres ou hydratées possèdent à peu près les mêmes nuances que leurs sels.

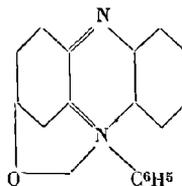
Ce chimiste admet qu'il peut se former une anhydrisation intérieure entre les groupes ammonium hydroxylés et amidés ou hydroxylés.

*Hypothèse d'Otto Fischer.* — Arguments contre l'hypothèse de Nietzki. — Otto Fischer dans un remarquable mémoire (4) repousse cette théorie et réfute les arguments de son auteur.

Il fait d'abord remarquer que nous ne connaissons pas de cas d'anhydrisation en méta, telle que l'exigerait la conception de Nietzki.



Aposafraanine d'après Nietzki



Aposafranone d'après Nietzki

(1) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 1709.

(2) *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXVIII, 17.

(3) *Ber.* (1896), t. XXIX, 144a.

(4) *Ber.* (1896), XXIX, 1870.

Fischer et Hepp (1) G.-F. Jaubert (2) ont montré, d'autre part, que la forte basicité et la grande stabilité des sels des safranines, qui faisaient plaider en faveur de la formule ammonium, n'étaient qu'apparentes.

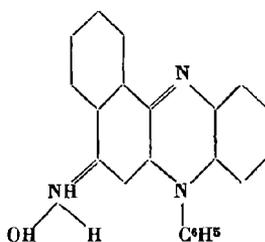
Les bases que, soi-disant, l'on ne pouvait mettre en liberté par les alcalis, sont libérées et extraites de leurs solutions par l'éther, la formaldéhyde ou les autres dissolvants. Le carbonate de soude lui-même les sépare.

L'*Aposafranine*, d'autre part, est une base très faible, Nietzki établissait une partie de son argumentation sur la *basicité de l'acétylsafranine*. Otto Fischer (3) a montré que l'*acétylaposafranine* dont le chlorhydrate est jaune, est immédiatement saponifiée par les alcalis caustiques et même par  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ ; dans le cas du carbonate de soude, sa coloration n'est pas changée, mais cela tient à la formation d'un carbonate également jaune, la solution violette dans les alcalis caustiques devient jaune lorsqu'on sature l'alcali par  $\text{CO}^2$ .

Le fait que l'acétylaposafranine donne un chlorhydrate, n'est pas non plus en faveur de la formule ammonium, la basicité de l'atome d'azote acétylé n'est pas complètement annihilée; on sait en effet que l'acétanilide peut encore fixer de l'acide chlorhydrique.

La formation de bases hydratées peut s'expliquer. On sait, en effet, que les bases se séparent souvent en retenant une molécule d'eau; tel est le cas des hydrates des diamines grasses, de l'hydrazine.

Fischer et Hepp (4) proposent pour la base hydratée de la Rosinduline la formule suivante :



Base hydratée de la Rosinduline

(1) *Ber.* (1896) t. XXIX, 361.

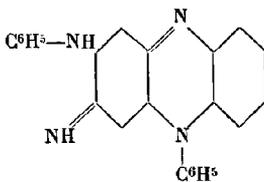
(2) *Ber.* (1895), t. XXIX, 1518.

(3) *Ber.* (1896), t. XXIX, 170.

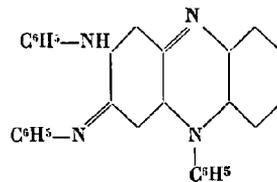
(4) *Ber.* (1896), t. XXVIII, 2283.

**Relations entre les Safranines et les Indulines.** — Fischer et Hepp ont montré les relations étroites qui existent entre les *Indulines* et les *Safranines*. En chauffant l'*Aposafarine* avec l'*aniline*, ils obtinrent un corps présentant les caractères des Indulines, dont Kehrman donne la véritable constitution.

Ce corps est l'*anilide de l'Aposafarine*; en même temps, il se forme son dérivé phénylé



Anilidoaposafranine



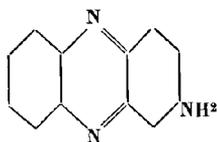
Phénylanilidoaposafranine

corps dont on a déterminé la constitution par la scission qu'ils subissent, en les traitant par les acides sous pression, en *anilidoaposafranine* et *oxyaposafranone*, l'*hydrate de benzolindone* de Kehrman.

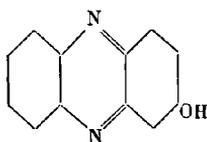
*Les Indulines sont donc également des bases paraquinoniques et ne diffèrent en rien des safranines.*

Jaubert a tiré de ces faits la conclusion que les safranines sont des indulines amidées.

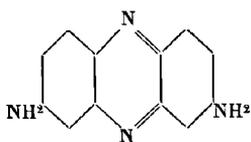
**Nomenclature des dérivés phénaziniques, d'après Jaubert.** — Cet auteur a récemment proposé une nomenclature des *dérivés phénaziniques* qu'il divise en deux grandes classes : les dérivés *orthoquinoniques* représentés par les *Eurhodines*, et les dérivés *paraquinoniques* représentés par les *Indulines*

*Eurhodines :*

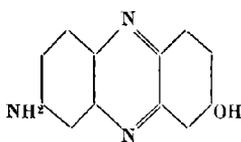
Eurhodines



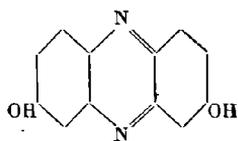
Eurhodols



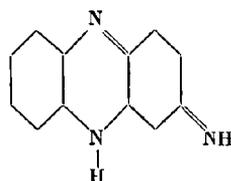
Amidoeurhodine (Rouge phénylène)



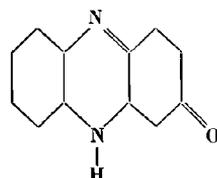
Amidoeurhodols



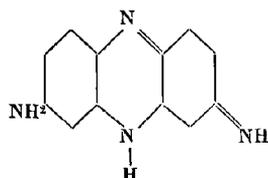
Oxyeurhodols

*Indulines :*

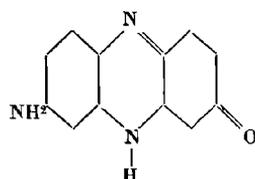
Indulines



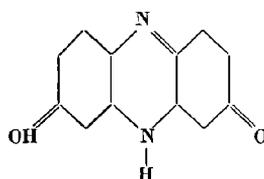
Indulones (Indones de Fischer)



Amidoindulines (Safranines)



Amidoindulones (Safraninones)



Oxyindulones (Safranols)

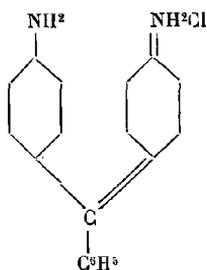
Pour différencier les substitutions dans le groupe azinique de celles du groupe imide ou amidé, il emploie les préfixes *métho*, *étho*, *phéno*, etc., pour les substitutions dans le groupe azinique, et les désignations habituelles *éthyl*, *méthyl*, etc., pour les substitutions dans les groupes NH ou NH<sup>2</sup>.

**Classification des dérivés phénaziniques, d'après Fischer et Hepp.** — Tout en reconnaissant la valeur théorique de cette nomenclature, nous préférons réserver comme le font Fischer et Hepp (1) le non d'*Indulines* aux dérivés anilidés des safranines et de l'aposafranine. Cette dernière, ainsi que les Eurhodines simplement alcoylées à l'azote azinique, dans lesquelles il y aura une liaison paraquinonique, seront pour nous *des Safranines*, leurs dérivés anilidés des *Indulines*. Cette classification permettra d'éviter des confusions inévitables, si l'on ne conservait pas les deux noms de *Safranines* ou d'*Indulines* aux dérivés paraquinoniques de la phénazine.

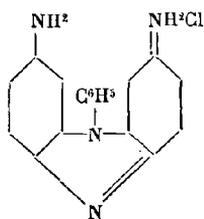
**Relations entre les dérivés du triphénylméthane, les indulines et les safranines.** — Jaubert (2) établit un rapprochement entre les couleurs dérivées du triphénylméthane et les *Indulines* et les *Safranines*. Il suppose que dans ces dernières, l'azote azinique non substitué joue le même rôle que le carbone méthanique dans les dérivés du triphénylméthane. Il montre que les substitutions amidées ou hydroxylées en para de cet atome d'azote ont sur le pouvoir colorant une influence analogue à celle des substitutions en para du carbone méthanique dans les couleurs de la rosaniline. Il adopte naturellement pour ces composés la formule paraquinonique.

Ce parallélisme est tout au moins curieux à noter.

Exemple :



Diamidotriphénylméthane



Safranine

(1) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 2283.

(2) *Ber.* (1896), t. XXIX, 414.

### Modes de formation des Safranines

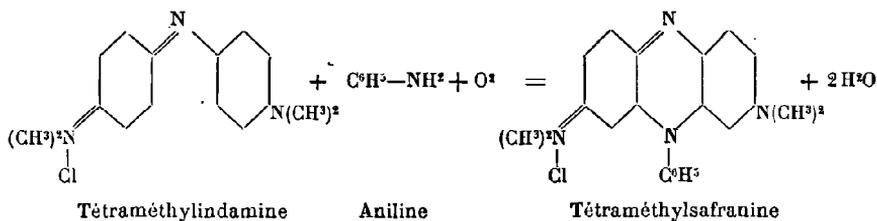
1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation d'une paradiamine en présence de monamines.*

Nous avons vu que pour donner naissance à une safranine, il était indispensable que la paradiamine possède un  $\text{NH}^2$  non substitué et une place libre en *ortho* par rapport à cet  $\text{NH}^2$ , l'autre  $\text{NH}^2$  pouvant être alkylé.

Les deux molécules de monamine peuvent être identiques, mais l'une doit être primaire et posséder une place libre en *ortho* par rapport à  $\text{NH}^2$ , l'autre peut être primaire, secondaire ou tertiaire, mais doit posséder une place libre en *para* relativement à  $\text{NH}^2$ .

La réaction se passe, comme nous l'avons vu, en deux phases; il y a 1<sup>o</sup> *formation d'indamine*; 2<sup>o</sup> *soudure de la seconde molécule de monamine* sur l'indamine formée en premier lieu. Ce procédé revient donc à oxyder une indamine en présence d'une monamine primaire renfermant une place libre en *ortho* par rapport à  $\text{NH}^2$ .

Exemple :



Dans la technique, on obtient le mélange des bases en réduisant des composés *amidoazoïques*.

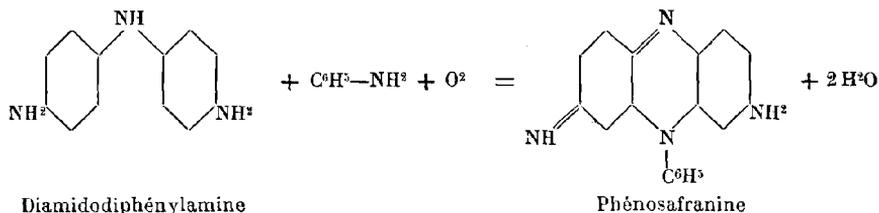
*Préparation de la safranine commerciale.* — Pour préparer la safranine ordinaire qui est la *Tolusafranine*, on fait réagir le chlorure de diazoorthotoluol sur l'orthotoluidine, on obtient ainsi l'amido azotoluène, on ajoute une molécule d'aniline et on réduit l'azoïque. On obtient alors un mélange de paratoluyène diamine, d'orthotoluidine et d'aniline que l'on oxyde par le bichromate en liqueur neutre, l'indamine se forme d'abord à froid et le liquide devient vert puis bleu, on porte à l'ébulli-

tion, la deuxième molécule d'amine entre en réaction, la safranine prend naissance et la liqueur devient rouge. On précipite la couleur par le sel.

2° PROCÉDÉ. — *Oxydation des dérivés amidés de la diphenylamine en présence d'une amine.*

Exemple :

La diamidodiphénylamine oxydée avec l'aniline, a donné à Nietzki (1) la *Phénosafranine*.

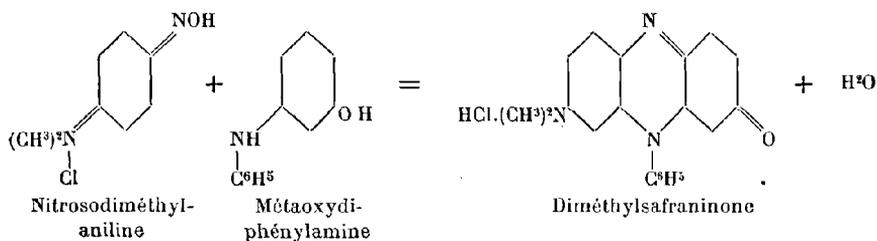


Ce procédé revient au même que le précédent, puisque nous savons que les *amidodiphénylamines* peuvent être considérées comme les leucobases des *indamines*.

3° PROCÉDÉ. — *Action des dérivés paranitrosés des amines sur les amines.*

Exemple :

En faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur l'aniline, on obtient avec de mauvais rendements, la *diméthylphénosafranine* (2); avec la *métoxydiphénylamine*, nous avons vu que l'on obtenait la *Diméthylsafraninone* (Jaubert) (3).



Le *Giroflé* s'obtient en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur 1 mol. de métoxylidine et 1 mol. de paraxylidine.

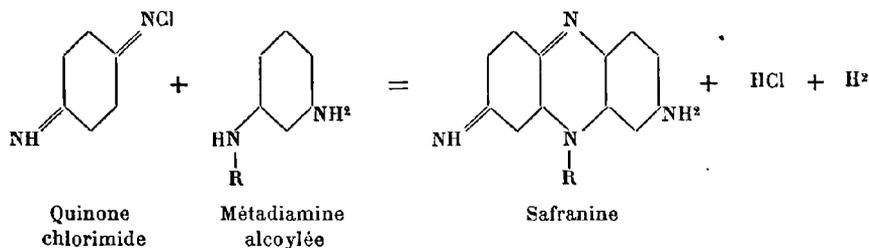
(1) Ber. (1883), t. XVI, 464.

(2) BARBIER et VIGNON. — Bull. Soc. chim. Paris, t. XXXXVIII, 636.

(3) Ber. (1895), t. XXVIII, 270.

4° PROCÉDÉ. — *Action de la quinonechlorimide sur les métadiazines monoalkylées.*

Cette réaction peut être exprimée par la formule générale :

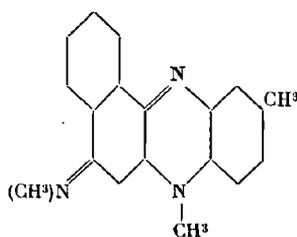


Appliqué à la métamidoparaditoluylamine, nous avons vu que ce procédé avait donné à Jaubert un isomère de la *Tolusafranine*.

5° PROCÉDÉ. — *Alcoylation des Eurhodines.* L'action des iodures alcoyliques sur les eurhodines, donne souvent lieu à une transposition moléculaire, en même temps qu'il y a alcoylation de l'azote azinique.

Exemple :

La *Tolunaphteurhodine* de Witt, C<sup>17</sup>H<sup>13</sup>N<sup>3</sup>, traitée par l'iodure de méthyle sous pression, donne une *diméthyleurhodine* que l'on peut considérer comme appartenant à la classe des safranines (1).

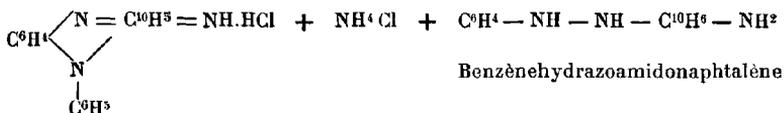
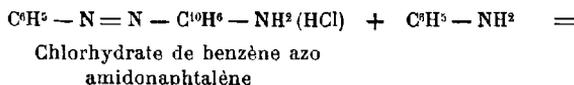


Diméthyleurhodine

6° PROCÉDÉ. — *Action des azoïques sur les amines.* En chauffant le chlorhydrate de *Benzèneazoamidonaphtalène* avec de l'aniline en

(1) BADISCHE. — *D. R. P.* 79539, 9 juillet 1893. *Monit. scient.* (1895), 143.

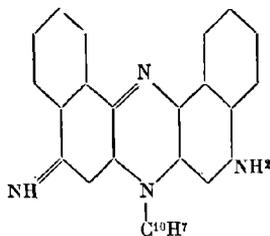
solution alcoolique, on obtient une belle matière colorante rouge, la *Rosinduline*, en même temps qu'il y a formation d'un dérivé hydrazoïque :



Chlorhydrate de  
Rosinduline

Suivant la température, on peut obtenir en même temps le *dérivé dianilidé de l'α naphthoquinone*, du *naphthalène dianilidé*, de la *phényl-rosinduline*, dont le dérivé sulfonique est une belle matière colorante rouge, l'*Azocarmin*, et divers autres produits que nous étudierons à l'article *Indulines*.

L'action de l'*α amidoazonaphtalène* sur le *chlorhydrate d'α naphtylamine* a donné à Schiendl en 1863 (1) une belle matière colorante brevetée par Clavel à Bâle (2), le *Rose de Magdala* dont Fischer et Hepp (3) ont donné la constitution. C'est une *dinaphtosafranine* :



Rose de Magdala

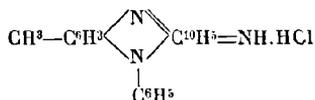
qu'ils ont obtenue en chauffant l'*α amido azonaphtalène* avec du phénol.

(1) *Dinglers Polytechn. Journ.* (1869), 504, 514.

(2) *Brev. franç.*, 59738.

(3) *Ber.* (1893), t. XXVI, 2235.

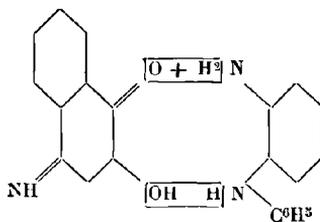
La fusion des dérivés azoïques de la monoéthylparatoluidine avec le chlorhydrate d' $\alpha$  naphtylamine a donné naissance à une matière colorante employée en impression sous le nom d'*Ecarlate d'induline* (1), c'est la *Tolunaphtho safranine* :



7° PROCÉDÉ. — *Condensation des quinones avec les ortho-diamines alkylées.*

Exemple :

Kehrmann et Messinger (2) ont préparé la *Rosinduline*, en condensant l'*oxynaphthoquinonimide* avec la *phénylorthophénylènediamine* :



Rosinduline

La *Phénantrène quinone* condensée avec l'*ortho amidodiphénylamine*, donne naissance à une matière colorante appelée *Flavinduline* (3). De même, le *benzile* condensé avec les *orthodiamines alkylées* donne des matières colorantes rouges découvertes par Witt et auxquelles il donne le nom de *Stilbazines*. Il leur attribue une formule orthoquinonique et les considère comme des bases azonium. Fischer (4) a montré que leurs chlorhydrates étaient facilement décomposés par les alcalis.

**Propriétés des safranines.** — *Action des alcalis.* Les safranines sont des matières colorantes rouges ou violettes, nous avons vu que

(1) BADISCHE. — *Brev. franc.*, 222863 (1894).

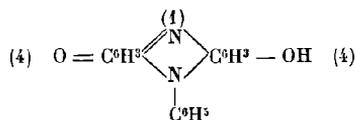
(2) *Ber.* (1891), t. XXIV, 1799.

(3) BADISCHE. — *Brev. franc.*, 222863, 2<sup>e</sup> cert. addition (1893).

(4) *Ber.* (1896), t. XXIX, 2283.

leurs sels étaient facilement décomposés par les alcalis, les bases peuvent être extraites par l'éther, elles présentent la même coloration que leurs sels. Certaines d'entre elles sont hydratées (*Safranine*), d'autres anhydres (*Aposafranine*).

*Oxysafranones*. — Une action plus profonde des alcalis donne des corps dans lesquels les groupes NH et NH<sup>2</sup> sont respectivement remplacés par = O et OH. Ces corps dont le *safranole* de Nietzki est le premier représentant, ont reçu le nom d'*oxyindulones*, nous préférons réserver ce mot pour leurs dérivés anilidés et nous les appellerons *oxysafranones*.

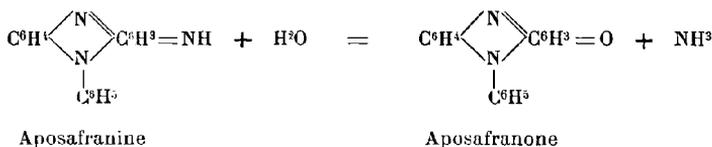


Benzooxysafranone (Safranole)

*Action des acides*. — La plupart des safranines se dissolvent en *vert* dans l'acide sulfurique concentré, par dilution la nuance passe au *bleu* puis au *violet* et au *rouge*. Cette réaction est due à la formation de sels plus ou moins acides. Les sels *monoacides* sont *rouges ou violets*, les sels *diacides* instables sont *bleus*.

*Safranones*. — L'action de l'acide chlorhydrique sous pression donne lieu à la formation de *safranones*.

Exemple :



*Diazotation*. — Les safranines renfermant des groupes amidés se laissent facilement diazoter, les sels diazoïques ainsi obtenus sont bleus, ils peuvent se copuler aux phénols pour engendrer des couleurs jouissant à la fois des propriétés des safranines et de celles des azoïques. La com-

binaison de la *Tolusafranine* diazotée avec le  $\beta$  naphтол est connue dans le commerce sous le nom de *Bleu Indoïne*; par réduction avec la poudre de zinc on régénère la safranine.

Les sels diazoïques des safranines sont décomposés par les acides forts, le groupe azoïque est éliminé, la *phénosafranine* donne ainsi l'*aposafranine* (Nietzki et Otto) (1).

*Action des réducteurs.* — Les réducteurs (poudre de zinc) décolorent les solutions des sels de safranines et donnent des *leucosafranines*, corps dont on n'a pas élucidé la constitution, ils régénèrent facilement la couleur par oxydation.

*Action des amines aromatiques.* — Chauffées avec des bases aromatiques telles que l'aniline, les safranines donnent des *indulines* (dérivés anilidés).

**Propriétés tinctoriales.** — *Les safranines* en tant que matières colorantes basiques, sont de très bons colorants pour le coton qu'ils teignent après mordantage au tannin. Les safranines teignent également la laine et la soie, et donnent en général de jolies nuances de rouge à violet; leur fugacité sur ces fibres les a fait abandonner. L'impression emploie les safranines dans les couleurs au tannin pour coton et comme couleur rongéant sur fond azoïque, c'est le meilleur rouge pour cet usage.

*Azoïques des safranines.* — Les azoïques des *safranines* qui présentent de fortes propriétés basiques, sont employés pour la teinture du coton mordancé au tannin sous le nom de *Bleus Indoïnes*, *Bleus diazines*, ils donnent des bleus assez solides.

Les teintures obtenues sur coton avec les safranines sont relativement peu solides à la lumière, elles résistent bien aux alcalis et au lavage. Les nuances sur soie sont très fugaces à la lumière : le *Violet améthyste* (*tétréthylphénosafranine*), qui donne sur cette fibre un joli violet avec dichroïsme rouge, est le type des couleurs les plus fugaces à la lumière; sur coton il résiste mieux.

On emploie encore les safranines pour le remontage des couleurs diamines et la teinture de la pâte à papier

(1) Ber. (1888), t. XXI, 1590.

**Caractères analytiques.** — Les safranines étant des couleurs basiques, précipitent par le réactif au tannin.

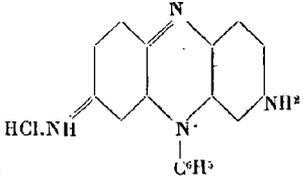
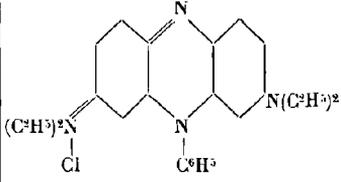
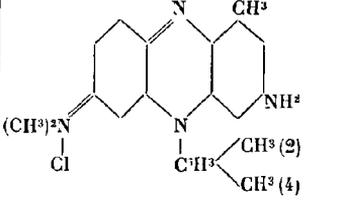
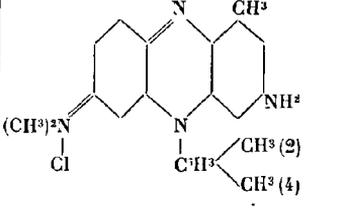
*Les alcalis caustiques* ne modifient pas de nuance de leurs solutions aqueuses, mais les bases solubles mises en liberté peuvent être extraites par l'éther ou le chloroforme, leurs solutions éthérées présentent en général un léger dichroïsme.

Nous avons vu que l'*acide sulfurique concentré* donnait avec un grand nombre de safranines, une coloration verte, qui devient, bleue puis violette et rouge par dilution.

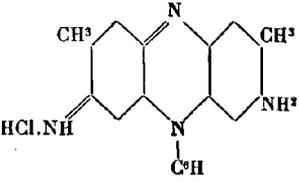
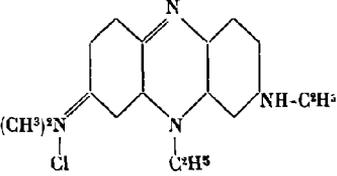
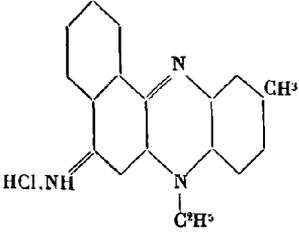
*La poudre de zinc* décolore les solutions aqueuses, la nuance reparaît presque instantanément par agitation à l'air de la liqueur filtrée.

*Le protochlorure d'étain* est sans action.

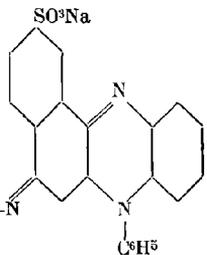
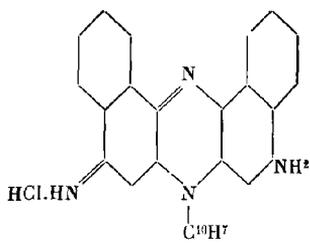
---

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
475	a <i>Chlorhydrate de benzosafranine.</i> b <b>Safranine B extra.</b> Phénosafranine.	Oxydation de 1 mol. de paraphénylène diamine et 2 mol. d'aniline.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{12} H^{15} N^4 Cl</math></p>
476	a <i>Chlorhydrate de tétréthylphénosafranine.</i> b <b>Violet améthyste.</b>	Oxydation de 4 mol. de diéthylparaphénylène diamine, 1 mol. de diéthylaniline et 1 mol. d'aniline.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{31} N^4 Cl</math></p>
477	a <i>Diméthylphénosafranine.</i> b <b>Fuchsia.</b> Violet méthylène RRA. Violet méthylène 3RA. (Meister L, et Brüning).	Obtenu avec 2 mol. d'aniline et 4 mol. de diméthylparaphénylène diamine.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{29} N^4 Cl</math></p>
478	a <i>Chlorhydrate de diméthylbenzoxyltylsafranine.</i> b <b>Giroflé.</b> Violet méthylène. (Durand et Huguenin). Héliotrope au tannin. Héliotrope B, 2B.	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur 1 mol. de méta et 4 mol. de paraxylidine.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{21} H^{27} N^4 Cl</math></p>

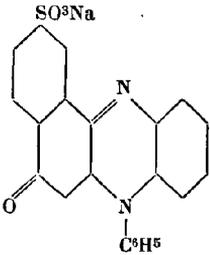
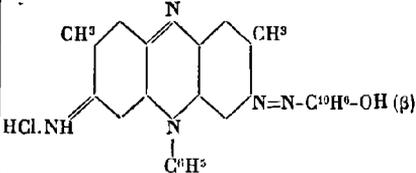
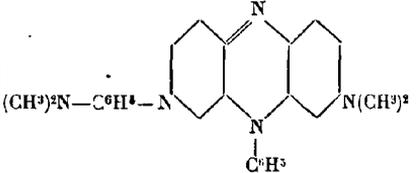
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>O. N. WITT. <i>Ber.</i> (1879), <b>12</b>, 257.</p> <p>MÈNE <i>Compt. rend.</i></p> <p>WILLIAMS, THOMAS, DOWER R. NIETZKI <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 466.</p> <p>BINDSCHEDLER <i>Ber.</i> (1880), <b>13</b>, 207. <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 865.</p> <p>BERNTHSEN <i>Ber.</i> (1886), <b>19</b>, 2690.</p> <p>NIETZKI et OTTO <i>Ber.</i> (1888), <b>21</b>, 1590.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline vert sombre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge vineux. <b>HCl</b> : Solution violette puis bleue. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution bleue puis violette. <b>Alc. caust.</b> : Rien, <b>CHCl<sup>3</sup></b> ou l'éther extraient la base en rouge avec dichroïsme jaune. <b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton mordancé au tannin et la soie en nuances plus bleues que la safranine ordinaire. Même solidité. Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>NIETZKI <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 464.</p> <p>BINDSCHEDLER <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 864.</p> <p>BARBIER et VIGNON <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> t. <b>48</b>, 636.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline violet foncé à reflets cuivrés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violette. <b>Alc.</b> : Solution violette avec dichroïsme feu. <b>HCl</b> : Solution bleue. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution bleue puis violette. <b>Alc. caust.</b> : Rien, base extraite par <b>CHCl<sup>3</sup></b> ou l'éther. <b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur soie de jolis effets de dichroïsme rouge feu. <b>Solidité</b> : Extrêmement fugace à la lumière. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'alcool, solution violette avec dichroïsme cinabre.</p>
<p>DURAND et HUGUENIN</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline gris violacé ou pâte violet rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution rouge violacé. <b>Alc.</b> : Solution rouge violacé, dichroïsme orange. <b>HCl</b> : Solution bleue. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution bleue puis violette. <b>Alc. caust.</b> : Rien, base extraite par <b>CHCl<sup>3</sup></b> ou l'éther.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé dans l'impression sur coton comme couleur au tannin donne un violet rouge. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, résiste assez bien au savonnage. <b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par <b>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup></b> bouillant, base extraite par <b>CHCl<sup>3</sup></b>.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
479	a <i>Chlorhydrate de tolosafranine.</i> b <b>Safranine.</b> Safranine T. Safranine G extra. Safranine JOO. Safranine cristallisée. Safranine GG. Safranine S.	Oxydation d'un mélange de paratolylènediamine, d'orthotoluidine et d'aniline.	 $C^{20} H^{19} N^4 Cl$ $C^{19} H^{17} N^4 Cl$
480	b <b>Safranine GGS.</b>	S'obtient avec 1 mol. de paratolylènediamine et 2 mol. d'aniline.	
481	b <b>Safranine BS, RS.</b>	S'obtient avec 1 mol. de paratolylènediamine et 2 mol. d'orthotoluidine.	
482	b <b>Safranine MN.</b> Clématine.	S'obtient avec 1 mol. diméthylparaphénylène diamine, 1 mol. d'aniline et 1 mol. d'orthotoluidine.	$C^{21} H^{23} N^4 Cl$
483	a <i>Chlorhydrate d'éthyl-diméthyléthosafranine.</i> b <b>Violet neutre solide B.</b>	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la diéthylmétaphénylènediamine.	 $C^{18} H^{23} N^4 Cl$
484	a <i>Chlorhydrate de tolu-naphtéthosafranine.</i> b <b>Ecarlate d'Induline.</b>	Fusion de dérivés azoïques de la monoéthylparatoluidine avec du chlorhydrate d'α naphtylamine.	 $C^{18} H^{18} N^3 Cl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>WILLM, DUPREY PERKIN HOFMANN et GEYGER <i>Ler.</i> (1872), 5, 526.</p> <p>R. NIETZKI <i>Ber.</i> (1877), 10, 668. <i>Ber.</i> (1883), 16, 465. <i>Ber.</i> (1884), 17, 226. <i>Ber.</i> (1886), 19, 3121. <i>Ber.</i> (1896), 29.</p> <p>O. WITT <i>Ber.</i> (1879), 12, 939.</p> <p>BINDSCHEDLER <i>Ber.</i> (1880), 13, 207. <i>Ber.</i> (1884), 16, 804.</p> <p>BERNTHSEN et SCHWEITZER <i>Ber.</i> (1886), 19, 2604.</p> <p>ANDRESEN <i>Ber.</i> (1886), 19, 2212.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline verte ou poudre amorphe rouge brique.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution cerise,</p> <p><b>Alc.</b> : Solution cerise avec léger dichroïsme orangé.</p> <p><b>HCl</b> : Solution violette, puis bleue.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution, solution bleue puis violette.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Rien, base extraite par <math>\text{CHCl}_3</math> ou l'éther.</p> <p><b>Fraudes</b> : Dextrine.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Principalement employés pour la teinture du coton sur mordant au tannin, pour le remontage des couleurs substantives, l'obtention de certaines teintures solides au lavage sur soie, dans l'impression en rongéant rouge, et la coloration de la pâte à papier.</p> <p><b>Solidité</b> : Sur soie, très fugace à la lumière, sur coton un peu plus solide, bonne solidité au lavage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par l'alcool, voir caractères des solutions.</p>
<p>L. CASSELLA <i>D.R.P.</i>, 59063.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre verdâtre.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution violet bleu.</p> <p><b>HCl</b> : Solution bleue.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution verte, par dilution bleue.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Employé dans l'impression du coton, donne un violet bleu.</p> <p><b>Solidité</b> : Bonne solidité au savonnage, fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par <math>\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2</math> bouillant.</p>
<p>BADISCHE <i>Brev. franç.</i>, 222863. <i>4<sup>es</sup> cert. d'add<sup>n</sup></i> (1894). <i>D.R.P.</i>, 77226, 2 juillet 1892.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brique.</p> <p><b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution cerise.</p> <p><b>HCl</b> : Fonce la nuance.</p> <p><b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bordeaux, par une trace d'eau, verte puis cerise.</p> <p><b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge vineux, légèrement soluble dans <math>\text{CHCl}_3</math>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Uniquement employé pour l'impression du coton associé aux couleurs au tannin.</p> <p><b>Solidité</b> : Très bonne solidité au savonnage, assez solide à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par l'alcool bouillant additionné d'acide acétique.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
485	a <i>Disulfophényl naphthobenzosafranine.</i> <i>Sulfophénylrosinduline.</i> <i>(Sel de sodium).</i> b <b>Azocarmin G.</b> Rosazine en pâte Azoorseille. Rosinduline B.	Action de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> fumant sur la phénylrosinduline ou ses acides monosulfoniques (les diverses marques commerciales, sont des produits plus ou moins sulfonés).	 <p style="text-align: right;">(?)</p> <p style="text-align: center;">C<sup>28</sup> H<sup>17</sup> N<sup>3</sup> S<sup>2</sup> O<sup>6</sup> Na<sup>2</sup></p>
486	b <b>Azocarmin BX.</b> Rosinduline 2 B.	Phénylrosinduline trisulfoniqué.	C <sup>28</sup> H <sup>16</sup> N <sup>3</sup> S <sup>3</sup> O <sup>9</sup> Na <sup>3</sup>
487	a <i>Amido naphthosafranine chlorhydrate.</i> b <b>Rose de Magdala.</b> Rose de naphthaline.	Action de l' $\alpha$ amidoazonaphthalène sur l' $\alpha$ naphtylamine. Chauffage du benzèneazoamide naphthalène avec du phénol.	 <p style="text-align: center;">C<sup>30</sup> H<sup>21</sup> N<sup>3</sup> Cl</p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>O. FISCHER et HEPP <i>Ann.</i> (1891), 237.</p> <p>BADISCHE <i>D.R.P.</i> 45370, 6 mai 1888. <i>Monit. scient.</i> (1888), 1348. <i>D.R.P.</i>, 52922, 26 octobre 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 748. <i>D.R.P.</i>, 38601, 6 novembre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 1002. <i>D.R.P.</i>, 79564, 9 août 1892. <i>Monit. scient.</i> (1895), 166.</p> <p>PETERS <i>D.R.P.</i>, 59180, 24 fév. 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 441. <i>D.R.P.</i>, 64993, 26 juin 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 207.</p> <p>KALLE et C<sup>ie</sup> <i>D.R.P.</i>, 67198, 6 mars 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 77.</p> <p>C<sup>ie</sup> PARISIENNE <i>Brev. franç.</i> 251529, 9 novembre 1895. <i>Monit. scient.</i> (1896), 529.</p>	<p>Asp. : Poudre ou pâte cristalline rouge brun. H<sup>2</sup>O : Plus ou moins soluble en rouge violacé. HCl : Précipité rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution, précipité rouge. Alc. caust. : Rien. CHCl<sup>3</sup> : Rien.</p>	<p>Propriétés tinctoriales Très employé dans la teinture de la laine comme substitut de l'orseille, donne un rouge vineux. Solidité : Très solide à la lumière, résiste bien aux alcalis et aux acides.</p> <p>Caractérisation sur fibre Fibre démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant, voir caractères des solutions.</p>
<p>SCHIENDL-CLAVEL A. W. HOFMANN <i>Ber.</i> (1869), 3, 374, 412.</p> <p>P. JULIUS <i>Ber.</i> (1886), 19, 1365.</p> <p>O. N. WITT <i>Bull. Mulhouse</i>, 58, 349.</p> <p>O. FISCHER et HEPP <i>Ber.</i> (1893), 26, 2235.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge cristalline. H<sup>2</sup>O : Insoluble. Alc. : Solution rouge vineux avec dichroïsme cinabre intense. HCl : Solution violet rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution gris verdâtre, par dilution, solution rouge vineux. Alc. caust. : Précipité rouge violacé sol. CHCl<sup>3</sup> avec dichroïsme cinabre.</p>	<p>Propriétés tinctoriales Employé pour obtenir des roses violacées dans la teinture de la soie. Solidité : Très solide au savonnage et au foulon, très fugace à la lumière.</p> <p>Caractérisation sur fibre Fibre démontée par l'alcool bouillant, voir caractères des solutions.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
488 489	a <i>Sulfonaphthobenzosafranone</i> . a <i>Acide rosindone sulfonique (sel de soude)</i> . b <b>Rosinduline G.</b> (Kalle). b <b>Rosinduline 2 G.</b>	Chauffage des acides monosulfoniques de la phénylrosinduline avec HCl à 200°. Sulfonation de la rosindone. Produit non sulfoné.	 $C^{22} H^{13} N^2 SO^4 Na$
490	a <i>Chlorhydrate de safranine azo β naphтол</i> b <b>Bleu indoine R.</b> Bleu diazine. Indoïne.	Traitement de la safranine azo β naphтол par HCl.	 $C^{39} H^{23} N^2 O, HCl$
491	a <i>Chlorhydrate de diméthylamido phényldiméthylbenzosafranine</i> . b <b>Indazine M.</b>	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec la diphenyl métaphénylènediamine.	 $C^{28} H^{27} N^3, HCl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>KALLE et C<sup>ie</sup>  <i>D.R.P.</i>, 67198, 6 mars 1891.  <i>Monit. scient.</i> (1892), 77.  <i>D.R.P.</i>, 72343, 13 mars 1891  <i>Monit. scient.</i> (1893), 302.</p> <p>O. FISCHER et HEPP  <i>Ann.</i> (1895), 286, 216.</p>	<p>Asp. : Poudre ponceau.  H<sup>2</sup>O : Solution ponceau.  HCl : Solution jaune orangé.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution verte, par dilution ponceau.  Alc. caust. : Rien.  CHCl<sup>3</sup> : Rien.</p>	<p>Propriétés tinctoriales  Teint la laine en nuances plus jaunes que l'azocarmin.  Solidité : Bonne solidité à la lumière, aux acides, aux alcalis.</p> <p>Caractérisation sur fibre.  Fibre démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant.</p>
<p>J.-R. GEIGY.  <i>D.R.P.</i>, 61692.  <i>Engl. pat.</i>, 4543.</p> <p>BADISCHE.  <i>Brev. franç.</i>, 212276,  23 mars 1891.  <i>Monit. scient.</i> (1891), 1129.</p>	<p>Asp. : Pâte noir bleu.  H<sup>2</sup>O : Solution noir bleu violacé.  HCl : Précipité noir bleu.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun verdâtre par dilution, précipité noir bleu.  Alc. caust : Précipité noir bleu violacé.  CHCl<sup>3</sup> : Rien.  Poudre de zinc décolore la solution aqueuse, la liqueur régénère de la safranine à l'air.</p>	<p>Propriétés tinctoriales.  Employé pour la teinture et surtout l'impression du coton sur mordant au tannin,  Solidité : Donne un bleu marine assez solide aux alcalis.</p> <p>Caractérisation sur fibre.  Fibre rongée au zinc : rouge violacé.</p>
<p>DURAND et HUGUENIN  <i>D.R.P.</i>, 47549, 28 novembre 1888.  <i>Monit. scient.</i> (1889), 601.</p>	<p>Asp. : Poudre noir bronzé.  H<sup>2</sup>O : Solution violet bleu.  HCl : Solution bleue.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution vert bleu, par dilution, solution bleu violacé.  Alc. caust. : Précipité bleu noir violacé, à peine soluble en bleu violacé dans CHCl<sup>3</sup>.</p>	<p>Propriétés tinctoriales  Teint la laine en bain acide et le coton mordancé au tannin, donne des nuances bleu indigo.  Solidité : Assez solide au foulon et aux acides.</p> <p>Caractérisation sur fibre.  Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup> bouillant.</p>

SAFRANINES N'AYANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE  
OU NE SE TROUVANT PAS DANS LE COMMERCE

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL NOM SCIENTIFIQUE	FORMULE DE CONSTITUTION	MODE DE FORMATION LITTÉRATURE
492	<b>Aposafranine.</b>	$(\text{HCl})\text{NH}=\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$	Action du nitrite et $\text{H}^2\text{SO}^3$ sur la phénosafranine. NIETZKI et OTTO : <i>Ber.</i> (1888), <b>21</b> , 1590. — FISCHER et HEPP : <i>Ber.</i> (1893), <b>26</b> , 1655.
493	<b>Safranol.</b>	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \text{C}^6\text{H}^3 - \text{OH}$	Action des alcalis en excès sur la phénosafranine. NIETZKI et OTTO : <i>Ber.</i> (1888), <b>21</b> , 1590. — JAUBERT : <i>Ber.</i> (1895), <b>28</b> , 270.
494	<b>Diméthylsafraninone.</b>	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \text{C}^6\text{H}^3 - \text{N}(\text{CH}_3)^2$	Action de la nitrosodiméthylaniline sur la métaoxydiphénylamine. BAYER : <i>D. R. P.</i> , 50612, — JAUBERT : <i>Ber.</i> (1895), <b>28</b> , 270.
495	<b>Aposafranone.</b>	$\text{O} = \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$	Action des acides sous pression sur l'aposafranine. JAUBERT : <i>Ber.</i> (1895), <b>28</b> , 270. — FISCHER et HEPP.
496	<b>Safranisol.</b>	$(\text{HCl})\text{NH}=\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OCH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}^2 \end{array} \end{array}$	Oxydation de paraphénylène diamine avec orthoanisidine. R. NIETZKI. — KALLE et C <sup>ie</sup> : <i>D. R. P.</i> , 24229, 27 octobre 1882.
497	<b>Dinitrophénosafranine.</b>	$(\text{HCl})\text{NH}=\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^3 (\text{NO}_2)^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^2 - \text{NH}^2$	Oxydation de dinitrométamidodiphénylamine avec paraphénylène diamine. POIRRIER : <i>D. R. P.</i> , 54137. — JAUBERT : <i>Ber.</i> (1895), <b>28</b> , 270.
498	<b>Amidophénosafranine.</b>	$(\text{HCl})\text{NH}=\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^6\text{H}^3 - \text{NH}^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^2 - \text{NH}^2$	Saponification de l'acétylamidosafrafranine obtenue avec acétylparaphénylènediamine et indamine. RIS : <i>Ber.</i> (1804), 3318.

SAFRANINES N'AYANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE  
OU NE SE TROUVANT PAS DANS LE COMMERCE

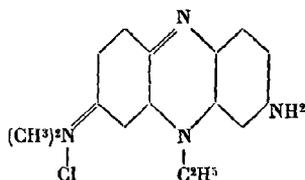
NUMÉROS	NOM COMMERCIAL NOM SCIENTIFIQUE	FORMULE DE CONSTITUTION	MODE DE FORMATION LITTÉRATURE
499	Rosinduline.	$\text{NH} = \text{C}^{\text{10}}\text{H}^{\text{7}} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{5}} \end{array} \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{4}}$	<p>Action du benzène azo <math>\alpha</math> naphtylamine sur l'aniline. Action de l'oxynaphtoquinone imidée avec phényl o. phénylène-diamine. FISCHER et HEPP : <i>Ann.</i> (1890), 233. FISCHER et BÜSCH : <i>Ber.</i> (1891), 1874.</p>
500	Phénylrosinduline.	$\text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{5}} - \text{N} = \text{C}^{\text{10}}\text{H}^{\text{7}} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{5}} \end{array} \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{4}}$	<p>Chauffage de <math>\alpha</math> nitronaphtalène avec aniline et chlorhydrate d'aniline. Accompagne la rosinduline dans ses divers modes de formation. FISCHER et HEPP : <i>Ann.</i> (1890), 233.</p>
501	Rosindone.	$\text{O} = \text{C}^{\text{10}}\text{H}^{\text{7}} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{5}} \end{array} \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{4}}$	<p>Dédoublement de la rosinduline par HCl. FISCHER et HEPP : <i>Ann.</i> (1890), 233.</p>
502	Pipéridine safranine.	Constitution inconnue	<p>Oxydation de la paramidophényl-pipéridine en présence d'aniline. — <i>D.R.P.</i>, 46338.</p>
503	Hydroquinoléine safranine.	Constitution inconnue	<p>Oxydation de la paramidohydroquinoléine avec aniline. BAMBERGER et WULZ : <i>Ber.</i> (1891), 24, 2035.</p>
504	Rouge de naphyle.	$(\text{HCl})\text{NH} = \text{C}^{\text{10}}\text{H}^{\text{7}} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{5}} \end{array} \text{C}^{\text{10}}\text{H}^{\text{7}} - \text{NH}^{\text{2}}$	<p>Chauffage du benzène azo <math>\alpha</math> naphtylamine avec du phénol. O. FISCHER et HEPP : <i>Ber.</i> (1893), 26, 2235.</p>

## COULEURS DÉRIVÉES DES AZINES

## b). — Safranines

TYPE DE PRÉPARATION :

Diméthylphénosafranine (Chlorhydrate)

*Fuchsia*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 477.

**Préparation.** — On prépare ce corps en oxydant une molécule de *diméthylparaphénylène diamine* et deux molécules d'*aniline*. On emploiera les réactifs suivants :

17 gr. *Chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline* ;

26 gr. *Chlorhydrate d'aniline* ;

40 gr. *Bichromate de potassium*.

Le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline sera transformé en *diméthylparaphénylène diamine* en opérant comme pour l'indamine. La solution de chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine sera saturée par le carbonate de chaux, puis filtrée et refroidie ensuite vers 5° avec de la glace. On lui ajoutera alors le *chlorhydrate d'aniline* dissous dans 100 cc. d'eau.

Cette solution aura été préalablement saturée par le carbonate de chaux, puis refroidie vers 5° avec de la glace.

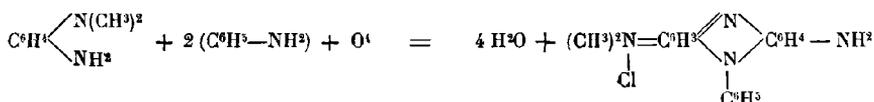
D'autre part, le bichromate sera dissous dans 200 cc. d'eau et la solution également refroidie vers 5° sera ajoutée en remuant dans le mélange des chlorhydrates. Il se produira aussitôt une coloration bleue due probablement à la formation de l'indamine.

Cette couleur bleue peu stable, vire peu à peu au violet rouge sous l'action de l'oxygène de l'air en se transformant en *safranine*. Pour activer cette transformation, on placera le liquide dans une capsule et on le maintiendra à l'ébullition.

*La réaction sera terminée* lorsque la teinte du liquide ne changera plus. On s'en rendra compte en faisant des touches sur du papier filtre et comparant les couleurs obtenues.

L'opération terminée, on laissera refroidir le liquide, puis on précipitera la couleur par le sel. On le recueillera sur filtre, la lavera à l'eau froide, puis finalement la séchera à l'étuve vers 40-50°.

Equation de la réaction :



Caractères. — Voyez Tableaux : N° 477.

### c). — Indulines

**Historique.** — La *Mauvéine*, la plus ancienne matière colorante artificielle, découverte par Perkin en 1856 (1), est aujourd'hui considérée comme une induline.

Le nom d'*Induline* a été donné à une couleur bleue, obtenue par Dale et Caro en 1863 (2), en faisant réagir les gaz nitreux sur l'aniline en excès, puis chauffant à 120°.

Martius et Griess en 1866, en chauffant l'amidoazobenzène (leur jaune d'aniline) avec de l'aniline, obtinrent également une induline : le *bleu d'azodiphényle*. Hofmann et Geyger (3) étudièrent cette couleur et montrèrent les analogies qu'elle présente avec la *Violaniline* de Girard et de Laire (4), corps que l'on retrouvait dans les résidus de la fabrication de la fuchsine.

(1) *Pat. angl.*, n° 1984, 26 août 1856.

(2) *Pat. angl.*, n° 3307 (1863).

(3) *Ber.* (1872), t. V, 528.

(4) *Compt. rend.*, t. LXIII, 964.

Coupler, en 1867 (1) obtint un bleu noir qui porte son nom, en chauffant du nitrobenzène avec de l'aniline du fer et de l'acide chlorhydrique.

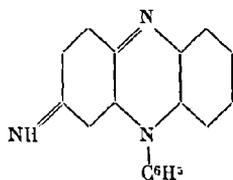
Witt en 1882 (2), étudia l'action de l'amidoazobenzène sur l'aniline et prit un brevet pour la préparation des indulines par l'action de la quinonechlorimide ou de la nitrosodiméthylaniline sur les amines aromatiques.

Le *Bleu de paraphénylène*, la première induline soluble à l'eau, fut découvert par Dahl et C<sup>ie</sup> (3).

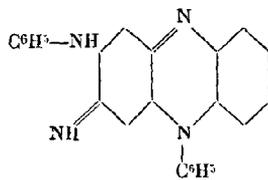
Les premiers travaux théoriques sur la constitution des indulines datent de 1886 et ont été énumérés à l'article *Safranines*.

**Constitution.** — Nous avons vu en étudiant la constitution des safranines que ces couleurs pouvaient être considérées comme des dérivés amidés des indulines. Suivant Jaubert, l'*aposafranine* serait l'induline la plus simple que nous connaissions. Les deux séries de couleurs considérées autrefois comme différentes, sont donc des dérivés d'un seul et même type. Nous avons pensé néanmoins que dans l'état actuel de la question, il serait difficile de changer dans la pratique les noms donnés à toute une série de couleurs sans qu'il se produise des confusions dans l'esprit du lecteur. C'est pourquoi nous préférons réserver le nom d'indulines aux dérivés anilidés, aux tolydes, naphtylamides, etc..., des safranines.

L'*aposafranine* sera donc une *safranine*, son dérivé *anilidé*, une *induline*.



Aposafranine



Anilido aposafranine

Nous n'avons adopté cette classification que comme un moyen terme et n'y attachons qu'une valeur relative.

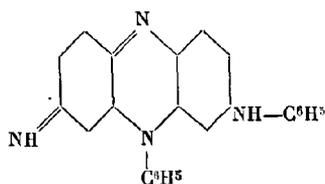
(1) *Brev. franç.* 53854 (1867).

(2) *D.R.P.* 19224, 18 février 1882. *Monit. scient.* (1882), 499.

(3) *D.R.P.*, 39763, 26 juin 1886. *Monit. scient.* (1887), 17.

Il est, du reste, parfois, assez difficile de classer certaines couleurs dans un groupe ou dans l'autre.

La *phénomauvéine*, par exemple, pourra être considérée, soit comme de la *phénosafranine phénylée*, soit comme un *dérivé anilidé de l'aposafranine*.



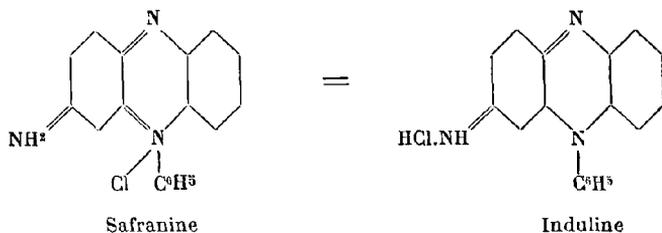
Phénomauvéine

#### MODES DE FORMATION

##### 1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — Action des amines sur les Safranines.

La transformation des safranines en indulines, a été observée pour la première fois par O. Fischer et Hepp (1).

En chauffant l'*Aposafranine* avec de l'aniline, ils obtinrent une nouvelle couleur présentant tous les caractères des indulines. Une conception erronée de la constitution des safranines, qui étaient alors considérées comme des dérivés orthoquinoniques, leur fit envisager la réaction comme un passage d'une classe de combinaisons à une autre.

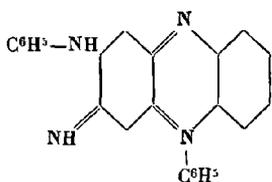


Kehrmann (2) montra que, dans cette réaction, il n'y avait pas de transposition moléculaire, mais simplement fixation d'aniline. Le fait fut

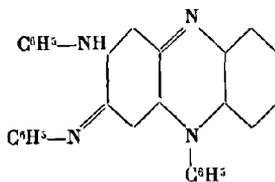
(1) *Lieb. Ann.* t. CCLXXXVI, 187, 247.

(2) *Ber.* (1885), t. XXVIII, 1709.

du reste confirmé peu après par Fischer et Hepp (1). Il se forme de l'*anilidoaposafranine* et de la *phénylanilidoaposafranine*.



Anilidoaposafranine



Phénylamidoaposafranine

### 2<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Oxydation des amines.*

L'oxydation de l'aniline par le bichromate a donné naissance à la *Mauvéine* de Perkin. L'emploi de l'acide arsénique a donné la *Violaniline*.

### 3<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Action des dérivés nitrés sur les amines.*

L'aniline chauffée avec du nitrobenzène, du fer et de l'acide chlorhydrique a donné naissance à une induline, le *Bleu Coupier*. Cette réaction appliquée à la paraphénylène diamine, a donné une induline soluble, le *Bleu de paraphénylène* de Dahl (2). L' $\alpha$  nitronaphtaline chauffée avec de l'aniline en présence de chlorhydrate d'aniline, donne de la *phényltrosinduline* en même temps que ses dérivés anilidés (3). Le nitrophénol donne aussi avec l'aniline une induline noir bleu.

### 4<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Action des amidoazoïques sur les amines.*

C'est cette réaction qui a été la plus fréquemment utilisée pour la préparation des indulines.

L'*amidoazobenzène* chauffé avec de l'aniline en présence de chlorhydrate d'aniline donne, suivant la température et les proportions des corps en présence, toute une série d'indulines dont le mélange constitue les différentes marques commerciales d'*Indulines à l'alcool*.

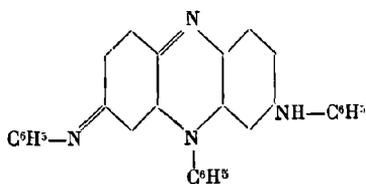
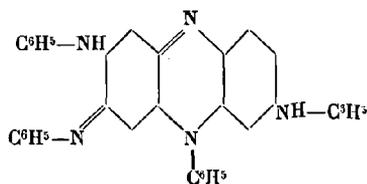
Au début de l'opération et à basse température, il se forme des indulines simples violettes; à haute température, il se fixe de nouvelles molé-

(1) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 2283.

(2) *D. R. P.*, 44,406, janvier 1888.

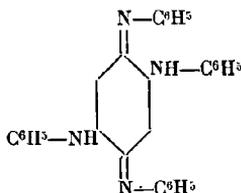
(3) BADISCHE. — *D. R. P.*, 07957, 19 février, 1892, *Monit. scient.* (1893), 43.

cules d'aniline, et la nuance vire au bleu. Suivant Fischer et Hepp (1) les indulines C<sup>30</sup> et C<sup>36</sup>, produits ultimes de la réaction, posséderaient la constitution suivante :

Induline C<sup>30</sup>Induline C<sup>36</sup>

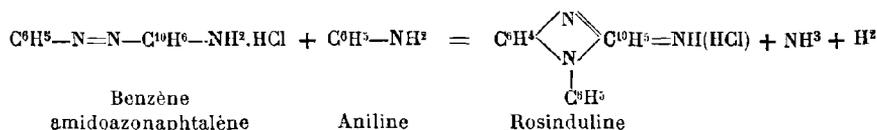
Si dans la fusion indulinique on remplace l'aniline par la *paraphénylène diamine*, on obtient des *Indulines solubles à l'eau* (Bleu de Paraphénylène). On peut également employer la *benzidine*, la *diméthylparaphénylène diamine*, les *naphtylènes diamines*, la *diméthylaniline*, etc.

En même temps que les indulines, il se forme un produit intermédiaire l'*Azophénine* de Witt, que Fischer et Hepp ont identifié avec la *Dianilidoquinone dianile* :



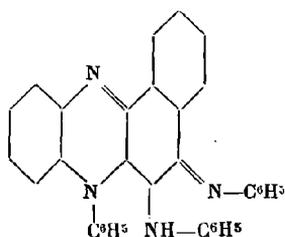
qu'ils ont obtenue en phénylant au moyen de l'aniline, la *diamidoquinone diimide* (2).

*Rosinduline, Phénylrosinduline et Anilidophényl rosinduline.* — Le *Benzèneazoamidonaphtalène* chauffé avec l'aniline en solution alcoolique sous pression, donne la *Rosinduline*

(1) *Ber.* (1895), t. XXIX, 361.(2) *Ann.* (1889), CCLV, 144.

l'hydrogène qui tend à se dégager réduit une molécule d'azoïque en dérivé hydrazoïque.

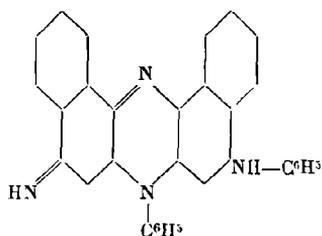
Si l'on augmente la proportion d'aniline, on obtient de la *phénylrosinduline*, puis un produit bleu qui serait l'*anilidophénylrosinduline*



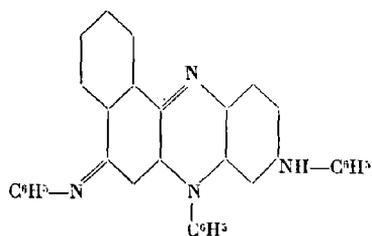
Anilidophénylrosinduline

et comme produits accessoires de l'*anilidonaphtoquinonedianile* et du *tétranilidonaphtalène* (O. Fischer et Hepp) (1).

En remplaçant l'aniline par l' $\alpha$  naphtylamine, on obtient l'*isonaphtylrosinduline* et de l'*anilido isonaphtylrosinduline*. Enfin, si l'on emploie l' $\alpha$  amidoazonaphtalène avec l'aniline, on obtient le *Rouge de naphyle* dont les dérivés anilidés et phénylés sont connus dans le commerce sous le nom de *Violet et Bleu de Naphtyle*.



Violet de naphyle



Bleu de naphyle

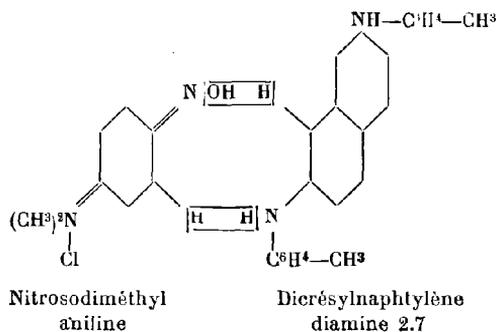
##### 5<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — Action des dérivés nitrosés sur les amines.

L'aniline se condense avec la nitrosoaniline pour engendrer la *phénomauvéine*, il se forme en même temps de la safranine (2).

(1) *Ann.* (1890) CCLVI, 233.

(2) FISCHER et HEPP — *Ber.* (1893), XXVI, 1194.

La *nitrosodiméthylaniline* condensée avec la *diphénylnaphtylène-diamine* 2.6, donne une matière colorante vert bleu, le *Vert azine* (1), avec la *dicrésyle naphtylène diamine* 2.7, on obtient le *Bleu de Bâle* (2).



L'hydrogène qui tend à se dégager réduit une partie de la nitroso diméthylaniline en paraphénylène diamine.

La *nitrosophényl α naphtylamine* chauffée avec du chlorhydrate d'aniline et de l'aniline, donne de la *phénylrosinduline* (3); avec la *nitroso α dinaphtylamine*, on obtient deux *naphtylrosindulines* isomères (4); avec la *nitroso β naphtylamine*, le chlorhydrate d'α naphtylamine et l'aniline, il se forme en même temps que le *Bleu et le Violet de naphyle* déjà cités, de la *Phénylrosinduline* et de l'*Amido-naphtoquinonedianile*.

6<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — *Action des dérivés de la quinoneimide sur les amines.*

La quinone chlorimide, la naphtoquinonediimide, l'azophénine et leurs dérivés, chauffés avec de l'aniline, donnent des couleurs induliniques bleues insolubles (5). Avec la paraphénylène diamine, on obtient des couleurs solubles (6).

**Propriétés.** — Les indulines sont des matières colorantes variant du bleu rouge au bleu verdâtre et au noir.

(1) F. BENDER LEONHARDT et C.<sup>e</sup> *D.R.P.*, 54087, 24 décembre 1896.

(2) DURAND et HUGUENIN. — *D.R.P.*, 40886.

(3) FISCHER et HEPP. — *Ber.* (1888), XXI, 2617.

(4) FISCHER et HEPP. — *Ann.* (1890), CCLVI, 233.

(5) BADISCHE — *D.R.P.* 45370, 6 mai 1893, *Monit. scient.* (1888), 1348.

(6) DAHL. — *D.R.P.* 43083, 17 septembre 1887, *Monit. scient.* (1888), 333.

*Solubilité.* — Un certain nombre de ces couleurs sont insolubles dans l'eau, mais sont facilement solubles dans l'alcool, telles sont les couleurs obtenues dans la cuite de l'amidoazobenzène avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline; d'autres, au contraire, sont solubles à l'eau (Bleu de paraphénylène).

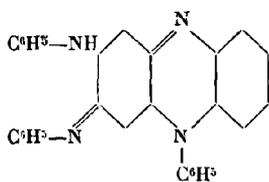
*Sulfonation.* — Les indulines insolubles se laissent en général très facilement sulfoner, et donnent ainsi des couleurs solubles.

Les bases induliniques sont anhydres, les couleurs renfermant des groupes  $\text{NH}^2$  se laissent en général diazoter.

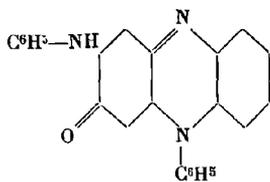
*Action des acides.* — **Indulones.** — L'action des acides sous pression sur les indulines est intéressante en ce sens qu'elle a pour but de mettre en liberté de l'aniline, en outre, l'action hydratante ne s'arrête pas là, le groupe  $\text{NH}$  est également éliminé sous forme d'ammoniaque et remplacé par un oxygène quinonique. On obtient ainsi des corps appelés *indulones* (indones de Fischer et Hepp) : les groupes  $\text{NH}^2$  sont remplacés  $\text{OH}$ .

Exemple :

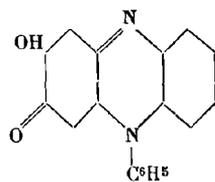
La *phénylanilidoaposafranine* traitée par l'acide chlorhydrique, donne à  $168-170^\circ$  de l'*anilido aposafranone* (anilido benzo indulone); une action plus prolongée de  $\text{HCl}$  sur ce corps, donne de l'*oxyaposafranine* (oxybenzindulone).



Anilidophénylaposafranine



Anilidoaposafranone



Oxyaposafranone

*Action de l'aniline sur les indulones.* — En chauffant les indulones ainsi obtenues avec de l'aniline, les réactions inverses se produisent et on obtient à nouveau les dérivés anilidés précédents.

Les indulines sulfonées dans l'amine soudée au noyau indulinique, traitées par l'eau à  $200^\circ$ , se transforment en indulones et amines sulfonées.

*Action des Réducteurs.* — Les réducteurs transforment les indulines en leucodérivés incolores, régénérant très facilement les couleurs par oxydation à l'air; leur constitution n'a pas été élucidée.

**Propriétés tinctoriales.** — *Les indulines insolubles* dans l'eau, sont employées pour la fabrication des vernis fins à l'alcool. La *Rosolane* est employée en solution alcoolique ou acétique, pour la teinture de la soie en violet et en blanc, les nuances obtenues résistent au foulon et sont d'une solidité moyenne à la lumière.

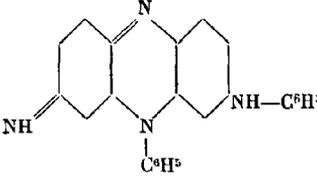
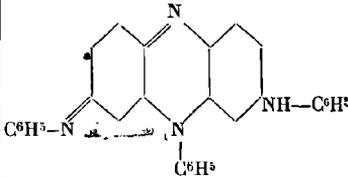
*Les indulines à l'alcool* donnent par sulfonation des couleurs teignant les fibres animales, mais possédant peu d'affinité pour le coton; les nuances obtenues sont assez solides à la lumière, mais les teintures sur laine sont rarement unies.

Les indulines non sulfonées, directement solubles, telles que le *Bleu de paraphénylène*, l'*Indazine*, le *Vert azine*, le *Bleu de Bâle*, conviennent très bien pour la teinture du coton mordancé au tannin, et à l'impression de cette fibre; elles donnent des nuances très solides aux alcalis et d'une bonne résistance à la lumière, elles ne présentent pas d'intérêt sur laine et sur soie.

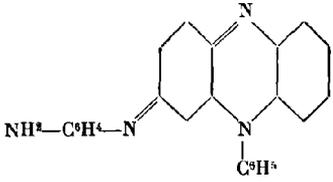
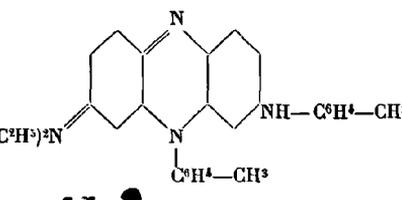
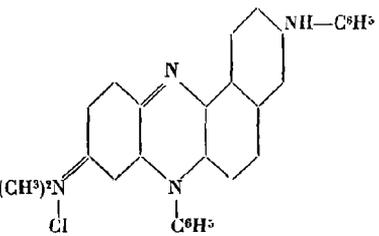
*Emploi en impression.* — On emploie quelquefois en impression les indulines insolubles, en dissolution dans l'*acétine*, l'*acide lévulique*, l'*acide éthyltartrique*, etc., en présence de tannin. On obtient ainsi des couleurs très solides à la lumière, aux acides et au foulon.

Les indulines s'emploient également quelquefois associées aux rongeurs, à la poudre de zinc ou à l'étain, pour faire des enlevages couleur sur des fonds teints avec des couleurs réductibles.

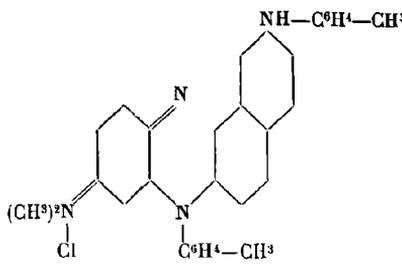
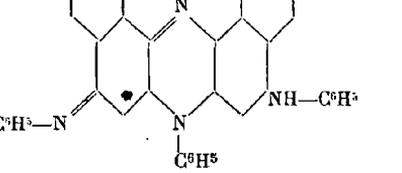
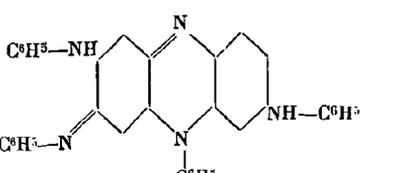
Certaines couleurs, qui prennent naissance par ébullition prolongée des sels des dérivés paranitrosés des amines secondaires ou tertiaires, et appartiennent vraisemblablement à la classe des indulines, possèdent la curieuse propriété de teindre le coton non mordancé en bain acide, tels sont les *Gris directs* de Poirrier qui donnent des gris très solides à la lessive et à la lumière, ils sont très souvent employés pour la teinture des fonds, dans l'impression de la cotonnade.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
505	a <i>Anilido benzo induline.</i> <i>Phénylphénosafranine.</i> b <b>Pseudomauvéine.</b> Phénomauvéine. Rosolane (Meister).  a <i>Anilido benzotoluinduline.</i> <i>Phényltoluphénosafranine</i>	Oxydation d'un sel d'aniline par le bichromate. Action de la nitrosoaniline sur la diphenyl métaphénylenediamine.	 $C^{24} H^{18} N^4$ $C^{27} H^{25} N^4. Cl$
506	b <b>Mauvéine.</b> Rosolane. Violet Perkin. Violet au chromate. Indisine. Anileïne. Violine. Violet d'aniline. Phénamine. Tyraline. Lydine.	Oxydation d'un sel d'aniline mélangé de toluidine. La Mauvéine est un mélange de phénomauvéine, de son homologue supérieur et de leurs dérivés anilidés.	
507	a <i>Anilido phénylinduline.</i> <i>Diphénylbenzosafranine.</i> b <b>Induline 3B à l'alcool</b> Induline B. Bleu CB.	Cuite de l'amidoazobenzène avec aniline et chlorhydrate d'aniline à 125°-130°.	 $C^{30} H^{22} N^4$
508	b <b>Bleu solide 3 R.</b>	Sulfonation de l'induline C <sup>18</sup> .	
509	b <b>Bleu d'acétine.</b> Bleu pour impression. Bleu indogène.	Induline solubilisée par l'acétine (produit pour impression).	
510	a <i>Dérivé sulfonique de l'induline C<sup>21</sup>.</i> b <b>Induline B soluble.</b>	Sulfonation de l'induline C <sup>21</sup> plus ou moins pure.	Constitution inconnue
511	b <b>Induline R extra.</b> (Kalle).	Sulfonation de l'induline C <sup>24</sup> H <sup>18</sup> N <sup>4</sup> .	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>W.-H. PERKIN <i>Eng. pat.</i> 1984, 26 août 1856</p> <p>A. SCHLUMBERGER <i>Ding. pol. Jour.</i> (1862), 206.</p> <p>LAUTH et DEPOUILLY <i>Brev. franç.</i> 44930, 19 janvier 1860.</p> <p>DALE et CARO <i>Eng. pat.</i> 1307, 26 mai 1860</p> <p>WILLM <i>Bull. soc. chim. Paris</i>, (1860), 204.</p> <p>O. FISCHER et HEPP <i>Der.</i> (1887), 2471. <i>Ber.</i> (1888), 2614. <i>Ber.</i> (1893), 1194.</p> <p>WITT et THOMAS <i>Bull. Mulhouse</i> (1883), 112.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte violet rouge ou poudre brun violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>Alc.</b> : Solution violet rouge. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution vert olive, par dilution, solution verte puis précipité rouge violacé. <b>Alc. caust.</b> : Précipité violet bleu. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Extrait la couleur de sa solution acétique.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la soie en violet rouge. S'emploie pour nuancer les teintures en blanc <b>Solidité</b> : Bonne solidité au foulon et au soufre. Solidité moyenne à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'alcool ou C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>CARO, DALE et C<sup>o</sup> <i>Engl. pat.</i> 3307 (1863).</p> <p>HOFMANN et GEYGER <i>Ber.</i> (1872), 472.</p> <p>DECHEND et WICHELHAUS <i>Ber.</i> (1875), 1609.</p> <p>WITT et THOMAS <i>Ber.</i> (1883), 16, 1102. <i>Ber.</i> (1884), 17, 74.</p> <p>SCHRAUBE BADISCHE <i>D. R. P.</i>, 37064, 26 février 1886.</p> <p>O. FISCHER et HEPP <i>Ber.</i> (1890), 23, 838. <i>Ber.</i> (1895), 29, 361.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir bleu violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Insoluble. <b>Alc.</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Solution bleu noir. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution violette. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Le bleu d'acétine s'emploie en impression sur coton, donne avec le fannin des bleus indigo très solides à la lumière, aux acides et au foulon. Les indulines insolubles sont employées dans la fabrication des vernis à l'alcool.</p>
<p>COUPIER <i>Brev. franç.</i>, 77834 (1867)</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir bleu violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Solution violet bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution violette. <b>Alc. caust.</b> : Précipité violet sale.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la laine et la soie en gris bleu violacé, employé pour les nuances modes. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière aux alcalis et aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre non décolorée par la poudre de zinc, démontée par Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
512	a Chlorhydrate d'amidophénylinduline. b <b>Bleu de paraphénylène R.</b> Bleu nouveau solide pour coton.	Fusion d'un mélange de paraphénylène-diamine et de chlorhydrate d'amidoazobenzène.	 $C^{22} H^{18} N^4 HCl$
513	a Chlorhydrate de l'orthotoluide de la diéthylphénolusafarine. b <b>Bleu métaphénylène 2 B.</b>	Action de la nitrosodiéthylaniline sur la diorthotolylmétaphénylène diamine.	 $C^{28} H^{31} N^4. HCl$
514	b <b>Bleu métaphénylène R.</b>	Obtenu avec la nitrosodiméthylaniline.	$C^{20} H^{23} N^4. HCl$
515 516	a Chlorhydrate d'anilidonaphtodiméthylbenzoinduline. b <b>Vert azine.</b> b <b>Vert azine S.</b>	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la diphténylnaphtylédiamine 26. Dérivé sulfonique pour laine.	 $C^{30} H^{25} N^4. Cl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINGTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p style="text-align: center;"><b>DAHL</b> <i>D.R.P.</i> 36899, 11 mars 1886 <i>Monit. scient.</i> (1886), 856.</p> <p style="text-align: center;"><b>MEISTER L. et BRÜNING</b> <i>D.R.P.</i>, 50534, 10 mai 1889 <i>Monit. scient.</i> (1889), 1480.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleue, par dilution rien. <b>Alc. caust.</b> : Précipité violacé.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Teint le coton mordancé au tannin en bleu marine; les nuances gagnent en solidité par le bichromate.</p> <p><b>Solidité</b> : Bonne solidité au foulon et aux acides, solidité assez bonne à la lumière.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre lâche à C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p style="text-align: center;"><b>L. CASSELLA</b> <i>D.R.P.</i>, 59063, 8 avr. 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891) 1222.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre violet noir reflets bronzés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleue. <b>HCl</b> : Solution bleu verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu verdâtre, par dilution bleue. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu violacé.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales</b></p> <p>Propriétés analogues au bleu de paraphénylène; même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p style="text-align: center;"><b>F. BENDER, LEONHARDT</b> <i>D.R.P.</i>, 54087, 24 décembre 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 756.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre noir verdâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution vert bleu sale. <b>HCl</b> : Précipité bleu verdâtre. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brun verdâtre, par dilution vert olive, puis précipité bleu verdâtre. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu noir peu soluble dans C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>Cl<sup>2</sup> en jaune verdâtre.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Propriétés tinctoriales.</b></p> <p>Employé dans l'impression du coton avec le tannin, donne des verts bleuâtres.</p> <p><b>Solidité</b> : Bonne solidité au savonnage, assez solide à la lumière.</p> <p style="text-align: center;"><b>Caractérisation sur fibre</b></p> <p>Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>H<sup>2</sup> bouillant.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
517	a <i>Paratoluide de la diméthyltolunaphthinduline.</i> b <b>Bleu de Bâle R.</b>	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la dicrésyle naphthylènediamine 2. 7.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{32} H^{29} N^4 Cl</math></p>
518	b <b>Bleu de Bâle 2 B.</b>	Obtenu avec nitroso diéthyylaniline.	
519	b <b>Bleu de Bâle S.</b>	Dérivé sulfonique.	
520	a <i>Phénylanilido naphthinduline sulfonée.</i> b <b>Bleu foulon (Kalle).</b> Bleu de naphthyle sulfoné.	Accompagne le violet de naphthyle dans sa préparation. Sulfonation.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{33} H^{23} N^4 + SO^3H</math></p>
521	a <i>Dianilido phényl benzoinduline sulfonée.</i> b <b>Bleu solide Coupier.</b> Bleu noir solide 2 B. Induline 6 B. Nigrosine à l'eau. Bleu solide 6 G.	Chauffage de l'aniline avec du nitrobenzène, HCl et du fer à 180°. Cuite d'induline à haute température, puis sulfonation.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{36} H^{27} N^2 + SO^3H</math></p>
522	b <b>Noir N. Nigrosine W.</b>	Produits non sulfonés pour vernis.	
523	b <b>Noir CN.</b>	Obtenu avec le nitro-phénol.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>DURAND et HUGUENIN <i>D.R.P.</i>, 58363, 3 décembre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 779.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bleu cuivré. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu noir violacé. <b>HCl</b> : Précipité bleu marine. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brune, par dilution verte, puis précipité bleu. <b>Alc. caust.</b> : Précipité bleu noir, soluble dans CHCl<sup>3</sup> en rouge violacé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé dans l'impression et la teinture du coton, donne un bleu marine. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>O. FISCHER et HEPP <i>Ber.</i> (1893), 26, 1655.</p> <p>KALLE et C<sup>ie</sup> <i>D.R.P.</i> 62179, 25 mars 1891 <i>Monit. scient.</i> (1892), 41.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre bronzée. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Précipité bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution vert bleu, par dilution, précipité bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution noir bleu. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne sur laine un bleu violacé, avec Cr<sup>2</sup>F<sup>6</sup> les nuances sont moins rouges. <b>Solidité</b> : Les nuances chromées résistent bien au foulon et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Cendres : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fibre non décolorée par la poudre de zinc. Lâche bleu violacé à C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> bouillant.</p>
<p>COUPIER <i>Brev. franç.</i>, 77854 (1867)</p> <p>WITT et THOMAS <i>D.R.P.</i>, 17340, 20 avr. 1881</p> <p>O. FISCHER et HEPP <i>Ber.</i> (1893), 29, 361.</p>	<p><b>Asp.</b> : Morceaux concassés noirs. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution gris bleu. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution bleu indigo, par dilution, précipité gris bleu. <b>Alc. caust.</b> : Solution bleu violacé. <b>CHCl<sup>3</sup></b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Employé pour la teinture de la soie et de la laine, unit mal sur cette fibre. Donne des nuances marine à gris bleu. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière, aux alcalis et acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre non décolorée par poudre de zinc. Lâche à Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> bouillant.</p>

NUMÉROS	<i>a</i> NOM SCIENTIFIQUE <i>b</i> NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
524	<b>b Nigrisine.</b> Gris directs J et B en poudre. Gris directs R. 4 R. en pâte. Gris d'Alsace. Gris nouveau Gris de Malte. Gris méthylène nouveau.	Ebullition prolongée du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline en solution aqueuse ou alcoolique.	Constitution inconnue
525	<b>b Cinéréine.</b>	Chauffage à 160° de l'azoxyvaniline avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline.	Constitution inconnue

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>E. EHMANN S. A. MAT. COL. ST-DENIS <i>D. R. P.</i>, 19446, 2 fév. 1889. <i>Monit. scient.</i> (1889), 928.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre grise ou pâte noir violacé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution noir violacé. <b>HCl</b> : Précipité gris violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution gris verdâtre, par dilution, précipité violet noir. <b>Alc. caust.</b> : Précipité gris insoluble dans CHCl<sub>3</sub>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Les diverses marques teignent en gris le coton non mordancé, en bain acide. Sur mordant au tannin, les nuances sont plus solides. <b>Solidité</b> : Résistent à un savonnage faible, solidité moyenne à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre lâche à l'alcool bouillant, non décolorée par poudre de zinc.</p>
<p>S. A. MAT. COL. ST-DENIS <i>D. P. A.</i>, 5196, 5 fév. 1890 <i>Monit. scient.</i> (1890), 1088.</p>	<p><b>Asp</b> : Poudre grise. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution gris bleu violacé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution indigo, par dilution, précipité bleu violacé. <b>Alc. caust</b> : Précipité bleu violacé insoluble</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Donne des nuances plus violacées que les nigrisines. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>

## INDULINES N'AYANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE OU D'UN EMPLOI RESTREINT

NUMÉROS	NOM COMMERCIAL ET NOM SCIENTIFIQUE	FORMULE	MODES DE FORMATION LITTÉRATURE
526	Violaniline.	$C^{18}H^{15}N^3$ (?)	Résidu de la fabrication de la fuchsine. GIRARD et DE LAIRE : <i>Compt. rend.</i> , <b>63</b> , 964.
527	Bleu d'azodiphényle.	$C^{18}H^{13}N^3$ (?)	Action de l'amidoazobenzène sur le chlorhydrate d'aniline en solution alcoolique à 160°. HOFMANN et GEYGER : <i>Ber.</i> (1872), 526.
528	Anilidoaposafranine.	$  \begin{array}{c}  C^6H^5-NH \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^6H^5 \\  \diagup \quad \diagdown \\  NH \\  \diagdown \quad \diagup \\  N \\  \diagup \quad \diagdown \\  N \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^6H^5  \end{array}  $	Action de l'aniline sur l'aposafranine. FISCHER et HEPPE : <i>Ann.</i> <b>286</b> , 187. <i>Ber.</i> (1895), 2283. — KEHRMANN : <i>Ber.</i> (1895), 1709.
529	Phénylanilidoaposafranine.	$  \begin{array}{c}  C^6H^5-NH \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^6H^5 \\  \diagup \quad \diagdown \\  C^6H^5-N \\  \diagdown \quad \diagup \\  N \\  \diagup \quad \diagdown \\  N \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^6H^5  \end{array}  $	Action de l'aniline sur l'aposafranine. FISCHER et HEPPE : <i>Ann.</i> <b>286</b> , 187. <i>Ber.</i> (1895), 2283. — KEHRMANN : <i>Ber.</i> (1895), 1709.
530	Bleu de naphazine.	$  \begin{array}{c}  SO^3H-C^{10}H^6-N=C^6H^5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  N \\  \diagup \quad \diagdown \\  N \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^6H^5-N(CH^3)^2 \\    \\  C^{10}H^6-SO^3H  \end{array}  $	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la $\beta$ dinaphylmétaphénylène diamine. DAHL : <i>D.P.A.</i> , 5372, 30 novembre 1893.
531	Bleu neutre.	$  \begin{array}{c}  Cl(CH^3)^2N=C^6H^5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  N \\  \diagup \quad \diagdown \\  N \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^{10}H^6 \\    \\  C^6H^5  \end{array}  $	Action de la nitrosodiméthylaniline sur la phényl $\beta$ naphtylamine. WITT : <i>D.R.P.</i> , 19224, 18 février 1882.
532	Anilidoisonaphtylrosinduline.	$  \begin{array}{c}  C^6H^5-N=C^{10}H^5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  N \\  \diagup \quad \diagdown \\  N \\  \diagdown \quad \diagup \\  C^{10}H^5-NH-C^6H^5 \\    \\  C^6H^5  \end{array}  $	Action du benzène azo $\alpha$ naphtylamine sur l'aniline. FISCHER et HEPPE : <i>Ann.</i> (1890), 233.
533	Bleu de toluylène B. (Oehler).	Constitution inconnue	Chauffage de l'induline C <sup>8</sup> avec de la paraphénylène diamine ou paratoluylène diamine. K. OEHLE : <i>D.R.P.</i> , 53357, 30 juillet 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 545.

## INDULINES N'AYANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE OU D'UN EMPLOI RESTREINT

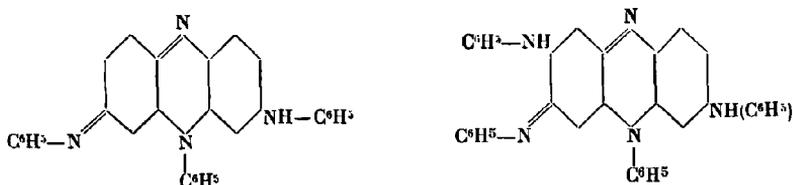
NUMÉROS	NOM COMMERCIAL ET NOM SCIENTIFIQUE	FORMULE	MODES DE FORMATION LITTÉRATURE
534	Bleu para	Constitution inconnue	Chauffage du bleu à l'alcool avec la paraphénylène diamine. NOETZEL : <i>D. R. P.</i> 57559, 27 septembre 1893.
535	Rubramine.	Constitution inconnue	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'orthotoluidine. NOETZEL : <i>D. R. P.</i> , 55532, 25 juin 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 212.
536	Nigramine.	Constitution inconnue	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'azophénine. NOETZEL : <i>D. R. P.</i> , 55229, 25 juin 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 212.
537	Indamine 6 R.	Constitution inconnue	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'aniline. NOETZEL : <i>D. R. P.</i> , 58345, 2 octobre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 332.
538	Indamine 3 R.	Constitution inconnue	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'ortho ou la paratoluidine. NOETZEL : <i>D. R. P.</i> 58345, 2 octobre 1890.— <i>Monit. scient.</i> (1891), 332.
539	Mauvindon.	$\text{O}=\text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}^6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5$	Action du nitrosophénol sur la diphenylmétaphénylènediamine. FISCHER et HEPP : <i>Ber.</i> (1893) 1194.
540	Violet de naphyle. Anilidonaphinduline.	$\text{NH}=\text{C}^{10}\text{H}_7 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\   \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \text{C}^{10}\text{H}_7-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5$	Fusion du benzèneamidoazonaphthalène avec de l' $\alpha$ naphtylamine. — Chauffage de l' $\alpha$ nitroso $\beta$ naphtylamine avec le chlorhydrate d' $\alpha$ naphtylamine. O. FISCHER et HEPP : <i>Ber.</i> 1893, 1635, — KALLE et C <sup>ie</sup> : <i>D. R. P.</i> , 62179, 25 mars 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 41.
541	Bleu Urania.	Constitution inconnue	Oxydation d'un mélange de $\beta$ dinaphylmétaphénylène dianine disulfonée et de paramidodiméthylaniline thiosulfonique. DAHL : <i>D. P. A.</i> 7460, 10 avril 1896.

## COULEURS DÉRIVÉES DES AZINES

## e). — Indulines

TYPE DE PRÉPARATION :

## Monoanilido et dianilido phénylbenzoinduline

*Indulines 3 B et 6 B à l'alcool*Littérature : *Voyez Tableaux : N<sup>os</sup> 507 et 521.*

**Préparation.** — Le mélange des Indulines 3 B et 6 B sera préparé en chauffant un mélange d'amidoazobenzène, de chlorhydrate d'aniline et d'aniline jusqu'à ébullition de ce dernier corps.

On emploiera les réactifs suivants :

20 gr. Amidoazobenzène  
6 gr. 5 Chlorhydrate d'aniline  
6 gr. Aniline.

Le mélange des réactifs sera introduit dans un petit pot en faïence de 200 cc. environ, chauffé au bain d'huile.

On élèvera peu à peu la température jusqu'au point d'ébullition de l'aniline : le mélange devient violet rouge et l'excès d'aniline s'élimine peu à peu.

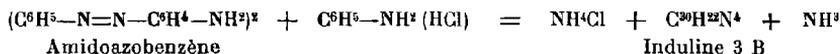
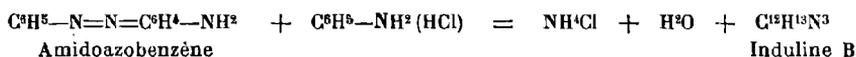
On maintient la température entre 190 et 200°. A mesure que le chauffage se prolonge, la couleur du mélange vire graduellement du violet rouge au bleu.

Au début du chauffage, il se forme de l'*Induline B*  $C^{12}H^{13}N^3$ , qui se transforme peu à peu, en élevant la température jusque vers  $130^\circ$  en présence de l'excès d'amidoazobenzène, en *Induline 3 B*  $C^{30}H^{22}N^4$ . Celle-ci donne vers  $170^\circ$  un dérivé phénylique qui est l'*Induline 6 B*  $C^{36}H^{27}N^5$ .

La réaction sera terminée, quand la couleur du mélange ne changera plus. On aura alors l'induline 6 B commerciale.

Ce composé renferme, en diverses proportions, les diverses marques d'indulines ainsi que de petites quantités de paraphénylène diamine et de diphénylamine. On laisse refroidir la masse fondue, on la pulvérise finement, puis on l'épuise à l'eau bouillante qui élimine tous les produits solubles. Finalement on essore le produit à la trompe, on le sèche sur une brique en plâtre, puis à l'étuve vers  $50-60^\circ$ .

#### Equation de la réaction :



Caractères. — Voyez Tableaux : N<sup>os</sup> 507 et 521.

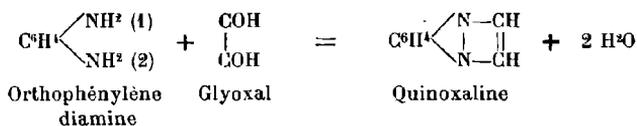
#### d). — Quinoxalines

**Définition.** — Le nom de *quinoxalines* a été donné par Hinsberg (1) aux bases obtenues en faisant réagir le *glyoxal*, les  $\alpha$  *dicétones*, les *acides  $\alpha$  cétoniques* ou les *acides carboxyliques  $\alpha$  halogènes*, sur les *orthodiamines* aromatiques. La priorité de la découverte de ces corps a été réclamée par G. Korner (2).

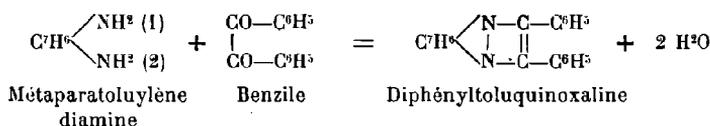
(1) *Ann.* t. CCXXXVII, 327.

(2) *Acc. dei Lincei.* Trans. VIII, 219-222.

**Procédés de formation.** — La quinoxaline la plus simple s'obtient facilement en faisant réagir le *glyoxal* sur l'*orthophénylènediamine*. C'est une base incolore, fusible à 27°, bouillant à 220°, à odeur forte.



En employant les  $\alpha$  *dicétones*, on obtient des quinoxalines substituées. Exemple : La *diphényltoluquinoxaline* s'obtient en faisant réagir le *benzile* sur la *métaparatoluylènediamine*.

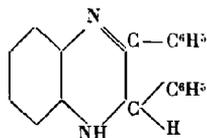


Ces bases substituées possèdent à l'état de sels une coloration jaune orangé, les sels sont facilement dissociés par l'eau.

**Hydroquinoxalines.** — O. Fischer (1), en faisant réagir les *orthodiamines* sur les  $\alpha$  *cétones alcoylées*, a obtenu une nouvelle série de matières colorantes présentant en solution dans la benzine ou l'éther, une fluorescence intense jaune ou brun vert caractéristique.

Cette nouvelle classe de couleurs serait celle des *hydroquinoxalines*.

En chauffant en vase clos de la *benzoïne* avec de l'*orthophénylène diamine*, on obtient la *déhydrodiphénylquinoxaline* qui possède probablement la constitution suivante :



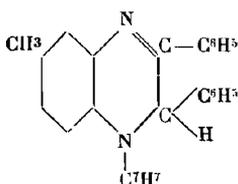
Déhydrodiphénylquinoxaline

Ces composés ne renferment pas d'oxygène, et les oxydants les transforment en *quinoxalines*.

(1) *Ber.* (1891), XXIV, 719.

**Hydroquinoxalines substituées dans l'azote.** — 1<sup>er</sup> *Procédé de formation.* — En remplaçant dans la réaction qui leur donne naissance, les orthodiamines par leurs dérivés monosubstitués, on obtient des *hydroquinoxalines* substituées à l'azote.

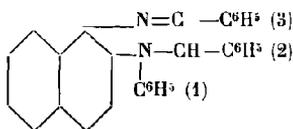
L'*orthoamidoditolylamine*, par exemple, donne avec la *benzoïne* la *diphényltolylhydrotoluquinoxaline*.



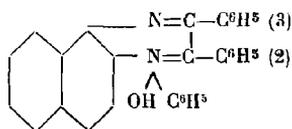
Diphényltolylhydrotoluquinoxaline

Les *hydroquinoxalines* substituées à l'azote ainsi obtenues, oxydées ne régénèrent plus les *quinoxalines*, mais donnent des bases azoniums identiques à celles que Witt appelle *stilbazines*, et qu'il a obtenues par l'action des orthodicétones sur les ortho diamines substituées dans l'amide (1).

C'est ainsi que O. Fischer et Buch (2), en oxydant par  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  la *triphénylétho  $\alpha$   $\beta$  hydronaphtoquinoxaline* résultant de l'action de la *benzoïne* sur la  $\beta$  *phénylorthonaphtylènediamine*, a obtenu une base azonium identique à celles de Witt.



1.2.3 Triphénylétho  $\alpha$   $\beta$  hydronaphtoquinoxaline



Base azonium

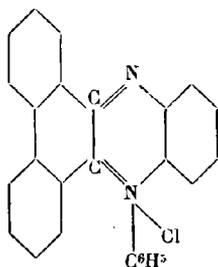
2<sup>o</sup> *Procédé de formation.* — Ces bases se forment également en chauffant la *benzoïne* en vase ouvert avec les *orthodiamines* substituées dans l'amide en présence de chlorure de zinc ; ce dernier corps exerce une influence spéciale sur le phénomène de condensation en ce sens

(1) *Ber.* (1887), XX, 1183. *Ber.* (1891), XXIV, 1511.

(2) *Ber.* (1891), XXIV, 1870-2679.

qu'il détermine l'oxydation du dérivé hydrogéné. Ceci explique le fait que les dérivés  $\alpha$  halogénés des cétones, la *bromacétophénone*, par exemple, ne donnent pas d'hydroquinoxalines par condensation avec les orthodiamines.

**Flavinduline.** — La seule matière colorante commerciale appartenant à cette classe de couleurs est la FLAVINDULINE (1), obtenue en condensant la Phénanthrènequinone avec l'orthoamidodiphénylamine, elle répond probablement à la constitution suivante :



Flavinduline

**Propriétés.** — Poudre rouge orangé, soluble dans l'eau en orangé, PAR HCl : rien ; par les ALCALIS CAUSTIQUES : précipité jaune sale soluble dans l'éther en jaune ; PAR H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge violacé, par dilution solution jaune.

**Propriétés tinctoriales et solidité.** — Employée dans la teinture et l'impression du coton associée aux couleurs au tannin.

Solidité moyenne à la lumière, bonne aux alcalis et aux acides.

**Caractérisation sur fibre.** — Fibre lâche jaune orangé à l'acide acétique bouillant, couleur extraite par le chloroforme.

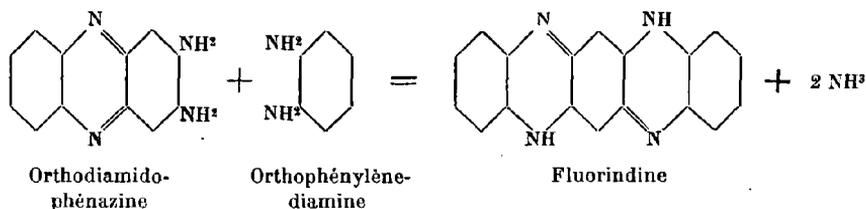
1) BADISCHE. — *Brev. franç.*, 222863, 2<sup>me</sup> certificat d'add<sup>e</sup> (1893).  
D. R. P., 79570, 8 août 1893.

## e). — Fluorindines

**Définition.** — Ce nom a été donné par Caro à des matières colorantes fluorescentes, produits accessoires de la fabrication des indulines, qui ont été obtenues dans diverses réactions, principalement en chauffant l'*azophénine* ainsi que certaines indulines, seules ou en présence d'acide sulfurique, dans ce cas, il se forme des dérivés sulfoniques, Witt (1).

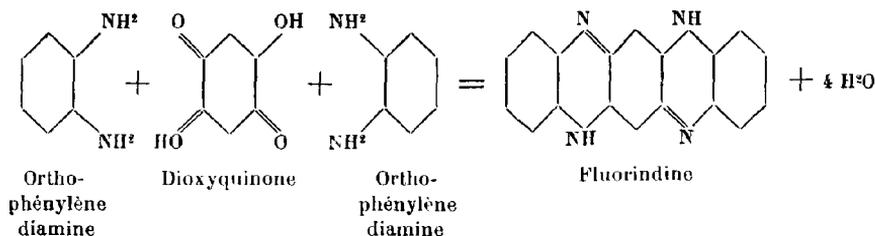
**Procédés de formation et Constitution.** — Caro (2) a obtenu la *fluorindine* la plus simple, en chauffant le *chlorhydrate d'orthodiamidophénazine* avec l'*orthophénylène diamine*.

O. Fischer et Hepp (3) expriment la réaction de la manière suivante :



Cette formule de constitution a été confirmée par plusieurs autres modes de formation synthétiques.

La *dioxyquinone* se condense avec 2 mol d'*orthophénylènediamine* et donne la *fluorindine* de Caro (Kehrmann) (4),



(1) WITT — *Ber.* (1887), XX, 1538.

(2) CARO. — *Fehling's Handwörterbuch*. Art. *Induline*.

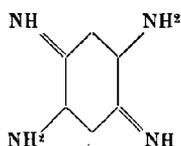
(3) O. FISCHER et HEPP. — *Ber.* (1890), XXIII, 2787.

(4) KEHRMANN. — *Ber.* (1894), XXVII, 3338.

En n'employant qu'une seule molécule d'orthodiamine, on obtient des produits de condensation intermédiaires, que l'on peut condenser à nouveau avec d'autres orthodiamines, ce qui rend possible la préparation de fluorindines mono ou dialcoylées.

**Chlorophénylfluorindine et Méthylphénylfluorindine.** — En chauffant le produit de condensation de la *chlorodioxyquinone* et de la *phénylorthophénylènediamine* avec 3 molécules de *chlorhydrate d'orthophénylènediamine* et dix fois son poids d'acide benzoïque, Kehrman et Fühner (1) ont obtenu une *chlorophénylfluorindine*, avec la *dioxytoluquinone* on a obtenu une *méthylphénylfluorindine*.

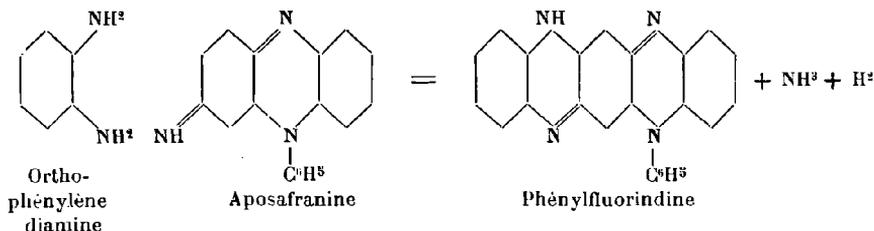
Ces modes de synthèse sont conformes aux conceptions de Fischer et Hepp sur la constitution des fluorindines qui deviennent ainsi des dérivés de la *diamidoparaquinone diimide* :



et présentent les plus grandes analogies avec les dérivés de la *triphéné-dioxazine* préparés par O. Fischer et Jonas et étudiés à l'article : *Oxazines*.

**Formation de la phénylfluorindine, d'après Kehrman et Burgin.**

— Un mode de formation intéressant de la *phénylfluorindine* est celui indiqué par Kehrman et Burgin (2), par condensation du produit d'oxydation de l'*ortho amidodiphénylamine* avec le *chlorhydrate d'orthophénylène diamine* ; le même corps s'obtient avec l'*oxyindulone* et le chlorhydrate d'*orthophénylènediamine* et est identique à la *phénylfluorindine* préparée par Fischer et Hepp, en chauffant l'*aposafranine* avec de l'*ortho phénylène diamine*.



(1) *Ber.* (1895), XXVIII, 1543.

(2) *Ber.* (1896), XXIX, 1246.

Les fluorindines ont encore été préparées en fondant l'*anilido induline* avec de la *phénylorthophénylènediamine*, par l'action de la chaleur sur la *phénylinduline*, par oxydation de ce corps ou de l'*azophénine* par l'oxyde jaune de mercure en solution dans le nitrobenzène, etc.

**Propriétés.** — Les fluorindines sont des matières colorantes très peu solubles dans l'eau, variant du bleu violacé au bleu verdâtre, leurs solutions alcooliques présentent une magnifique fluorescence rouge cinabre, les bases sont très stables à la chaleur et sublimables, les sels facilement dissociables.

Ces produits n'ont jusqu'à présent reçu aucune application industrielle.

VIII<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES  
DÉRIVÉES DE L'INDIGOTINE

---

**Historique.** — Les premiers travaux relatifs à la formule de l'*Indigotine* ou *Indigo bleu*, le principe colorant le plus important que renferme l'indigo naturel, furent publiés par Schunck (1) qui montra que cette substance résultait d'une hydratation, sous l'action d'un ferment ou des acides, d'un glucoside compliqué, l'*Indican*.

Sommaruga (2) fixa exactement cette formule par la détermination de la densité de vapeur de l'Indigotine. Plus tard (1841) Laurent (3) et à la même époque Erdmann (4) obtinrent l'*Isatine* par oxydation ménagée de l'Indigotine et les acides *amidobenzoïques* par une oxydation plus profonde.

En 1865, Bæyer et ses élèves publièrent leurs premiers travaux sur le groupe indigotique qui devaient aboutir aux remarquables synthèses qu'ils réalisèrent après quinze ans de patientes recherches.

En 1865-66 le *dioxindol* et l'*oxindol* furent préparés par Bæyer et Knopp (5).

Bæyer et Emmerling obtinrent synthétiquement l'*Indol* en 1869 (6) par fusion de l'acide nitrocinnamique avec de la potasse et de la limaille de fer, et transformèrent, l'année suivante, l'*Isatine* en *Indigotine* (7) par l'action du trichlorure de phosphore et du chlorure d'acétyle.

(1) PHIL. MAGAZ. — t. X, p. 73; t. XV, p. 29; t. CXVII, p. 283.

(2) SOMMARUGA. — *Ann.* (1879), t. CLXXXV, 365.

(3) LAURENT. — *Ann. chim. et phys.* (3), t. III, 371 et 462.

(4) ERDMANN. — *J. prak. Chem.* (1840), t. XIX, 321 (1841), t. XXII, 250.  
(1841), t. XXIV, 11.

(5) BÆYER et KNOPP. — *Ann.*, t. CXXXX, 1.

(6) BÆYER et EMMERLING. — *Ber.* (1869), t. II, 679.

(7) BÆYER et EMMERLING. — *Ber.* (1870), t. III, 514.

Diverses synthèses de l'indigotine ne présentant qu'un intérêt purement théorique furent alors réalisées.

Citons celle d'Engler et d'Emmerling (1) par l'*O. nitroacétophénone* la chaux iodée et la poudre de zinc, celle de Nencki (1875) en traitant l'*Indol* par l'*Ozone* (2).

La formation de l'indol avait été observée par Nencki et Frankiewicz dans la fermentation pancréatique de l'albumine (3), et par Bæyer et Caro, par l'action de la chaleur au rouge sur les dérivés alkylés de l'aniline et de l'orthotoluidine (4).

C'est alors que furent publiés d'importants travaux sur la constitution de l'*isatine*, qui devaient bientôt aboutir à la transformation de ce corps en *indigotine* et à la synthèse totale de ce corps à partir du toluène ou de l'acide benzoïque. Citons surtout les travaux de Bæyer (5), Suida (6) (1878-1879) qui montrèrent l'exactitude de l'hypothèse de Kékulé (7). Ce savant considérait l'*Isatine* comme l'anhydride interne de l'acide *orthoamidophénylglyoxylique*, l'*oxindol* et le *dioxindol* comme les anhydrides internes des acides *orthoamidophénylacétique* et *orthoamidophénylglycolique*.

Ces vues furent bientôt confirmées par Claisen et Shadwel (8) qui réalisèrent la synthèse de l'*oxindol* par réduction de l'acide *O. Nitrophénylacétique* et celle de l'*Isatine* par réduction de l'acide *O. Nitrophénylglyoxylique*.

Enfin Bæyer, en réduisant puis oxydant le *nitroso oxindol*, le transforma en *Isatine* (9) qui par réduction lui donna un bon rendement en *Indigo* mélangé de *Pourpre d'indigo* (10). En transformant l'*Isatine* en *Isatine* chlorée, par le perchlorure de phosphore, Bæyer obtint par réduction un meilleur rendement en indigotine.

La première synthèse de l'indigotine susceptible d'applications industrielles, fut réalisée en 1880 (11) par Bæyer, en chauffant l'acide *O. Nitrophénylpropiolique* avec un alcali et un réducteur. Deux ans plus tard, Bæyer et Drewsen obtinrent synthétiquement l'*indigotine* en chauffant

(1) ENGLER et EMMERLING. — *Ber.* (1870), t. III, 885.

(2) NENCKI. — *Ber.* t. VII, 1593, t. VIII, 527, t. IX, 299.

(3) NENCKI et FRANKIEWICZ. — *Ber.* (1875), t. VIII, 336.

(4) BÆYER et CARO. — *Ber.* (1877), t. X, 1262.

(5) BÆYER. — *Ber.* (1878), t. II, 582.

(6) SUIDA. — *Ber.* (1878), t. II, 584.

(7) KÉKULÉ. — *Ber.* (1869), t. II, 748.

(8) CLAISEN et SHADWELL. — *Ber.* (1879), t. XII, 350.

(9) BÆYER. — *Ber.* (1878), t. II, 1228.

(10) BÆYER. — *Ber.* (1878), t. II, 1296.

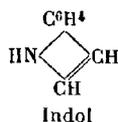
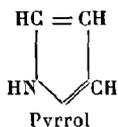
(11) BÆYER. — *Ber.* (1880), t. XIII, 2254.

l'aldéhyde *O. nitrobenzoïque* avec les alcalis et l'acétone (1) ou l'aldéhyde (2) ordinaire.

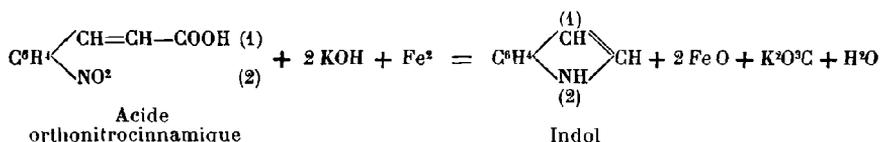
Enfin les plus récentes synthèses de l'indigotine ont été réalisées en 1890-91 par Heumann (3) Biedermann et Lepetit (4), en fondant le *phénylglycocolle* ou ses éléments (*aniline* et *acide monochloracétique*) avec la potasse, et les rendements de ces procédés ont été améliorés peu de temps après en substituant au phénylglycocolle son dérivé orthocarboxylé (5).

### Indol et ses principaux dérivés. — Constitution de l'Indigo bleu

*Indol*. — L'hydrocarbure initial duquel dérive l'indigotine ainsi que tous les composés du groupe indigotique est l'INDOL, corps qui est au *Pyrrol*, ce que la *Quinoléine* est à la *Pyridine* :



La constitution de ce carbure se déduit de sa synthèse réalisée par Beyer (6), en chauffant l'acide orthonitrocinnamique avec de la potasse et de la limaille de fer :



Les principaux dérivés de l'Indol dont l'étude présente un intérêt au point de vue de l'établissement de la formule de constitution de l'Indigo bleu, sont réunis dans le tableau suivant, dans lequel est donnée leur formule de constitution ainsi que les modes de formation et procédés de synthèse qui justifient cette formule. Nous établirons ensuite les relations qui existent entre la constitution de ces corps et celle de l'Indigotine.

(1) BÆYER et DREWSEN. — *Ber.* (1882), t. XV, 2856.

(2) BÆYER. — *Ber.* (1883), t. XVI, 2188.

(3) HEUMANN. — *Ber.* (1890), t. XXIII, 3043, 3431. — *Ber.* (1891), t. XXIV, 977.

(4) BIEDERMANN et LEPETIT. — *Ber.* (1890), t. XXIII, 3283.

(5) BADISCHE. — *B. F.* 206-982, 17 juillet 1890.

(6) BÆYER et CARO. — *Ber.* t. X. 692 et 1262.

PRINCIPAUX DÉRIVÉS DE L'INDOL PRÉSENTANT UN INTÉRÊT  
POUR L'ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE DE CONSTITUTION DE L'INDIGO

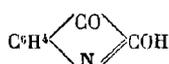
NOMS	FORMULE DE CONSTITUTION	MODES D'OBTENTION ET LITTÉRATURE
Indoxyle.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OH}) \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{CH} \\ \text{(1)} \\ \text{(2)} \end{array}$	<p>1° En chauffant l'indoxyle sulfonique, retiré de l'urine des herbivores, avec HCl concentré. BAUMANN et TIEMANN : <i>Ber.</i> 12, 1192. 13, 415. 2° Par l'action de la chaleur sur l'acide indoxylrique. BÆYER : <i>Ber.</i> 14, 1741.</p>
Acide indoxylrique. Indophore. (Badische).	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OH}) \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}-\text{COOH} \\ \text{(1)} \\ \text{(2)} \end{array}$	<p>Se forme à l'état d'éther éthylo, par réduction de l'éther orthonitrophénylpropionique</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}^2\text{H}^5 \diagdown \\ \diagdown \text{NO}^2 \diagup \end{array} \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$ <p>avec le sulfhydrate d'ammoniaque, et à l'état d'acide par saponification de l'éther. BÆYER : <i>Ber.</i> 14, 1741. BADISCHE : D.R.P. 85071. Chauffage de la phénylglycine orthocarbonique avec les alcalis à 200°.</p>
Oxindol.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2 \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{CO} \\ \text{(1)} \\ \text{(2)} \end{array}$	<p>Anhydride interne de l'acide amidophénylacétique</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2-\text{COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}^2 \diagup \end{array}$ <p>Isomère de l'indoxyle. 1° Se forme par réduction de l'isatine avec l'amalgame de sodium. BÆYER et KNOP : <i>Ann.</i> 140, 29. 2° Par réduction, avec l'acide iodhydrique, de l'acide acétylorthoamido phénylglycolique.</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})-\text{COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}^2 \diagup \end{array}$ <p>SUIDA : <i>Ber.</i> 11, 584.</p>
Dioxindol.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{OH}) \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{CO} \\ \text{(1)} \\ \text{(2)} \end{array}$	<p>Anhydride interne de l'acide orthoamidophénylglycolique.</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{OH})-\text{COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}^2 \diagup \end{array} \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$ <p>Prend naissance par réduction de l'isatine avec la poudre de zinc. BÆYER et KNOP : <i>Ann.</i> 140, 29.</p>

PRINCIPAUX DÉRIVÉS DE L'INDOL PRÉSENTANT UN INTÉRÊT  
POUR L'ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE DE CONSTITUTION DE L'INDIGO

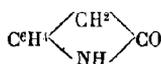
NOMS	FORMULE DE CONSTITUTION	MODES D'OBTENTION ET LITTÉRATURE
Isatine.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \diagup \text{COH} \diagdown \end{array} \end{array}$ <p>(1) (2)</p>	<p>Anhydride interne de l'acide orthoamidophényl-glyoxylique.</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO-COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}^2 \diagup \end{array} \quad (2)$ <p>1° Prend naissance par oxydation de l'indigo bleu avec l'acide nitrique ou chromique. ERDMANN : <i>Journ. f. prakt. Chem.</i> 24, 41, — LAURENT : <i>Journ. f. prakt. Chem.</i>, 25, 434. 2° Par oxydation de l'amidooxindol et du carbostyrile. BEYER : <i>Ber.</i> 11, 1228. — FRIEDLENDER et OSTERMAIER : <i>Ber.</i> 14, 1921. 3° Par ébullition de l'acide orthonitrophénylpropiolique</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv\text{C-COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NO}^2 \diagup \end{array}$ <p>avec la potasse. Voir synthèses de l'indigo. 4° Par action de l'acide dichloracétique sur les amines aromatiques. F.-F. BAYER : <i>D.R.P.</i>, 27979, 22 décembre 1883.</p>
Acide isatique ou orthoamidophényl-glyoxylique.	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO-COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}^2 \diagup \end{array}$ <p>(1) (2)</p>	<p>1° Se forme en chauffant l'isatine avec les lessives alcalines concentrées, transformation du sel alcalin en sel de plomb et décomposition du sel de plomb par H<sup>2</sup>S. CLAISEN et SHADWELL : <i>Ber.</i> 12, 350. 2° Par réduction de l'acide orthonitrophényl-glyoxylique</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO-COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{NO}^2 \diagup \end{array} \quad (2)$ <p>avec une lessive de soude et du sulfate ferreux.</p>
Ether acide isatogénique.	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO-C-COO-C}^2\text{H}^5 \diagdown \\ \diagdown \text{N-O} \diagup \end{array}$	<p>Isomère de l'éther orthonitrophénylpropiolique.</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv\text{C-COO-C}^2\text{H}^5 \diagdown \\ \diagdown \text{NO}^2 \diagup \end{array}$ <p>Se forme par l'action de l'acide sulfurique concentré sur cet éther. BEYER : <i>Ber.</i> 14, 1741. <i>Ber.</i> 15, 50 et 746.</p>
Diisatogène.	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO-C-C-CO} \diagdown \\ \diagdown \text{N-O} \quad \text{O-N} \diagup \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$	<p>Isomère du dinitrodiphényldiacétylène</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{NO}^2 \quad \text{NO}^2 \diagup \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$ <p>Se forme par l'action de l'acide sulfurique concentré sur ce corps. BEYER : <i>Ber.</i> 15, 50 et 746.</p>

La constitution de l'Isatine fut entrevue pour la première fois par Kékulé en 1869, et confirmée plus tard par Claisen et Shadwel (1) qui obtinrent l'acide isatique par une synthèse directe, en chauffant, comme nous l'avons vu, l'acide orthonitrophénylglyoxylique avec une lessive de soude. Ils considèrent alors l'acide isatinique comme de l'acide orthoamidophénylglyoxylique et l'Isatine comme son anhydride interne.

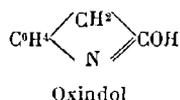
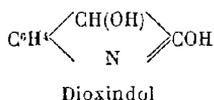
Les observations de Bayer ayant démontré que l'Isatine renfermait un hydroxyle, on attribua à ce composé la formule suivante :



Une synthèse de Bayer permit également d'envisager l'oxindol comme l'anhydride interne de l'acide orthoamidophénylacétique et de le représenter par le schéma :

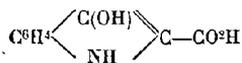


Les formules adoptées pour le dioxindol et l'oxindol :

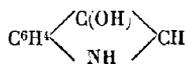


découlent de leur formation par réduction de l'Isatine.

Quant à l'indoxyle isomère de l'oxindol, on est forcé d'admettre à cause de sa formation à partir de l'acide indoxylique :



qu'il renferme l'oxyhydrile dans le noyau carboné relié directement au noyau benzénique :

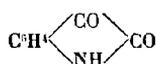


(1) CLAISEN et SHADWELL. — Ber. t. XII, 350.

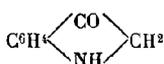
*Isomérisation dans l'Isatine, l'acide Indoxylique et l'Indoxyle.* — Une série de faits tendent à prouver que l'Isatine, l'acide Indoxylique et l'Indoxyle existent sous deux modifications isomériques, dont l'une ne peut se trouver à l'état libre, mais seulement à l'état de dérivés de substitution (éthers).

Bayer pour distinguer ces derniers corps de leurs isomères fait précéder leur nom du préfixe *Pseudo*.

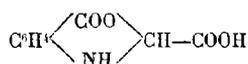
Voici les formules de constitution adoptées pour ces isomères :



Pseudoisatine



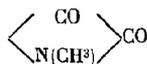
Pseudoindoxyle



Acide pseudoindoxylique

*Stabilité des Pseudoisomères.* — Ces Pseudoisomères ne sont stables qu'à l'état de dérivés substitués. Pour la Pseudoisatine il suffit que des radicaux monoatomiques remplacent l'hydrogène du groupe NH.

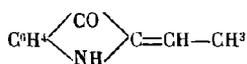
Exemple :



Méthylpseudoisatine

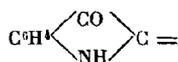
Dans le cas du Pseudoindoxyle, il faut que deux atomes de carbone soient substitués par un radical diatomique.

Exemple :



Ethyldénepseudoindoxyle

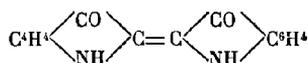
*Groupe indogène, Indogénide.* — Le résidu diatomique du pseudoindoxyle :



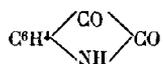
est contenu dans l'indigo bleu, ainsi que paraissent le prouver les divers travaux relatifs à la constitution de cette matière colorante. Bayer désigne ce résidu sous le nom de groupe *indogène* et le corps dans lequel il se substitue à un atome d'oxygène est un *indogénide*.

Ainsi, l'*éthylidène pseudoindoxyle* dont nous avons donné la formule ci-dessus, peut être considéré comme l'Indogénide de l'aldéhyde ordinaire. On l'obtient avec l'acide indoxylique et l'aldéhyde ordinaire : il s'élimine  $\text{CO}^2$ .

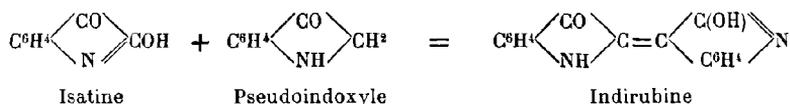
*Indigotine* (Indogénide de la pseudoisatine). — L'indigotine elle-même est considérée comme la combinaison de deux groupes indogènes, et on la représente par la formule de constitution suivante :



qui peut être considérée comme représentant l'*indogénide de la pseudoisatine* :

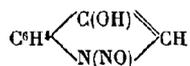


*Indirubine* (Indogénide de l'Isatine). — Quand on fait réagir l'Isatine sur l'Indoxyle, on admet que ce dernier corps subit une transposition moléculaire et se transforme en pseudoindoxyle qui donne l'Indogénide de l'Isatine ou Indirubine.



*Preuves en faveur des théories de Bæyer.* — Bæyer apporte les preuves suivantes aux hypothèses précédentes (1) :

1° Par action de l'acide nitreux sur l'*indoxyle*, il se forme un composé que l'on considère comme du *Nitrosoindoxyle* :



Par réduction ce corps se transforme en Indigo bleu.

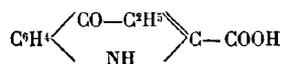
2° Par l'action de l'acide nitreux sur l'*acide éthylindoxylrique* (2) une combinaison isomère de la précédente, ayant le caractère des composés

(1) BÆYER. — Ber. t. XVI. 2183.

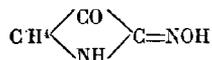
(2) BÆYER. — Ber. t. XV, 782.

isonitrosés, prend naissance. Par réduction et ensuite oxydation, cette combinaison donne de l'Isatine.

Cette substance ayant pris naissance à partir de l'acide éthylin-doxylique :



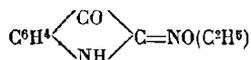
et deux groupes :  $\text{C}^2\text{H}^5$  et  $\text{COOH}$  s'étant éliminés, le groupe isonitrosé =  $\text{NOH}$  diatomique restant toujours lié à un atome de carbone, on peut supposer qu'il y a eu transposition moléculaire. De plus, la transformation du composé en Isatine permet de le considérer comme de la *Pseudoisatoxime* ou bien de l'*Isonitrosopseudoindoxyle* ayant la constitution suivante :



Cette hypothèse est confirmée par les propriétés de l'éther éthylique de cette substance (1).

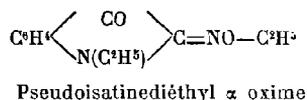
Si on l'éthyle, elle fournit d'abord un éther monoéthylique qui peut donner naissance à de l'Isatine, ce qui permet de supposer que la substitution a eu lieu dans le groupe imidé.

La stabilité du corps, en présence de l'acide chlorhydrique, permet d'admettre que le groupe éthylique ne se trouve pas dans l'hydroxyle, il ne peut pas non plus être lié au carbone, car le corps ne donnerait pas d'Isatine. Sa constitution peut donc être représentée par la formule suivante :



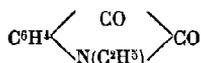
Le corps peut donc être considéré comme de la *Pseudoisatineéthyl α oxime*.

Par une éthylation ultérieure, un éther diéthylique prend naissance. Sa constitution peut être représentée par le schéma :

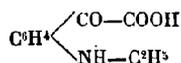


(1) BÆYER. — *Ber.* t. XVI, 2188.

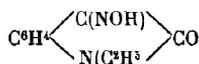
Ce composé ne donne pas d'*Isatine* par réduction suivie d'oxydation, mais de l'*Ethylpseudoisatine* :



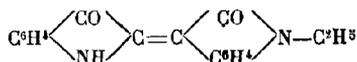
Ce corps se saponifie beaucoup plus difficilement que l'*Ethylisatine*. Par les alcalis il se transforme en *acide éthylisatinique*,



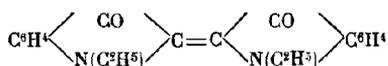
Par l'hydroxylamine l'éthylpseudoisatine se transforme en  $\beta$  *oxime*.



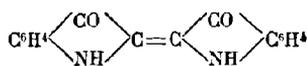
Il se combine à l'Indoxyle et donne l'*Indogénide* :



Enfin cette *Pseudoisatinédiéthyl  $\alpha$  oxime* se transforme par les réducteurs ménagés en *diéthylindigo bleu*, de la même façon que la *Pseudoisatoxime* donne de l'*Indigo bleu* (V. plus haut), comme le groupe éthylisonitrosé est éliminé et que le groupe éthyle lié à l'azote subsiste, si la constitution donnée ci-dessus pour l'*éthylpseudoisatine  $\alpha$  éthylloxime* est exacte, on doit nécessairement attribuer à la *diéthylindigotine* et à l'*Indigotine* les formules de constitution suivantes :



Diéthylindigotine



Indigotine

*Conclusions tirées par Bæyer.* — Bæyer conclut ce qui suit des faits qui l'ont conduit à admettre cette formule de constitution :

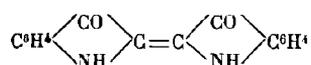
1° L'indigotine renferme un groupe imidé;

2° Les atomes de carbone sont, d'après sa formation à partir du diphenyldiacétylène, disposés comme suit :  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}^6\text{H}^5$ ;

3° L'Indigotine ne prend naissance qu'à partir de combinaisons dans lesquelles l'atome de carbone qui est directement lié au noyau benzénique renferme de l'oxygène ;

4° Sa formation et ses propriétés prouvent, sans aucun doute, qu'il existe une relation étroite entre l'Indirubine et l'Indogénide de l'éthylpseudoisatine. Cette dernière se forme par la liaison de l'atome de carbone et d'un *pseudoindoxyle* avec le carbone  $\beta$  d'une *pseudoisatine*.

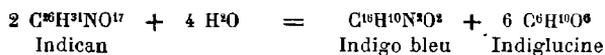
### Indigo bleu (Indigotine)



L'Indigo bleu est le seul des dérivés de l'Indol qui ait reçu une application en teinture, aussi en ferons-nous l'objet d'une étude spéciale.

**État naturel.** — L'Indigo bleu se rencontre à l'état de glucoside particulier, l'*Indican* dans diverses plantes (*Isatis tinctoria*, *Indigoferia tinctoria*, *Polygonum tinctorium*). L'Indican renfermé dans les diverses plantes ne paraît pas être le même.

**Extraction de l'Indigo naturel.** — Schunk (1) a montré que l'Indican de l'*Isatis tinctoria* en présence de l'eau, se scinde sous l'influence d'un ferment particulier, en *Indigo bleu* et *Indiglucine* d'après l'équation :



On obtient d'abord le produit de réduction de l'indigo bleu, l'*indigo blanc*, probablement à cause de la présence du sucre du glucoside, puis par oxydation à l'air l'indigo bleu est régénéré et on le recueille mélangé à diverses impuretés. Le mélange constitue l'indigo commercial.

**Teneur de l'Indigo brut en Indigotine.** — L'indigo brut a une teneur en indigotine variant de 20 à 90 %. Il renferme une série de composés peu étudiés : *le rouge, le jaune, le brun et la colle d'indigo*.

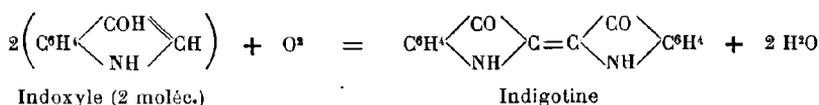
Nous ne nous étendrons pas plus longuement sur l'indigo naturel et décrirons les divers procédés qui ont permis d'obtenir l'indigo bleu par voie de synthèse.

(1) SCHUNCK. — *Phil. Magazin*, (4), t. X, 73, t. XV, 29, CXVII, 283.

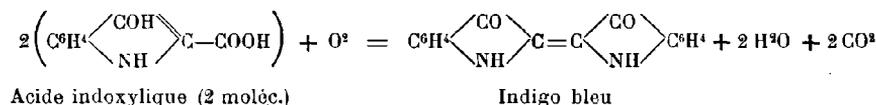
## SYNTHÈSES DE L'INDIGOTINE

1° Synthèses à partir de l'indol, de l'indoxyle, de l'acide indoxylique et de l'éther éthylindoxilique. — L'*Indol* qui, nous l'avons vu, a été obtenu synthétiquement par Bæyer, se transforme difficilement en indigo. On arrive néanmoins à obtenir de petites quantités d'indigo, en soumettant l'indol à l'action oxydante de l'ozone (1) ou bien en l'oxydant par son passage à travers l'organisme animal (2).

L'*Indoxyle* en solution alcaline oxydé à l'air ou avec le perchlorure de fer se transforme en indigotine (3).



L'*acide indoxylique* en solution acide étendue soumis à l'action de l'air ou des oxydants acides se transforme en indigo :



L'*éther éthylindoxilique* se transforme en indigo d'une façon analogue à l'acide indoxylique quand on le soumet à l'action oxydante du perchlorure de fer en solution acide. A 100° on le transforme par l'action de l'acide sulfurique en indigo sulfonique (4).

2° Synthèses à partir de l'*Isatine*. — L'*Isatine* a été obtenue synthétiquement par deux procédés principaux.

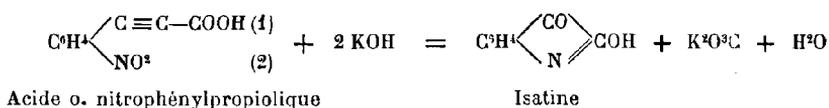
(1) NENCKI. — *Ber.* VIII, 727 — *Ber.* VII, 1593. — *Ber.* IX, 299.

(2) BAUMANN et TIEMANN. — *Ber.* (1879), t. XII, 1098 et 1192.

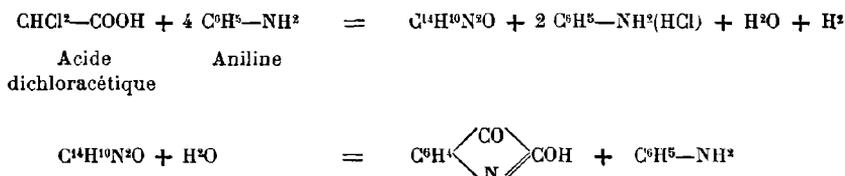
(3) BADISCHE. — *D.R.P.* 17658, 8 juillet 1881, *Monit. scient.* (1882), 332.

(4) » » »

a). — En chauffant avec les alcalis l'acide orthonitrophénylpropionique (1), (86 % du rendement théorique).



b). — En chauffant l'acide dichloracétique avec les amines aromatiques simples ou substituées (2).



L'acide dichloracétique traité par l'acide sulfurique donne en petite quantité un isomère de l'Isatine, l'acide *Isatogénique*. En versant le tout dans l'eau, on obtient de l'Isatine.

L'Isatine chauffée pendant quelques heures en tubes scellés vers 75°-80° avec du phosphore, du trichlorure de phosphore et du chlorure d'acétyle servant de dissolvant, se transforme en indigo quand on verse ce mélange dans l'eau (rendement 10 à 20 % du poids de l'isatine).

Dans cette réaction il se forme aussi de l'*Indorubine* (3).

Les rendements ont été beaucoup améliorés par Beyer, en employant le chlorure d'Isatine. On peut, soit verser sur le chlorure d'isatine une solution d'acide iodhydrique dans l'acide acétique cristallisable : il se sépare de l'iode et il se dépose de l'indigotine (4), ou bien verser le chlorure dans l'acide acétique renfermant un peu de poudre de zinc : le liquide décoloré est filtré puis abandonné à l'air, l'indigo se dépose en cristaux, tandis que le pourpre d'indigo formé en même temps, reste en solution.

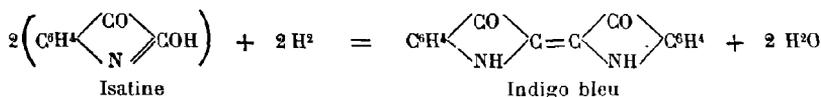
(1) F.-F. BAYER. — *D. R. P.*, 25136, 2 mars 1883, *Monit. scient.* (1883), 698.

(2) BÆYER. — *Ber.* (1880), t. XIII, 2254.

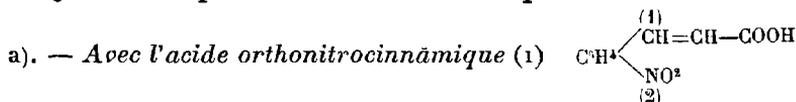
(3) BÆYER et EMMERLING. — *Ber.* (1870). — *Ber.* t. III, 514.

(4) BÆYER. — *Ber.* (1873), XI, 1296. — *Ber.* (1879), t. XII, 456.

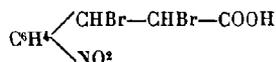
Dans les opérations précédentes la transformation de l'isatine en indigo bleu peut être ramenée à l'équation simple suivante :



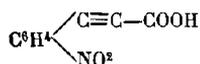
3° Synthèses à partir de l'acide cinnamique.



L'acide orthonitrocinnamique traité par le brome donne l'acide orthonitrodibromohydrocinnamique :

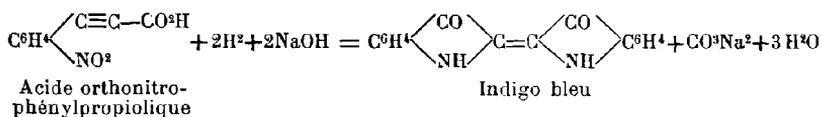
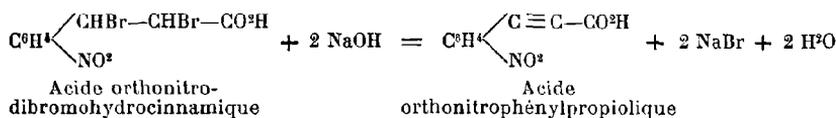
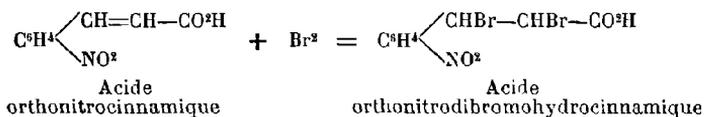


Par un traitement ménagé avec les alcalis, ce composé perd 2HBr et se transforme en acide orthonitrophénylpropiolique :



L'acide orthonitrophénylpropiolique donne par ébullition avec les lessives alcalines, avec départ de CO<sup>2</sup>, de l'Isatine, qui par les réducteurs alcalins, comme une solution alcaline de glucose ou les sels xanthogéniques, se transforme en indigo bleu.

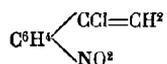
Ces réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



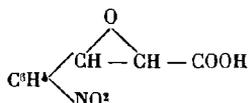
(1) ВЪЯЕР. — Ber. t. XIII, 2259. — D. R. P. 11857. 19 mars 1880, Monit. scient. (1881), 562.

b). — Avec l'acide orthonitrophénylchlorolactique  $C^6H^4 \begin{cases} CHCl-CHOH-CO^2H \\ NO^2 \end{cases}$

Quand on traite l'acide orthonitrocinnamique en solution alcaline par le chlore, il se forme de l'acide orthonitrophénylchlorolactique, ainsi qu'une petite quantité d'une substance prenant naissance dans une réaction secondaire, l'orthonitrostyrolène chloré (1) :

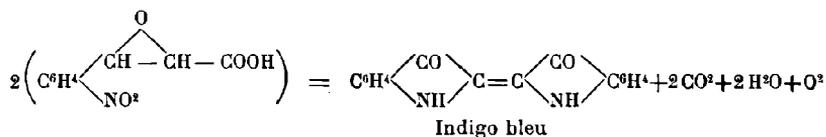
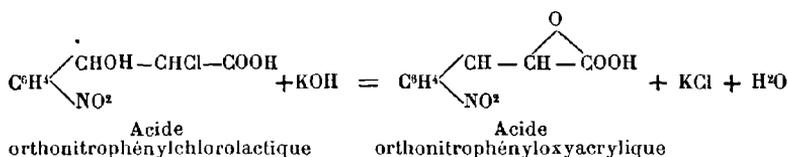
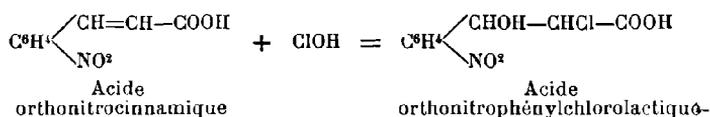


L'acide orthonitrophénylchlorolactique traité par la potasse alcoolique, se transforme en acide orthonitrophényloxyacrylique :



Cet acide dissous dans le phénol ou l'acide acétique cristallisable, se décompose par chauffage de ses solutions en donnant de l'indigo bleu. Le rendement en indigo est faible, car il se dégage de l'oxygène qui brûle probablement une partie de la matière.

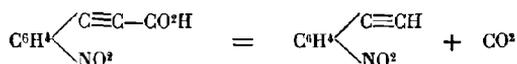
Les réactions précédentes peuvent être exprimées par les équations suivantes :



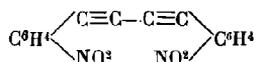
(1) BADISCHE. — D. R. P., 11857 (Bayer cédé à la Badische), 19 mars 1880, *Monit. scient.* 1881, 762.

c). — Avec l'acide orthonitrophénylpropiolique par transformation, en orthonitrophénylacétylène.

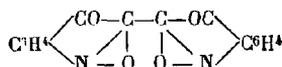
L'acide orthonitrophénylpropiolique chauffé à l'ébullition avec l'eau, se transforme en orthonitrophénylacétylène.



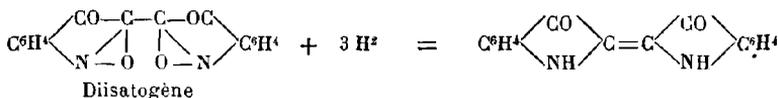
Ce corps donne avec  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  une combinaison cuivreuse qui oxydée en solution alcaline par le ferricyanure de potassium, se transforme en dinitrodiphényldiacétylène :



Ce corps délayé dans l'acide sulfurique ordinaire, puis additionné peu à peu d'acide sulfurique fumant, jusqu'à complète dissolution, se transforme, quand on laisse tomber lentement la dissolution sulfurique dans l'alcool glacé, en aiguilles rouges constituées par une substance isomère, le diisatogène.



Ce composé se transforme presque quantitativement en indigo bleu sous l'action des réducteurs, zinc en solution acétique ou alcaline, glucose, sulfhydrate d'ammoniaque (1).



#### 4° Synthèse à partir de l'orthronitrobenzaldéhyde.

a). — Avec l'acétone ordinaire. — En ajoutant goutte à goutte une solution de soude à 1 % jusqu'à réaction alcaline dans un mélange d'une partie d'orthonitrobenzaldéhyde avec 7 parties d'acétone, jusqu'à ce

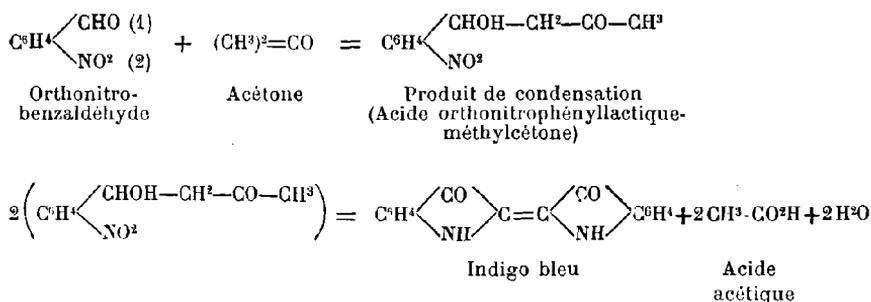
(1) BÄYER. — Ber. (1882), t. XV, 50. — BADISCHE. — D. R. P., 19266, 22 décembre 1881. Ann. t. CXXXXIII, 225, t. CXXXXVII, 78, CLIV, 159.

qu'on ait un trouble persistant, on obtient une combinaison moléculaire d'aldéhyde et d'acétone, en cristaux fondant à 68°-69°, c'est probablement l'*acide orthonitrophénylactique méthylcétone*.

Ce corps dissous dans l'eau chaude (1 p. dans 150 p. d'eau) donne de l'indigo quand on l'additionne d'une lessive de soude.

La couleur est purifiée par lavage à l'eau puis à l'alcool bouillant. On obtient 76 % du rendement théorique (1).

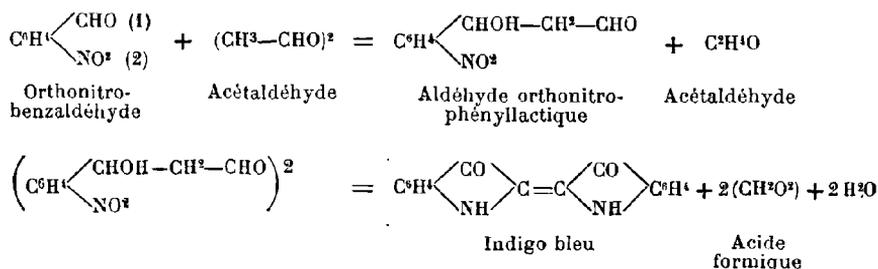
Ces réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



b). — *Avec l'acétaldéhyde*. — L'orthonitrobenzaldéhyde mélangée à l'acétaldéhyde, puis additionnée goutte à goutte d'une solution de soude à 2 % jusqu'à réaction alcaline persistante, donne de l'aldéhyde orthonitrophénylactique combinée à une molécule d'aldéhyde (2) qu'on peut chasser par un simple courant d'air passant dans la solution chauffée vers 40°-50°.

En présence d'un excès d'alcali, deux molécules de cette aldéhyde se dédoublent en indigo bleu et acide formique.

Equations :

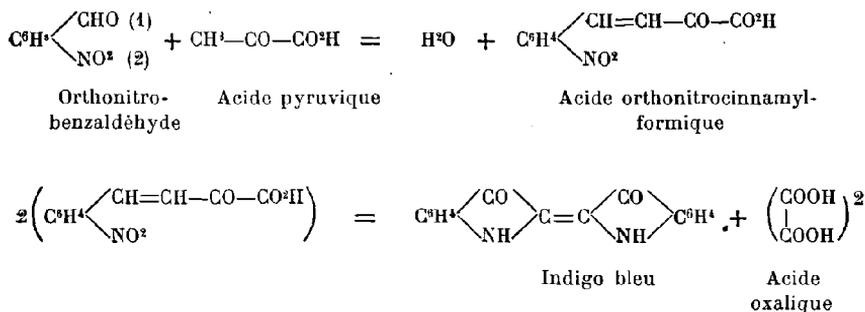


(1) BAYER et DREWSSEN. — (1882) *Ber. t. XV*, 2856. — BADISCHE. — *D. R. P.*, 19768, 22 décembre 1881. *Monit. scient.* (1882), 500.

(2) BAYER et DREWSSEN. — *Ber. t. XVI*, 2205.

e). — Avec l'acide pyruvique. — L'acide pyruvique forme avec l'orthonitrobenzaldéhyde, en présence de l'acide chlorhydrique, un produit de condensation l'acide orthonitrocinnamylformique (1), qui par l'action des alcalis se transforme en indigo bleu et acide oxalique

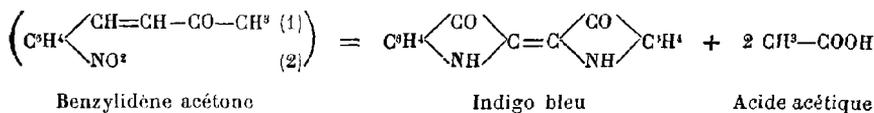
Equation :



La synthèse de l'indigo, à partir de l'orthonitrobenzaldéhyde, a reçu une application industrielle. On dissout l'acétone orthonitrophényllactique dans le bisulfite de soude à la température de 55° C. Par refroidissement la masse se solidifie et fournit la sel d'indigo. Ce sel après épauississement convenable est imprimé sur tissu. Celui-ci est séché puis passé dans une lessive de soude à 23° B, l'indigo prend naissance (2).

5° Synthèse à partir de la Benzylidène acétone. — (Cinnamylméthylcétone).

La benzylidène acétone, obtenue en condensant la benzaldéhyde et l'acétone (3) :  $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH—CO—CH}^3$ , se transforme par nitration en un mélange de dérivés para et orthonitré, ce dernier donne par traitement avec les alcalis de l'indigo bleu :



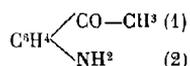
(1) BÉYER et DREWSSEN. — (1882), *Ber.* t. XV, 2836. — BADISCHE. — *D. R. P.*, 19768, 22 décembre 1881.

(2) KALLE et C<sup>o</sup>. — *D. R. P.*, 73377, 7 janvier 1895, *Monit. scient.*, 1893, 268.

(3) CLAISEN. — *Ber.* t. XIV, 350, 2460, 2463.

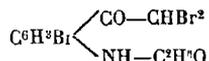
## 6° Synthèse à partir de l'Orthoamidoacétophénone

C'est Engler et Emmerling qui ont les premiers signalé, en 1870, la transformation en indigo de la *nitroacétophénone* par la poudre de zinc et la chaux sodée. Plus tard, Engler a fixé les conditions exactes de la réaction (1) et montré que l'*orthoamidoacétophénone*



est le premier produit de transformation du dérivé nitré. Ce dérivé amidé peut s'obtenir aussi en agitant, avec l'eau, l'acide orthoamidophénylpropionique, et distillant le produit dans un courant de vapeur d'eau. On peut également traiter par l'acide sulfurique dilué l'orthoamidophénylacétylène.

Pour obtenir de l'indigo à partir de l'orthoamidoacétophénone, on transforme d'abord cette substance en dérivé acétylé, puis on soumet le produit à l'action du brôme. On obtient comme substance principale un dérivé tribromé.



Ce composé bouilli avec les alcalis caustiques étendus, se transforme à l'air, après refroidissement, en indigo bromé.

En partant de dérivés moins bromés, on obtient de l'indigo pur ou mélangé avec l'indigo bromé (2).

En acidulant la liqueur après que le dépôt d'indigo est terminé, on obtient de l'*isatine bromée*, si on acidule avant le dépôt d'indigo il se forme de la *bromoindirubine*.

Bæyer et Blæm (3) supposent que dans la réaction, il se produit un mélange de *bromoindoxyle* et de *bromoisatate de soude*. L'oxygène de l'air agissant sur l'indoxyle bromé le transforme en indigo. Si on acidule la liqueur avant la formation d'indigo, l'isatine bromée mise en liberté se porte sur l'indoxyle bromé et donne l'indirubine bromée.

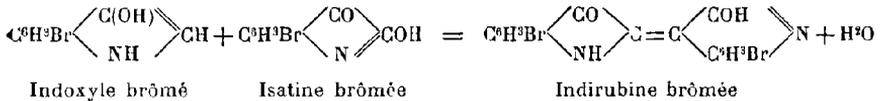
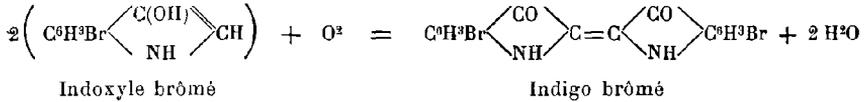
(1) Ber. t. XXVIII, 309.

(2) BADISCHE. — D. R. P., 21592, 12 août 1882, *Monit. scient.* 1883, 150.

» 23785, 13 janvier 1883, » 1883, 478.

(3) BÆYER et BLÆM. — (1884), Ber. t. XVII, 963.

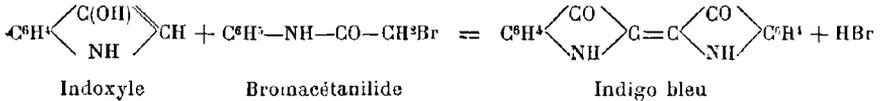
Equations :



### 7° Synthèse à partir de la bromacétanilide.

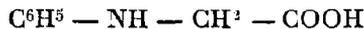
En fondant rapidement un mélange intime de *bromacétanilide* avec son poids de potasse caustique, puis reprenant la masse par l'eau, l'acidulant par l'acide chlorhydrique et oxydant par le perchlorure de fer, on obtient de petites quantités d'indigo bleu.

Le dérivé bromacétylé de la paratoluidine donne un diméthylindigo (1). L'auteur admet qu'il se produit dans cette réaction de l'indoxyle par transposition moléculaire :



### 8° Synthèses à partir du phénylglyocolle.

Heumann (2) a obtenu de l'indigo bleu, avec de bons rendements, en fondant avec deux parties de potasse, vers 270°-280°, une partie de *phénylglyocolle* :



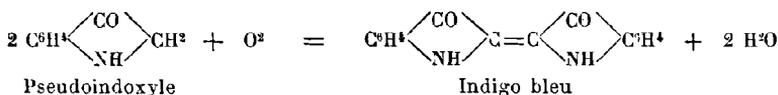
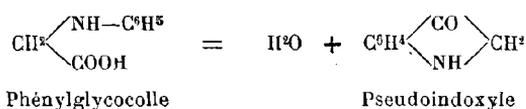
préparé par l'action de l'*aniline* sur l'*acide monochloracétique*. On chauffe jusqu'à ce que le mélange ait pris une couleur orangé caractéristique, puis on le laisse refroidir et on le traite par l'eau. Par oxydation à l'air ou en dirigeant dans la solution un courant d'air, l'indigo se précipite.

(1) FLIMM. — (1890), *Ber.* t. XXII, 57.

(2) HEUMANN. — *Ber.* t. XXIII, p. 3013. — BADISCHE. — *D.R.P.*, 54626, 5 mai 1890, *Monit. scient.* (1891), 205.

Biedermann et Lepetit (1) ont également obtenu l'indigo en remplaçant le *phénylglglycocolle* par les corps qui servent à le préparer. Ils chauffent rapidement un mélange de 1 molécule d'*acide monochloracétique*, 1 molécule d'*aniline* et 4 à 5 fois leur poids de soude. Ils projettent le produit de la fusion dans l'eau et oxydent par l'air.

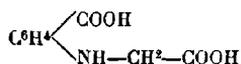
On suppose que dans ces réactions, le *phénylglglycocolle* se transforme en *pseudoindoxyle* qui par oxydation donne l'indigo, d'après les équations suivantes :



Les glycocolles substitués se transforment par des réactions analogues en indigos substitués (2).

Seul le *paracrésylglycocolle* ne fournit pas d'indigo. Pourtant l'*éthyl p. crésylglycocolle* donne naissance à l'indigo correspondant (3).

b). — Avec l'*acide phénylglglycocolle orthocarboxylique*. — En faisant réagir l'*acide amidobenzoïque (acide anthranilique)* sur l'*acide chloracétique* (4), on obtient l'*acide phénylglglycocolle orthocarboxylique* :



Ce composé est chauffé avec trois parties de potasse et une partie d'eau jusqu'à obtention d'une coloration orangée. On obtient ainsi de l'indigo, en projetant dans l'eau la masse refroidie et dirigeant un courant d'air dans la solution (5).

(1) BIEDERMANN ET LEPETIT. — *Ber.* (1890), t. XXIII, 3289.

(2) HEUMANN. — *Ber.* (1891). — *Ber.* XXIV, 977.

(3) BADISCHE. — *D.R.P.*, 63.309, 9 mars (1891). *Monit. scient.* (1892) t. III.

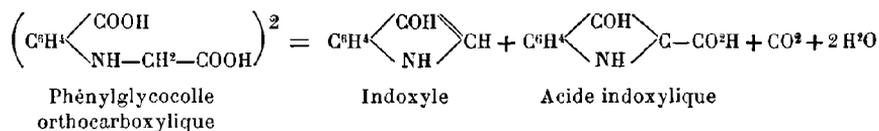
(4) AMSTERDAMISCHE CHININEFABRIK. — *D.R.P.*, 55988, 16 mai (1890). *Monit. scient.* (1891), 329.

(5) HEUMANN. — (1890), *Ber.* t. XXIII, 3043. — BADISCHE : *D.R.P.*, 54626, 5 mai 1890, *Monit. scient.*, (1891) 205. — BADISCHE : *D. R. P.*, 56273, 10 juillet 1890. *Monit. scient.* (1891), 433.

On a aussi employé pour la fusion un mélange de chaux vive et de potasse (1).

Dans la réaction précédente, on peut isoler de l'*indoxyle* ou même de l'*acide indoxylique* en saturant par un acide le produit direct de la fusion.

On peut représenter cette réaction par l'équation suivante :



Ces produits peuvent être facilement isolés.

En traitant la masse fondue par l'eau sulfurique, l'*acide indoxylique* se précipite à l'état de poudre blanche.

Pour isoler l'*indoxyle*, on dissout le produit de la fusion dans l'eau bouillie. On sature la potasse par l'acide carbonique, puis on extrait l'*indoxyle* à l'éther.

Par évaporation de l'éther on obtient l'*indoxyle* sous forme huileuse (2).

Ces produits sont utilisés en impression pour produire de l'indigo sur tissus par oxydation.

Ils constituent le produit commercial appelé *Indophore*.

### Propriétés de l'Indigotine

**Propriétés physiques.** — Suivant le procédé de préparation, on obtient l'indigo soit sous forme de cristaux bleus à reflets cuivrés ou bien à l'état de poudre bleu foncé.

**Fusibilité.** — Il n'est pas fusible et se sublime par chauffage modéré, avec décomposition partielle, sous forme d'aiguilles bleues à reflets cuivrés. La vapeur d'indigo a une couleur rouge pourpre.

**Solubilité.** — L'indigo bleu est insoluble dans la plupart des dissolvants neutres. Il se dissout pourtant dans l'aniline, le chloroforme, le

(1) BADISCHE. — *D. P. A. F.*, 15956.

(2) BADISCHE. — *B. F.* 206.982, 17 juillet 1890, *Monit. scient.* (1891), 339.

nitrobenzène, le phénol ainsi que dans la paraffine, le pétrole et les huiles grasses. Les solutions d'indigo dans ces divers réactifs ne présentent pas toutes la même couleur : tandis que dans le chloroforme ou l'aniline on a des solutions bleu indigo, dans la paraffine on a une coloration rouge pourpre comme celle de la vapeur d'indigo, propriété qui rappelle dans une certaine mesure celle de l'iode.

**Propriétés chimiques.** — *Chaleur.* Chauffé en vases clos, l'indigo donne, par la distillation sèche, de l'aniline ; distillé en présence de la potasse il donne des acides anthranilique et salicylique (1).

*Acide sulfurique.* — **Indigo mono et disulfonique : Carmin d'indigo.** — L'indigo se dissout en bleu vert, à froid, sans altération, dans l'acide sulfurique, la solution est précipitée de nouveau par addition d'eau. Si on la chauffe, elle se colore en bleu par formation de dérivés sulfoniques.

Le dérivé *monosulfonique*  $C^{16}H^9H^2O^2 (SO^3H)$  (2), s'obtient par chauffage de l'indigo avec l'acide sulfurique ordinaire. Il forme des flocons rouge pourpre, solubles dans l'eau pure en bleu, insolubles dans l'acide sulfurique étendu. Les sels de cet acide sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans les solutions salines.

Le dérivé disulfonique s'obtient par traitement de l'indigo avec l'acide sulfurique fumant (3). Il forme une masse bleue amorphe, soluble dans l'eau. Les sels sont facilement solubles dans l'eau, mais complètement précipités de leurs solutions par les sels métalliques. Le sel de sodium est livré au commerce sous forme de pâte bleue et constitue le *Carmin d'indigo*. M. P. Juillard a préparé, d'autre part, à l'état de mélange, les acides tri et tétrasulfoniques de l'indigotine, ils n'ont pas reçu d'applications (4).

*Action des alcalis.* — L'indigo bleu se dissout dans les lessives bouillantes et concentrées de potasse avec une couleur jaune orangée. Il est possible qu'il se transforme en Indigo blanc (v. plus loin) et acide isatinique.

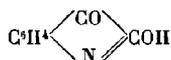
(1) ERDMANN. — *Journ. f. prak chem.* t. XXIV, 11. — LAURENT, Id. t. XXV, 434.

(2) CRUM et BERZELIUS. — *Jahresber.* t. IV, 189. — BERZELIUS : *Jahresber.* t. IV, 190.

(3) " " " " " "

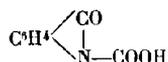
(4) M. P. JUILLARD. — *Bull. Soc. chim. Paris* (1891).

*Action des oxydants.* — **Isatine** : *Propriétés de l'Isatine.* Les oxydants (acide nitrique, chromique, etc.), transforment l'indigo bleu en *Isatine* (1)



Ce sont des prismes jaune rouge, fondant à 200°, peu solubles dans l'eau, se dissolvant en violet dans les alcalis, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. L'Isatine possède les caractères d'un acide faible. Comme les acétones et les aldéhydes, elle se combine aux bisulfites alcalins et donne avec l'hydroxylamine, une oxime identique au nitroso-oxindol de Bæyer et Knop.

Par l'acide nitrique étendu elle se transforme en *acide nitrosalicylique* et par fusion avec les alcalis elle donne de l'aniline. Par oxydation avec l'acide chromique elle donne l'*acide anthranilcarbonique* (2).



L'Isatine se condense avec le thiophène et donne une matière colorante bleue, l'*Indophénine* C<sup>12</sup>H<sup>7</sup>NOS (3).

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme l'Isatine en *Isatide* C<sup>16</sup>H<sup>12</sup>N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, la poudre de zinc et l'acide acétique en *hydroisatine* et les réducteurs énergiques en *Oxyet Dioxindol* (4).

L'Isatine donne des produits de condensation avec les carbures d'hydrogène. Ces corps paraissent être des dérivés de la pseudoisatine.

Avec le toluène par exemple on a le dérivé  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CO}$  Avec les phénols et les bases tertiaires, l'isatine donne aussi des produits de condensation.

Le trichlorure de phosphore la transforme en chlorure d'Isatine  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{CCl}$  qui, par les réducteurs, se transforme en indigo bleu.

(1) ERDMANN. — *Journ. f. prak. chem.* t. XXIV, 11.

(2) FRIEDLANDER et WLEÜGEL. — *Ber.* t. XVI, 2227.

(3) BÆYER et LAZARUS. — *Ber.* t. XVIII, 2637.

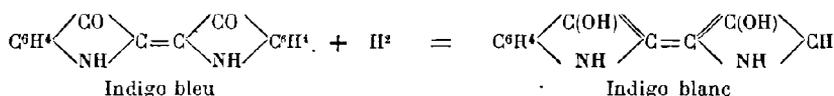
(4) ERDMANN. — *Journ. f. prak. chem.* t. XXIV, 11.

Par l'action du *chlore*, des dérivés chlorés de l'Isatine prennent d'abord naissance, finalement on obtient des phénols chlorés et du chloranil (1).

Le *Brôme* agit d'une façon analogue.

*Action des réducteurs.* — **Indigo blanc**  $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ NH \end{array} \right\rangle C=C \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ NH \end{array} \right\rangle C^6H^4$

L'*Indigo bleu* se transforme par les réducteurs alcalins, en *indigo blanc*. On admet que l'hydrogène se fixe dans les groupements carbonyles et les transforme en hydroxyles, car l'indigo blanc possède un faible caractère acide comparable à celui des phénols, tandis que l'indigo bleu n'a pas de propriétés acides.



C'est grâce à ce caractère acide, que l'indigo bleu insoluble dans les alcalis, entre en dissolution quand on le traite par les réducteurs alcalins, par suite de sa transformation en indigo blanc.

C'est sur cette propriété qu'est basée la teinture à la *cuve d'indigo*, ainsi que l'extraction de l'indigotine du produit naturel.

L'Indigo blanc peut être précipité de ses solutions alcalines par l'acide carbonique. Il se présente alors sous forme d'un précipité blanc grisâtre d'aspect soyeux (2) qui ne peut être desséché et conservé que dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique.

L'Indigo bleu substitué donne, par les réducteurs, de l'indigo blanc substitué.

*Indigo blanc et indigo bleu diacétylés et tétracétylés.* — En réduisant l'indigo bleu par la poudre de zinc en présence d'anhydride acétique, on obtient de l'Indigo blanc diacétylé qui par oxydation se transforme en *diacétylindigobleu*. Celui-ci peut donner par réduction et acétylisation ultérieure du *Tétracétylindigobleu* (3).

*Action du chlorure de Benzoyle.* — L'Indigo bleu chauffé avec le chlorure de benzoyle donne du dibenzoylindigo (4)  $C^{16}H^8N^2O^2 (C^7H^5O)^2$ .

(1) ERDMANN. — *Journ. f. prak. chem.*, t. XXIV, 11.

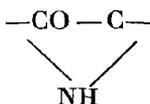
(2) DUMAS — *Ann.* t. XXXXVIII, 257.

(3) LIEBERMANN. — *Ber.* t. XXIV, 4130. — *Ber.* t. XXI, 442.

(4) SCHWARZ. — *Jahresber.*, 1863, p. 557.

## PROPRIÉTÉS TINCTORIALES

L'indigo bleu doit ses propriétés tinctoriales au chromophore



qui forme une chaîne fermée avec le reste benzénique. Pourtant, comme il ne contient aucun groupe salifiable et qu'il est insoluble dans l'eau, il ne constitue pas à proprement parler une matière colorante.

**Carmin d'indigo.** — La propriété tinctoriale apparaît par l'introduction de groupes sulfoniques, et l'indigotine reçoit par cela le caractère des colorants acides. Sous cette forme, l'indigo est employé à la teinture de la laine en bain acide sous le nom de *Carmin d'Indigo* (dérivé disulfonique), il donne des nuances d'une solidité moyenne à la lumière, mais d'une très faible résistance au lavage et au foulon.

Le carmin d'indigo possède peu d'affinité pour la soie, aussi est-il employé pour la teinture en double teinte des tissus mixtes laine et soie, il ne possède aucune affinité pour le coton.

L'application de l'indigo à la teinture de cette fibre se fait par l'intermédiaire du *leucodérivé* (*indigo blanc*) composé incolore soluble dans les alcalis possédant une certaine affinité pour les fibres animales ou végétales.

**Cuves d'indigo.** — La solution d'indigo blanc constitue en terme de métier ce que l'on appelle une *Cuve*.

*Cuve à la couperose.* — Pour monter une cuve, on se sert de divers réducteurs. Les plus employés sont le *sulfate ferreux* additionné d'un *lait de chaux*; l'indigo mis en suspension dans ce milieu est réduit et dissous à la faveur de l'alcali. C'est la *cuve à la couperose*.

Le textile, coton ou laine, est manœuvré un temps suffisant dans le bain tiré à clair, puis exprimé et exposé à l'air (opération du déverdisage) l'indigo blanc s'oxyde à l'air et l'indigotine insoluble reste fixée sur la fibre, on répète plusieurs fois ces passages dans la cuve et ces oxydation

à l'air, suivant l'intensité de la teinte à obtenir. On procède ainsi à un épuisement méthodique des cuves d'indigo, le premier passage se faisant dans des cuves épuisées et le dernier dans un bain neuf.

*Pied et remontage des bleus cuves.* — Pour économiser de l'indigo, on donne souvent au coton une teinture préalable au campêche, aux noirs ou bleus diamines, au noir d'aniline (*pied sous fond d'indigo*) ou un *remontage* après teinture avec des couleurs substantives, du violet de méthyle, etc.

Le fond d'indigo donne à la fibre une certaine affinité pour les colorants basiques.

*Cuve par fermentation.* — Un deuxième procédé consiste à réduire l'indigo par la fermentation (cuve par fermentation) ce procédé qui est peu employé en Europe est encore utilisé dans l'Inde. On se sert pour cela des matières protéiques empruntées à l'indigo lui-même ou à d'autres matières avec lesquelles on le mélange : garance, son, pastel, urine putréfiée, etc. Les fermentations qui se produisent dans ce procédé ont fait l'objet d'une étude intéressante de M. L. Benoist (1).

*Cuve à l'hydrosulfite : Cuve mixte.* — Un procédé utilisé plus fréquemment est basé sur l'emploi de l'hydrosulfite de soude; procédé préconisé par Schutzenberger. Nous avons vu que l'on pouvait également associer à l'indigo dans la cuve à l'hydrosulfite l'indophénol, c'est le procédé dit de la *cuve mixte* breveté par Durand et Huguenin.

**Solidité de l'indigo.** — Les teintures sur coton à l'indigo présentent une grande solidité à la lumière, qu'égalé à peine le bleu d'alizarine, leur solidité au lavage et au savonnage est également très bonne, la nuance, en réalité, dégorge légèrement à chaque lavage mais reste dans le ton de la nuance primitive. Le plus grand inconvénient de l'indigo est la facilité avec laquelle les nuances foncées dégorgent au frottement.

**Impression du coton.** — L'impression du coton se fait en général avec l'indigo réduit par l'hydrosulfite ou le glucose, en présence des alcalis (procédé Schlieper et Baum).

(1) M. DE VINANT. — *Traité pratique de teinture, de l'impression sur étoffes et du blanchissage*, Lefèvre éditeur, Lyon.

Les procédés d'enlevage sur indigo sont tous basés sur la facile destruction de cette couleur par les oxydants. Le procédé le plus employé est celui de D. Kœchlin, consistant à imprimer sur l'étoffe teinte en indigo une couleur renfermant une notable proportion d'acide tartrique, les pièces sont ensuite passées rapidement dans une solution de chlorure de chaux. Au point de contact de l'acide et du chlorure, il se forme de l'acide hypochloreux qui détruit immédiatement le bleu. On peut employer également le *prussiate rouge de potassium* que l'on imprime, puis on passe en soude caustique, on emploiera aussi le *chlorate de chrome* ou *d'alumine*, le *minium* ou l'*acide plombique*, l'*acide oxalique*, le *bichromate*, etc.

L'*indigo artificiel* a reçu également quelques applications à l'impression. On imprime, par exemple, de l'acide orthonitrophénylpropionique en solution dans le borax en présence d'un réducteur convenable, le xanthate de soude (*Bleu propionique*).

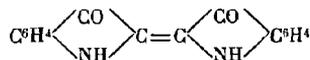
Récemment, on a proposé également l'emploi de la combinaison bisulfite de l'*acide orthonitrophényllactique* (méthylkétone obtenue à partir de l'orthonitrobenzaldéhyde et de l'acétone). Ce corps imprimé se transforme en indigotine par vaporisation.

## MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'INDIGOTINE

TYPE DE PRÉPARATION :

**Indigo artificiel**

(*Procédé Heumann*)



Littérature : *Voyez synthèses de l'Indigo.*

**Préparation.** — On forme d'abord le phénylglycocolle par réaction de l'aniline sur l'acide monochloracétique. Ce composé chauffé vers 260° avec de la soude donne, par déshydratation, du pseudoindoxyle qui se transforme ensuite en indigo sous l'action de l'oxygène de l'air.

1° *Préparation du Phénylglycocolle.*

On emploiera les réactifs suivants :

<i>Acide monochloracétique</i>	50 gr.
<i>Aniline</i>	100 gr.
<i>Eau</i>	400 gr.

Ces réactifs seront introduits dans un ballon de 1 litre environ, chauffé sur une toile métallique et communiquant avec un réfrigérant ascendant. On portera le mélange à l'ébullition. L'acide chlorhydrique qui prendra naissance dans la réaction sera absorbé par l'excès d'aniline.

Au début de l'opération, il se dépose par refroidissement des cristaux de monochloracétate d'aniline. On peut juger de la marche de la réaction, en essayant d'une part, sur quelques centimètres cubes de la liqueur, de précipiter l'acide chlorhydrique formé par le nitrate d'argent et voyant si le précipité de chlorure n'augmente plus.

D'autre part, en observant la disparition de la couche d'aniline. A cet effet, on prélèvera de temps en temps un échantillon de la masse, on le traitera par l'eau chaude et on observera la quantité d'aniline qui reste non dissoute.

Lorsqu'il ne restera plus d'aniline (environ deux heures) on laissera refroidir le liquide, et on séparera le phénylglycocolle qui se sera déposé et dont on s'assurera de l'identité par la détermination de son point de fusion (126°-127°).

Les eaux-mères évaporées à la moitié de leur volume, laisseront déposer par refroidissement, une petite quantité de phénylglycocolle souillé d'un peu de chlorhydrate d'aniline.

Cette deuxième portion mélangée à la précédente pourra être utilisée directement pour la synthèse de l'Indigo.

Le chlorhydrate d'aniline restera dans les dernières eaux-mères, on évaporera celles-ci et on laissera cristalliser à part le chlorhydrate d'aniline.

*Transformation du phénylglycocolle en pseudoindoxyle.*

On emploiera les réactifs suivants :

10 gr	<i>Phénylglycocolle</i>
90 gr.	<i>Soude</i>

On dissoudra la soude, à chaud, dans la plus petite quantité d'eau possible et on introduira cette dissolution dans un creuset en nickel de 200 cc. Dans ce creuset plonge un thermomètre entouré d'une chemise de cuivre contenant un peu d'huile, afin d'éviter le contact direct du réservoir du thermomètre avec l'alcali caustique, ce qui pourrait le briser.

Le thermomètre entouré de sa chemise sert en même temps d'agitateur. On ajoutera alors le phénylglycocolle dans la solution de soude et on élèvera la température aussi rapidement que possible vers 270°-280°, en agitant constamment pendant le chauffage. La masse se colore d'abord en jaune puis peu à peu en jaune orangé foncé.

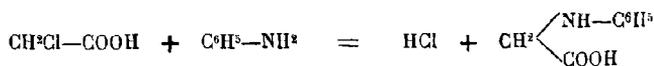
La réaction sera terminée dès que cette couleur jaune orangé aura été atteinte. On cessera alors aussitôt de chauffer. Sans cette précaution, l'indigo formé pourrait se décomposer.

Après refroidissement complet, la masse est dissoute dans l'eau et on y dirige un courant d'air ou bien on expose le liquide à l'air sur une très grande surface.

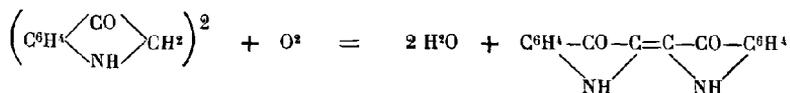
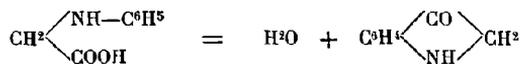
Après très peu de temps il se déposera une grande quantité d'indigo en poudre qu'on recueillera sur filtre, lavera à l'eau et séchera sur une brique en plâtre.

### Equations de la réaction :

#### 1° Formation du phénylglycocolle.



#### 2° Transformation du phénylglycocolle en pseudoindoxyle.



Caractères : Voyez propriétés de l'Indigo.

TABLEAU DES PRINCIPAUX DÉRIVÉS DE L'INDIGOTINE  
PRÉSENTANT UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE

NOMS	FORMULE	MODES D'OBTENTION ET LITTÉRATURE PROPRIÉTÉS
<b>Acides indigo dicarboniques.</b>	<p>Deux isomères. Probablement :</p> $\text{CO}^2\text{H}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{NH} \text{ (2)} \end{array} = \text{C}=\text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{NH} \text{ (2)} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}^2\text{H} \text{ (4)}$ <p style="text-align: center;">I</p> <p style="text-align: right;">(?)</p> $\text{CO}^2\text{H}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{NH} \text{ (2)} \end{array} = \text{C}=\text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{NH} \text{ (2)} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}^2\text{H} \text{ (6)}$ <p style="text-align: center;">II</p>	<p>I. — S'obtient en traitant l'aldéhyde acide téréphthalique :</p> $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{COH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{COOH} \text{ (4)} \\ \text{NO}^2 \text{ (2)} \end{array}$ <p>par l'acétone et une lessive de soude, ainsi que par l'action des alcalis et du glucose sur l'acide orthonitrophénylpropiolcarbonique.</p> <p>Loew : <i>Ber.</i> 18. 950.</p> <p>Propriétés : Précipité bleu, insoluble dans <math>\text{CHCl}_3</math>. Soluble dans alcalis avec couleur verte, précipité de sa solution par les acides.</p> <p>II. — Par fusion avec la potasse du dicarboxylphénylglycocolle, obtenu avec l'acide amidophthalique et l'acide monochloracétique.</p> <p>BADISCHE : <i>D.R.P.</i>, 73687, 11 juin 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 84.</p>
<b>Diméthylindigo.</b>	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} = \text{C}=\text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C}^6\text{H}^4 \text{ (9)}$ <p style="text-align: center;">(Constitution incertaine)</p>	<p>S'obtient en chauffant à 300° l'acide méthylantrhanilique :</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>avec de la potasse.</p> <p>ACTIENGESSELLSCH. FÜR ANILIN : <i>D.R.P.</i>, 79409, 16 mars 1894. <i>Monit. scient.</i> (1895), 144.</p>
<b>Diéthylindigo.</b>	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N}(\text{C}^2\text{H}_5) \end{array} = \text{C}=\text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N}(\text{C}^2\text{H}_5) \end{array} \text{C}^6\text{H}^4 \text{ (9)}$	<p>S'obtient en chauffant à 360° l'éthylphénylglycine</p> $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \text{NH}(\text{C}^2\text{H}_5) \end{array}$ <p>puis en oxydant le produit après refroidissement.</p> <p>HEUMANN : <i>Ber.</i> (1891), 24, 977.</p>
<b>Orthotoluindigo.</b>	$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{NH} \text{ (2)} \\   \text{CH}_3 \text{ (3)} \end{array} = \text{C}=\text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{NH} \text{ (2)} \\   \text{CH}_3 \text{ (3)} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3$	<p>S'obtient en chauffant vers 300-350° l'orthocrésylglycine (Ac. chloracétique et o. toluidine) avec la potasse, puis en oxydant à l'air le produit froid.</p> <p>HEUMANN : <i>Ber.</i> (1891), 24, 977. — BADISCHE : <i>D.R.P.</i>, 58276, 4 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 779.</p>

TABLEAU DES PRINCIPAUX DÉRIVÉS DE L'INDIGOTINE  
PRÉSENTANT UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE

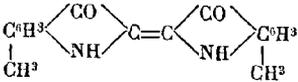
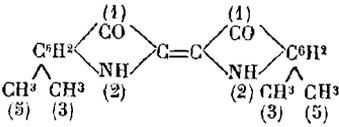
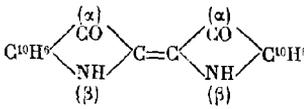
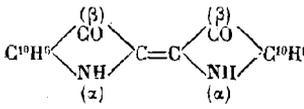
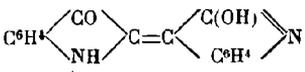
NOMS	FORMULE	MODES D'OBTENTION ET LITTÉRATURE PROPRIÉTÉS
Paratoluindigo.		<p>S'obtient en nitrant l'aldéhyde dérivée du métaxylène et chauffant ce dérivé nitré avec l'acétone et la soude. MEISTER L. et BRÜNING : <i>D.R.P.</i>, 21683, 2 juillet 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 149. La paracrésylglycine dérivée de la paratoluidine pure, ne donne pas d'indigo d'après HEUMANN, <i>Ber.</i> (1891), 24, 1346.</p>
Métaxylindigo.		<p>S'obtient en chauffant le métaxylglycolle avec la soude. BADISCHE : <i>P.A.B.</i>, 11246, 27 octobre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1892), 9. Propriétés : Donne des teintures très voisines de l'indigo.</p>
α Naphtylindigo.		<p>S'obtient en broyant de l'acétate de soude de l'acide acétique, de l'acide monochloracétique et de l'α naphtylamine. On chauffe le tout vers 180°, puis on ajoute de la potasse et on fond vers 290°. Le produit dissout dans l'eau après refroidissement, est oxydé par un courant d'air. WICHELHAUS : (1893), 26, 2547. <i>D.R.P.</i>, 69636, 12 août 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 40. Propriétés : Cristaux bleuâtres, violet noir dans l'aniline. Teint le coton en bleu vert, se dissout en vert dans SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.</p>
β Naphtylindigo.		<p>S'obtient comme le dérivé α en remplaçant l'α naphtylamine par la β naphtylamine. Même littérature que dérivé α.</p>
Indoïne.	$C^{25} H^{20} N^4 O^5$	<p>S'obtient en réduisant l'acide orthonitro-phénylpropionique en solution sulfurique par le sulfate ferreux. BEYER : <i>Ber.</i> 24, 1741. Propriétés : Substance très semblable à l'indigotine, s'en distingue par les réactions suivantes : Se dissout dans SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré froid avec couleur bleue. Difficilement sulfoconjuguable.</p>

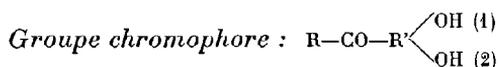
TABLEAU DES PRINCIPAUX DÉRIVÉS DE L'INDIGOTINE  
PRÉSENTANT UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE

NOMS	FORMULE	MODES D'OBTENTION ET LITTÉRATURE PROPRIÉTÉS
Purpurine d'indigo	$C^{16} H^{10} N^2 O^3$	<p>Isomère de l'indigo bleu. Se forme comme produit secondaire de la préparation de l'indigo bleu, à partir du chlorure d'isatine.</p> <p>BÆYER : <i>Ber.</i> <b>12</b>, 456. — BÆYER et EMMERLING : <i>Ber.</i> <b>3</b>, 514.</p> <p>Propriétés : Très semblable à l'indigo bleu, se sublime plus facilement. Dissout dans <math>SO^4H^2</math> et dilué d'eau, il donne une liqueur rouge.</p>
Indorubine.		<p>Isomère de l'indigotine. S'obtient en mélangeant des solutions aqueuses d'indoxyle et d'isatine avec une petite quantité de soude.</p> <p>BÆYER : <i>Ber.</i> <b>14</b>, 1741. — FÖRRER : <i>Ber.</i> <b>17</b>, 975.</p> <p>Propriétés : Poudre rouge brun. Soluble en violet dans l'alcool et en noir grisâtre dans <math>SO^4H^2</math>. Cette solution devient violette par chauffage (formation de dérivé sulfoconjugué). Par réduction donne l'<i>indileucine</i> <math>C^{16}H^{12}N^2O</math>.</p>
Rouge d'indigo.		<p>Isomère de l'indigotine. Est contenu dans l'indigo bleu. On ne sait pas exactement les relations qui existent entre ce corps et les précédents.</p> <p>SCHUNCK : <i>Mem. of. Manchester. Phil. Soc.</i> (1), <b>14</b>, 185-237. <i>Ber.</i> <b>12</b>, 1220.</p>

## IX<sup>e</sup> Classe. — COULEURS DÉRIVÉES DES OXYCÉTONES ET XANTHONES

---

### a). — Oxycétones



**Constitution.** — Les cétones aromatiques, la *benzophénone* et l'*acétophénone*, par exemple, sont incolores ou peu colorées.

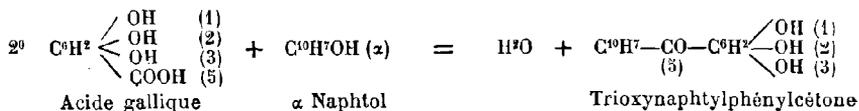
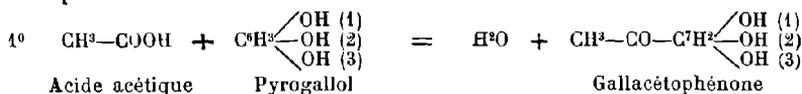
Leurs dérivés amidés ne sont pas des matières colorantes. Les *oxycétones* sont également à peine colorées, quelques-unes sont même incolores à l'état de pureté, aussi ne sont-elles pas des colorants substantifs pour les fibres végétales ou animales.

La propriété tinctoriale n'apparaît qu'en présence des mordants métalliques, et cela toutes les fois que deux OH se trouvent dans la position ortho l'un par rapport à l'autre dans un des noyaux benzéniques.

### Modes de formation

**1<sup>er</sup> PROCÉDÉ.** — *Condensation d'un acide ou d'un acide phénol avec un phénol en présence d'un agent de condensation* (en général  $ZnCl_2$  à  $150^{\circ}$ - $200^{\circ}$ ).

Exemples :



2° PROCÉDÉ. — Action du phénylchloroforme sur un phénol en solution aqueuse ou alcaline.

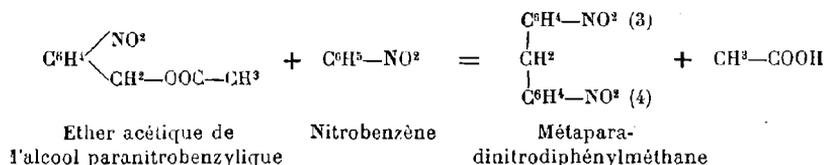
Le trichlorure de benzyle réagissant sur la *résorcine* en solution aqueuse bouillante, donne la *Benzorésorcine* ou *métadioxybenzophénone* (Kostanecki) (1).

Le phénol en solution alcaline donne un mélange de monoxybenzophénone et de benzoate de phényle (Herber) (2).

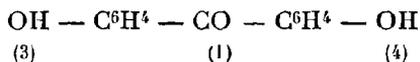
3° PROCÉDÉ. — Oxydation des dérivés amidés du diphenylméthane, transformation des groupes  $NH^2$  en  $OH$  par la réaction diazoïque.

Exemple :

L'éther acétique de l'alcool paranitrobenzylique, condensé avec le nitrobenzène en présence d'acide sulfurique, à 130°-140°, donne de l'acide acétique et du *métapara-dinitrodiphénylméthane*.



*Rapport entre les oxycétones et les dérivés du diphenylméthane.* — Ce dernier corps soumis à la réduction a donné le diamidodiphénylméthane qui, par oxydation, donne la cétone amidée correspondante, que Gattermann (3) a transformée par la réaction diazoïque, en *métapara-dioxydiphénylcétone*.



Ce processus intéressant rend compte du rapport intime qui existe entre les dérivés du diphenylméthane et les oxycétones.

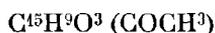
**Propriétés.** — Les oxycétones se laissent facilement acétyler ou benzoyler, néanmoins on peut obtenir des produits de condensation plus complexes accompagnant les dérivés acétylés. C'est ainsi que Kosta-

(1) Ber. t. XXVII, 1997.

(2) Ber. t. XXIV, 3677.

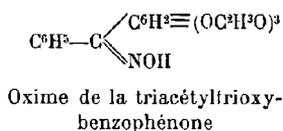
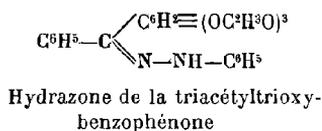
(3) Ber. t. XXVII, 2293.

necki (1) en faisant réagir l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium sur la *benzorésorcine*, a obtenu l'acétyle  $\beta$  *phénylombelliférone*



*Hydrazones et oximes.* — Les oxycétones acétylées, chauffées avec la *phénylhydrazine* en solution acétique, ou traitées par l'*hydroxylamine*, donnent les *hydrazones* ou les *acétoximes* correspondantes.

Exemples :



*Action des acides.* — Chauffées avec les acides à 100°-130°, les oxycétones sont scindées. Le noyau aromatique non oxygéné ou renfermant le moins d'oxygène, se sépare à l'état d'acide, tandis que l'autre noyau passe à l'état de phénol sulfoné ou non (2).

Exemples :

La *paraoxybenzophénone* donne de l'*acide benzoïque* et du *phénol*.

La *paradioxybenzophénone* donne de l'*acide paraoxybenzoïque* et du *phénol*.

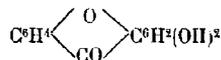
La *trioxybenzophénone* donne de l'*acide salicylique* et de la *résorcine*.

Cette propriété permet d'établir facilement la constitution des oxycétones.

*Action de l'eau.* — **Oxyxanthonés.** — L'eau sous pression, à 200°-240°, agit différemment et les transforme en *oxyxanthonés* (3).

Exemple :

La *tétroxybenzophénone*, résultant de l'action de l'acide salicylique sur le pyrogallol, donne par une déshydratation interne de la *dioxyxanthone* 2. 4.

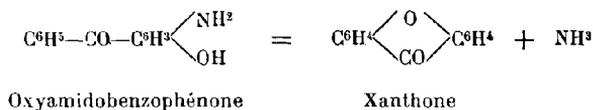


(1) *Ber.* t. XXVII, 1997.

(2) GRUBE et EICHENGRÜN. — *Lieb. Ann.* t. CCLXIX, 318, 323.

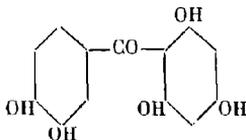
(3) » » » » »

L'ammoniaque alcoolique transforme l'*orthodioxybenzophénone* en *orthoxyamidobenzophénone*, ce corps par distillation perd  $\text{NH}_3$  et se transforme en *xanthone* (1).



La *para* et l'*orthoparadioxybenzophénone* ne sont pas modifiées par l'ammoniaque alcoolique.

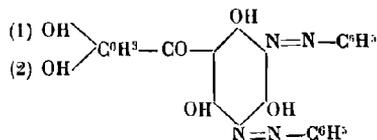
*Analogie des oxycétones avec certains colorants végétaux.* — Suivant Kostanecki et Hesse la *Maclurine*, matière colorante jaune extraite du bois jaune, serait une oxycétone répondant à la formule :



Sa synthèse n'a pas été réalisée.

**Jaune pour laine.** — Nous avons vu que ce produit pouvait se combiner avec deux molécules de diazobenzène pour donner une matière colorante connue dans le commerce sous le nom de *Jaune pour laine* (voir p. 150).

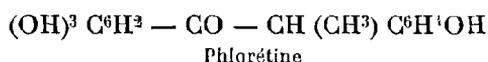
Bedford et Perkin (2) qui ont étudié ce composé, lui assignent la formule suivante :



(1) GRÖBE et EICHENGRÜN. — *Lieb. Ann.* t. CCLXIX, 318, 323.

(2) *Ber.* (1895), t. XXVIII, 1393.

**Phlorétine.** — Ciamician et Silber (1) considèrent également la *Phlorétine*, produit que l'on extrait de la racine de pomnier, comme une oxycétone :

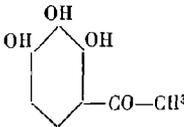
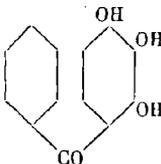


*Propriétés tinctoriales.* — Les orthodioxycétones sont des matières colorantes teignant les mordants d'alumine en jaune, ceux de chrome en jaune brun, et ceux de fer en noir verdâtre ou olive. On constate peu de différences au point de vue de la nuance entre les polyoxycétones.

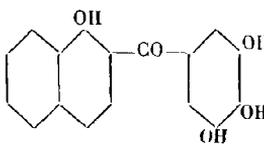
Ces couleurs sont très solides à la lumière, aux alcalis et au savon et présentent au point de vue tinctorial de grandes analogies avec certaines matières colorantes jaunes végétales : la *maclurine* et la *gaude*, par exemple.

On les utilise en teinture et en impression associées aux mordants de chrome sous le nom impropre de *jaunes d'alizarines*.

(1) *Journ. Chem. Soc.* t. LXVII, 633.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
542	a <i>Gallacétophénone</i> . b <b>Jaune d'alizarine C.</b> (Badische).	Chauffage du pyrogallol avec de l'acide acétique cristallisable en présence de $ZnCl^2$ à $180^\circ$ .	 $C^8 H^8 O^4$
543	a <i>Trioxybenzophénone 2.3.4</i> b <b>Jaune d'alizarine A.</b> (Badische).	Chauffage du pyrogallol avec de l'acide benzoïque en présence de $ZnCl^2$ à $180^\circ$ .	 $C^{13} H^{10} O^4$
544	a <i>Tetraoxybenzophénones.</i>	<p>             Chauffage du pyrogallol avec acide salicylique et <math>ZnCl^2</math>.           </p> <p>             Chauffage du pyrogallol et acide métaoxybenzoïque.           </p> <p>             Chauffage du pyrogallol et acide paraoxybenzoïque.           </p> <p>             Chauffage acide protocatéchique et pyrocatechine.           </p> <p>             Chauffage acide protocatéchique et résorcine.           </p>	<p>             (2) <math>OH - C^6H^4 - CO - C^6H^2 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \nearrow OH (3) \\ \searrow OH (4) \end{cases}</math>              (1)           </p> <p>             (3) <math>OH - C^6H^4 - CO - C^6H^2 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \nearrow OH (3) \\ \searrow OH (4) \end{cases}</math>              (1)           </p> <p>             (4) <math>OH - C^6H^4 - CO - C^6H^2 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \nearrow OH (3) \\ \searrow OH (4) \end{cases}</math>              (1)           </p> <p>             (3) <math>OH \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} C^6H^3 - CO - C^6H^3 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \searrow OH (3) \end{cases}</math>              (4) <math>OH \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} C^6H^3 - CO - C^6H^3 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \searrow OH (3) \end{cases}</math>              (1)           </p> <p>             (3) <math>OH \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} C^6H^3 - CO - C^6H^3 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \searrow OH (4) \end{cases}</math>              (4) <math>OH \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} C^6H^3 - CO - C^6H^3 \begin{cases} \nearrow OH (2) \\ \searrow OH (4) \end{cases}</math>              (1)           </p>

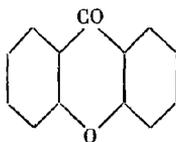
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>NENCKI et SIEBER <i>Journ. f. pr. Chem.</i> (1881), <b>23</b>, 538.</p> <p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 50238, 27 mai 1889 <i>Monit. scient.</i> (1889), 1473.</p>	<p>Asp. : Pâte jaune clair. H<sup>2</sup>O : Peu soluble, jaunâtre. HCl : Précipité jaune clair. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune sale, par dilution, précipité jaunâtre. Alc. caust. : Solution jaune brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Employé dans la teinture des fibres chromées et l'impression du coton avec acétate de chrome ; donne un jaune verdâtre. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au savonnage, les nuances sur alumine sont plus belles, mais moins solides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>Cendres</b> : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. <b>HCl à 1/5</b> bouillant : Fibre décolorée.</p>
<p>R. BOHN BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 49149, 23 av. 1889 <i>Monit. scient.</i> (1889), 1473.</p> <p>GROEBE et EICHENGRÜN <i>Ber.</i> (1891), <b>24</b>, 967.</p>	<p>Asp. : Pâte grisâtre. H<sup>2</sup>O : Soluble à chaud en jaune clair. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune clair, par dilution, précipité jaune clair. Alc. caust. : Soluble jaune foncé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur mordant de chrome des nuances jaune brun. Même solidité, même caractérisation sur fibre que jaune d'alizarine G.</p>
<p>R. BOHN BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 49149, 23 av. 1889. <i>Monit. scient.</i> (1889), 1473.</p> <p>MEISTER L. et BRÜNING <i>D.R.P.</i>, 72446, 9 novembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 298.</p> <p>GROEBE et EICHENGRÜN <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 1875.</p>	<p>Pas dans le commerce</p>	

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
545	<i>a</i> <i>Pentaoxybenzophénones.</i>	<p>Chauffage du pyrogallol avec l'acide <math>\beta</math> résorcylique et <math>ZnCl_2</math>.</p> <p>Chauffage de l'acide protocatéchique et pyrogallol.</p> <p>Chauffage de l'acide gallique et pyrocatechine.</p>	$\begin{array}{l} (1) \text{ OH} \rangle \text{C}^6\text{H}^3\text{-CO-C}^6\text{H}^2 \langle \begin{array}{l} \text{OH} (2) \\ \text{OH} (3) \end{array} \\ (3) \text{ OH} \rangle \quad \quad \quad (1) \quad \quad \quad \text{OH} (4) \end{array}$ $\begin{array}{l} (2) \text{ OH} \rangle \text{C}^6\text{H}^3\text{-CO-C}^6\text{H}^2 \langle \begin{array}{l} \text{OH} (2) \\ \text{OH} (3) \end{array} \\ (3) \text{ OH} \rangle \quad \quad \quad (1) \quad \quad \quad \text{OH} (4) \end{array}$ $\begin{array}{l} (2) \text{ OH} \rangle \text{C}^6\text{H}^3\text{-CO-C}^6\text{H}^2 \langle \begin{array}{l} \text{OH} (3) \\ \text{OH} (4) \end{array} \\ (3) \text{ OH} \rangle \quad \quad \quad (1) \quad \quad \quad \text{OH} (5) \end{array}$
546	<i>a</i> <i>Hexaoxybenzophénone.</i>	Chauffage de l'acide gallique et du pyrogallol en présence de $ZnCl_2$ .	$\begin{array}{l} (2) \text{ OH} \rangle \text{C}^6\text{H}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^2 \langle \begin{array}{l} \text{OH} (3) \\ \text{OH} (4) \end{array} \\ (3) \text{ OH} \rangle \quad \quad \quad (1) \quad \quad \quad \text{OH} (5) \\ (4) \text{ OH} \rangle \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OH} (6) \end{array}$
547	<i>a</i> <i>Tétraoxyphénylnaphtylcétone.</i> <i>b</i> <b>Jaune d'alizarine W.</b> (Badische).	Condensation de l'acide gallique avec l' $\alpha$ naphтол.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{17} H^{12} O^5</math></p>

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>KOMAREWSKI et KOSTANECKI <i>Ber.</i> (1894), 1997.</p> <p>NENCET <i>Ber.</i> (1894), 2737.</p>		<p>Pas dans le commerce.</p>
		<p>Pas dans le commerce.</p>
<p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 49149, 22 av. 1889. <i>Monit. scient.</i> (1889), 1473.</p> <p>GRÆBE et EICHENGRÜN <i>Ber.</i> (1891), 24, 967.</p>	<p><b>Asp.</b> : Pâte jaune brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Soluble à chaud en jaune brun. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, solution jaune clair. <b>Alc. caust.</b> : Solution jaune brun foncé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur fibres chromées un jaune plus brun que le jaune d'alizarine A. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>

## b). — Xanthonés

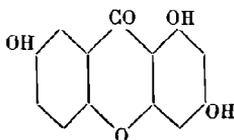
**Constitution.** — La *Xanthone* ou *Diphénylèneacétoneoxyde*, n'est pas une matière colorante.



Xanthone

Ses dérivés dihydroxylés, renfermant les deux OH dans la position ortho, sont des matières colorantes teignant les mordants métalliques en jaune.

Il paraît en être de même, quoique à un degré très faible, des dérivés hydroxylés renfermant un OH en position ortho par rapport au groupe CO ; tel est le cas de la *gentisine*, produit de diméthylation de la *gentisine*, principe extrait de la racine de gentiane, dont Kostanecki et Tambor (1) ont fait la synthèse, en condensant l'acide *hydroquinone-carboné* avec la *phloroglucine*.



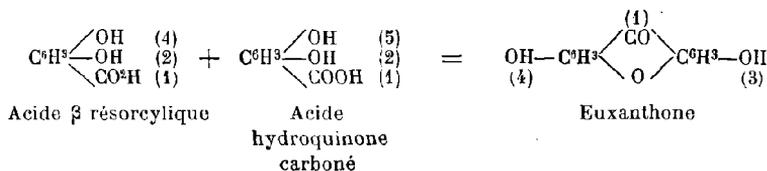
Gentisine

## MODES DE FORMATION

**Euxanthone.** — L'*Euxanthone* qui est une dioxyxanthone existant dans un produit naturel, le *jaune indien*, que l'on retire de l'urine de certains herbivores, a été analysée par Grœbe (2) qui en a réalisé la

(1) *Bull. Mulhouse*, t. XII, 205, 318.(2) *Ann.* (1889), 265.

synthèse en condensant l'acide  $\beta$  résorcylrique avec l'acide gentisinique ou acide hydroquinone carboné.



Kostanecki et Nessler (1) l'ont également obtenue en chauffant la résorcine avec l'acide hydroquinone carboné.

Ce n'est pas une matière colorante. Dans le jaune indien elle se trouve combinée à l'acide glycuronique,  $\text{O} = \text{CH} (\text{CHOH})_4 \text{COOH}$ , et cette combinaison constitue la matière colorante commerciale, sa constitution n'est pas élucidée d'une manière précise.

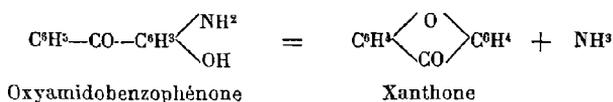
Nous avons vu que certaines oxycétones sous l'influence de l'eau sous pression se transformaient en oxyxanthones (2).

Exemple :



Il en est de même de l'action de l'ammoniaque alcoolique sur les orthoxyamidocétones (3).

Exemple :



Nencki (4) a également obtenu une *dioxyxanthone*, en faisant bouillir la *chlorogallacétophénone* avec du carbonate de calcium.

Seul, le *Jaune indien* qui est une matière colorante naturelle, insoluble dans l'eau, a reçu quelques applications pour l'impression du papier de luxe et la fabrication des couleurs pour la peinture à l'huile ou à l'aquarelle, il possède une extraordinaire solidité à la lumière.

(1) Ber. (1891), t. XXIV, 1894, 3980.

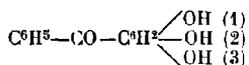
(2) GRÆBE et EICHENGRÜN. — Ber. (1894), t. XXIV, 967.

(3) » Ann. t. CCLXIX, 318, 323.

(4) Journ. phys. chim. russe (1893).

## OXYCÉTONES ET XANTHONES

TYPE DE PRÉPARATION :

**Trioxybenzophénone***Jaune d'Alizarine A*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 543.

**Préparation.** — S'obtient par l'action de l'acide benzoïque sur l'acide pyrogallique, en présence du chlorure de zinc.

On emploiera les réactifs suivants :

*12 gr. acide pyrogallique ;*

*12 gr. acide benzoïque ;*

*18 gr. chlorure de zinc récemment fondu et pilé.*

On mélangera intimement les réactifs dans un mortier, puis on les introduira dans un pot en faïence de 200 cc. environ, chauffé au bain d'huile, et dans lequel on plongera un thermomètre.

On portera peu à peu le mélange jusqu'à la température de 140°. La masse brunira de plus en plus et s'épaissira peu à peu, en même temps il se produira un boursoufflement, par suite du dégagement de vapeur d'eau.

*La réaction sera terminée* quand le boursoufflement aura cessé et que la coloration brune du mélange n'augmentera plus.

On détachera alors du pot la masse fondue, on la pulvérisera et on la lavera à l'eau froide pour enlever le chlorure de zinc, puis à l'eau chlorhydrique au 1/10 qui dissoudra le produit brun.

La substance sera purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante.

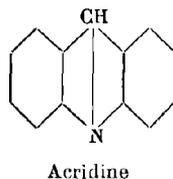
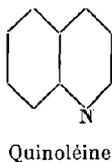
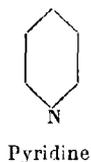
**Caractères.** — *Voyez Tableaux* : N° 543.

## X<sup>e</sup> Classe. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINOLÉINE ET DE L'ACRIDINE

---

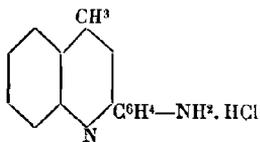
La *quinoléine* et l'*acridine* sont des bases incolores ou à peine colorées mais dont les dérivés amidés possèdent à l'état de sels une coloration jaune et de faibles propriétés tinctoriales.

Ces deux bases renferment toutes deux le *noyau pyridique*, qui doit dans les couleurs qui en dérivent, fonctionner comme *groupe chromophore*. Elles peuvent être considérées comme présentant entre elles les mêmes rapports que le *naphtalène* et l'*anthracène*, la pyridine correspondant au noyau benzénique.



### a). — Couleurs dérivées de la quinoléine

**Dérivés amidés et hydroxylés de la quinoléine.** — Les dérivés de la quinoléine donnent des sels colorés en jaune. L'*amido phényllépidine* (*amidophénylméthylquinoléine*) est une belle matière colorante jaune connue sous le nom de *Flavaniline* :



Noelting (1) a montré, d'autre part, que la quinoléine hydroxylée en ortho dans le noyau benzénique, possédait la propriété de teindre les mordants métalliques. Nous avons vu que les oximes et les nitrosophénols de la quinoléine obéissaient à la même loi (2), et que les azoïques dérivés des oxyquinoléines renfermant l'hydroxyle en ortho par rapport à l'azote pyridique, teignaient également les mordants métalliques (3).

**Couleurs quinoléiques renfermant plusieurs chromophores. —**

Un certain nombre de couleurs dérivant de la quinoléine, doivent leurs propriétés tinctoriales à d'autres chromophores qu'au groupe pyridique, tels sont : les *azoïques de l'oxyquinoléine*, les *indamines* et *safranines* de l'*hydroquinoléine*. A cette classe semblent également appartenir les couleurs que nous étudierons plus loin : les *Cyanines* et le *Rouge de quinoléine* qui peuvent être assimilés aux *dérivés amidés du triphénylméthane*, et le *Jaune de quinoléine* qui présente des analogies avec les *phtaléines*.

Un certain nombre de couleurs sur la constitution desquelles nous ne sommes qu'imparfaitement fixés, sont également classées dans les dérivés de la quinoléine ; ce sont : le *Bleu*, le *Violet* et le *Vert à l'aldéhyde*.

**Modes de formation. —** Les couleurs classées sous le nom de dérivés de la quinoléine, ne se préparent pas au moyen de méthodes générales. Elles présentent toutes des modes spéciaux d'obtention, aussi comme ces couleurs sont en petit nombre, nous étudierons chacune d'elles séparément.

**FLAVANILINE. — Amidophénylméthylquinoléine. — Modes de formation. —** Cette matière colorante se forme dans un certain nombre de réactions dont plusieurs sont encore inexplicables :

1° En chauffant l'*acétanilide* vers 250°-270°, le mieux en présence du chlorure de zinc (4) ;

2° En chauffant les *acides amidobenzoïques acétylés* ou le chlorure d'acétyle et le sulfate d'aniline, avec du chlorure de zinc (5) ;

(1) NÖLTING et TRAUTMAN. — *Ber.* XXIII (1890), 3654.

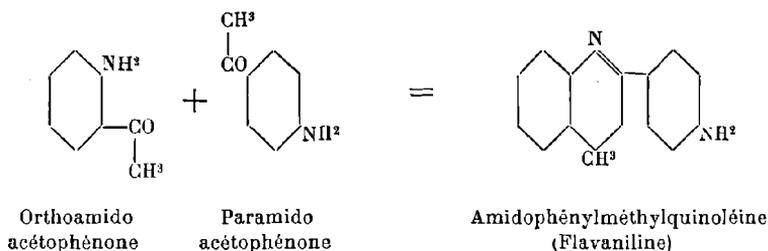
(2) KOSTANECKI. — *Ber.* XXIV, 151 (Voir page 281).

(3) GAHN et KOSTANECKI. — *Ber.* XXIV, 3976. (Voir page 103).

(4) O. FISCHER et RUDOLPH. — *Ber.* XV (1882), 1500.

(5) BESTHORN et O. FISCHER. — *Ber.* XVI (1883), 68.

3° O. Fischer (1) a montré que la condensation de molécules égales d'*ortho* et de *paramidoacétophénone*, en présence du chlorure de zinc, donnait de la *Flavaniline*. Cette synthèse intéressante a permis d'établir la constitution probable de cette couleur qui est considérée comme une *amidophénylméthylquinoléine*.



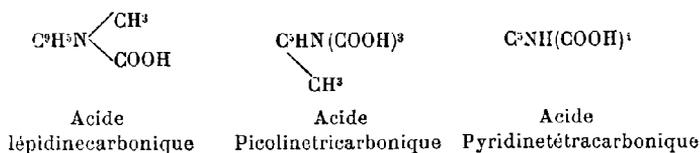
*Propriétés physiques.* — C'est une base se présentant à l'état de pureté, sous forme de longues aiguilles incolores, p. f. 97°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène. Les sels monoacides sont de belles matières colorantes jaunes, teignant directement la soie et la laine, ainsi que le coton mordancé au tannin, en un beau jaune.

La fugacité de ses nuances et son prix élevé ont fait renoncer à son emploi en teinture.

*Propriétés chimiques.* — La flavaniline se laisse diazoter, et la combinaison diazoïque, par ébullition avec l'eau, se transforme en un corps phénolique le *Flavénol* C<sup>16</sup>H<sup>13</sup>NO, feuillettes incolores fusibles à 128° qui donne des sels monoacides incolores.

Chauffé avec la poudre de zinc, il se transforme en un corps désoxygéné la *Flavoline* C<sup>16</sup>H<sup>13</sup>N, cristaux incolores fusibles à 65°, donnant également des sels monoacides.

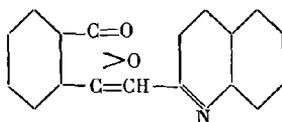
La *Flavoline* oxydée par le permanganate, se transforme en *acide lépidinecarbonique*, puis en *acide Picolinetricarbonique*, et enfin en *Pyridinetétracarbonique* :



(1) FISCHER. — *Ber.* (1886), 1036.

Ces faits joints à la synthèse de Fischer ont permis d'établir la constitution de cette couleur.

**JAUNE DE QUINOLINE (quinophtalone).** — Cette belle matière colorante a été découverte par Jacobsen (1) en chauffant la quinaldine ou la quinoléine du goudron, renfermant de la quinaldine, avec de l'anhydride phtalique en présence de chlorure de zinc. (Voir types de préparation). C'est la quinaldine seule qui donne naissance à la matière colorante. Vu son mode de formation, on lui attribue la constitution suivante qui n'a pas été confirmée par des preuves suffisantes pour être adoptée sans réserve :



Quinophtalone

*Propriétés.* — C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, teignant la laine et la soie en un jaune verdâtre très pur. Traitée par l'acide sulfurique fumant, la quinophtalone donne un acide disulfonique dont le sel de sodium est connu dans le commerce sous le nom de *Jaune de quinoline*; il est très employé pour la teinture de la soie.

**Homologues du jaune de quinoline.** — L'anhydride phtalique a également donné des matières colorantes analogues avec les homologues de la quinaldine.

*La paraméthylquinaldine*, obtenue par l'action de l'aldéhyde sur la paratoluidine, donne une *quinophtalone paraméthylée* (2), matière jaune, analogue à la *Pyrophtalone* (3) obtenue avec la picoline du goudron de houille.

**ROUGE DE QUINOLÉINE.** — S'obtient en chauffant la quinoléine du goudron de houille avec du trichlorure de benzyle (4). Les expériences

(1) E. JACOBSEN. — *D. R. P.* 23188, 4 novembre 1882. *Monit. scient.* (1883), 331.

(2) E. JACOBSEN et REIMER. — *Ber.* XVI (1883), 2602.

(3) WEIDEL. — *Ber.* XII, 410.

(4) E. JACOBSEN. — *D. R. P.* 19306, 14 février 1882. *Monit. scient.* (1872), 496.

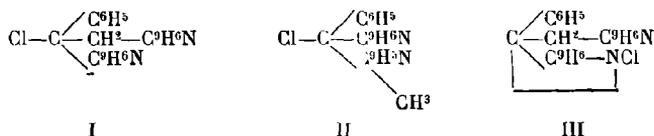
de Hofmann ont montré que dans cette réaction, il se formait deux couleurs dont l'une prend naissance avec un mélange de *quinoléine* et de *quinaldine*, et l'autre avec la *quinaldine* et l'*isoquinoléine*. Cette dernière couleur constitue le *Rouge de quinoléine commercial* et s'obtient plus facilement que la première. (Voir types de préparation).

*Propriétés.* — C'est une base dont le chlorhydrate  $C^{26}H^{18}N^2.HCl$ , se présente sous forme de prismes quadratiques rouge brun, à éclat bronzé, il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en rouge violacé avec un magnifique dichroïsme orangé. Il donne un chlorplatinate  $(C^{26}H^{19}N^2Cl)^2PtCl^4$ .

Par distillation sèche, le rouge de quinoléine donne une base  $C^{17}H^{15}N$ . Chauffé avec  $HCl$  vers  $200^\circ$ , il donne des bases non étudiées et de la benzaldéhyde.

Réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque à l'ébullition, il donne une combinaison  $C^{19}H^{14}N^2$  et un *benzylmercaptan*.

*Constitution.* — Le mode de formation de cette couleur, conduit à lui attribuer une constitution analogue à celle des dérivés du triphénylméthane; le phénylchloroforme fournit probablement le carbone méthanique, auquel se soudent deux restes quinoléiques et sa formule peut être représentée par l'un des schémas suivants :



*Emploi en teinture.* — Cette couleur a été employée pour obtenir sur soie des teintures dichroïques, il fournit en effet un magnifique rouge cerise avec dichroïsme orangé d'un éclat incomparable, malheureusement les nuances sont d'une telle fugacité à la lumière qu'on a dû renoncer à son emploi; elle sert dans la préparation des plaques photographiques orthochromatiques.

**CYANINES.** — Ces couleurs, préparées par G. Williams (1) en 1856, s'obtiennent en faisant réagir les iodures alcooliques et plus spécialement

(1) WILLIAMS. — *Chem. News* (1860), II, 219.

l'iode d'amyle sur la quinoléine brute du goudron. Elles se forment aux dépens d'un mélange de quinoléine et de lépidine (paraméthylquinoléine). Ces deux bases employées seules ne donnent pas de couleur (1).

Ce sont des matières colorantes bleues, jouissant d'un caractère basique très prononcé et renfermant de l'iode, qui peut être échangé contre d'autres radicaux acides; elles donnent des sels monoacides bleus, les sels diacides sont incolores (2).

*L'isoamylcyanine*, la couleur la mieux connue, se prépare en chauffant un mélange de quinoléine et de lépidine avec de l'iode d'amyle; elle possède la composition  $C^{30}H^{39}N^2I$ .

*Constitution.* — Il se pourrait que les cyanines possèdent une constitution analogue à celle des dérivés du triplénylméthane, ce serait alors le groupe méthyle de la lépidine qui fournirait le carbone méthanique.

*Applications.* — *La Cyanine* est employée en photographie pour la préparation des plaques orthochromatiques, elle teint la soie en bleu : les nuances sont d'une excessive sensibilité à la lumière et aux acides. On a utilisé cette dernière réaction, pour faire sur soie des enlevages blancs ou colorés sur fond bleu, ne nécessitant pas de lavage, par simple impression d'une couleur à l'acide oxalique.

**VIOLET ET BLEU A L'ALDÉHYDE.** — En faisant réagir l'aldéhyde sur une solution alcoolique acide de sulfate de rosaniline, Lauth découvrit qu'il se formait une matière colorante violette puis bleue (3).

Gattermann et Wichmann (4) préparent également un bleu analogue avec la paralaldéhyde; cette couleur qui répondrait à la formule  $Cl-C=C^{10}H^7N$  soumise à la distillation sèche, leur donna une *triquinaldine* ( $C^{20}H^{19}N$ )<sup>3</sup>.

H. Schiff (5) a étudié l'action de l'aldéhyde œnanthylique sur la rosaniline. On a préparé également un violet avec l'acroléine.

Ces matières colorantes étaient très fugaces et ne reçurent pas d'applications, on ne sait rien de certain sur leur constitution.

(1) SPALTERHOLZ. — *Ber.* (1883), XVI, 1847.

(2) HOFMANN. — *Jahresber.* (1862), p. 351; NADLER et MERZ. — *Jahresber.* (1867), p. 512.

WILLIAMS. — *Chem. News*, II, p. 219.

(3) LAUTH. — *Monit. scient.* (1861), 339.

(4) *Ber.* XXII (1889), 227.

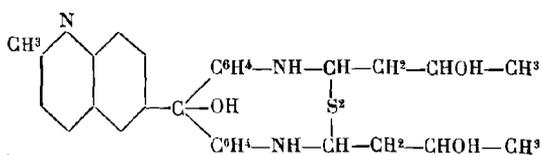
(5) *Compt. rend. t.* LXI, p. 45 (1865).

VERT A L'ALDÉHYDE (**Vert Usèbe**). — Cherpin (1) en cherchant à fixer le bleu à l'aldéhyde de Lauth, le traita par l'hyposulfite de soude et obtint une belle matière colorante verte qui eut un moment de vogue.

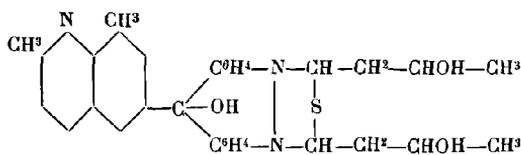
Lucius (2) obtint un vert analogue, en remplaçant l'hyposulfite par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfureux.

Lauth (3) montra le premier que le vert de Cherpin renfermait du soufre. Soumis à la distillation, il donna de la quinoléine et des combinaisons sulfurées.

*Constitution.* — V. Milher et Plochl (4) attribuèrent aux verts de Cherpin et de Lucius les constitutions suivantes qui ne doivent être acceptées que sous réserve.



Vert de Lucius



Vert de Cherpin

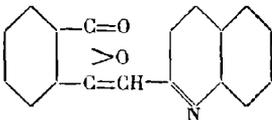
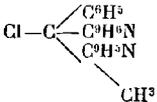
*Emploi en teinture.* — Le vert à l'aldéhyde a été employé longtemps sur soie pour nuancer les couleurs sur l'avivage, il est actuellement abandonné car les nuances obtenues sont très fugaces à la lumière.

(1) USEBE. — *Brev. franç.* 56109, 28 octobre 1862.

(2) WAGNER *Jahresber.* (1864), 538.

(3) LAUTH. — (*Traité des mat. col.*, 1867), Masson, éditeur.

(4) *Ber.* XXIV (1871), 1715.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
548	a <i>Quinophtalone.</i> b <b>Jaune de quinoline à l'alcool.</b>	Chauffage de la quinaldine avec de l'anhydride phtalique et du chlorure de zinc.	 $C^{18} H^{11} NO^2$
549	a <i>Quinophtalone disulfonate de sodium.</i> b <b>Jaune de quinoline extra.</b>	Sulfonation du jaune de quinoline à l'alcool.	$C^{18} H^9 NO^2. (SO^2Na)^2$
550	b <b>Rouge de quinoléine.</b>	Action du trichlorure de benzyle sur un mélange de quinaldine et d'isoquinoléine, en présence de $ZnCl^2$ .	 $C^{20} H^{19} N^2 Cl$
551	b <b>Cyanine.</b> Bleu de quinoline.	Action de la soude sur le produit de réaction de l'iodure d'amyle sur un mélange équimoléculaire de quinoléine et de lépidine.	$C^{29} H^{35} N^2 I$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES ET FRAUDES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>E. JACOBSEN <i>D.R.P.</i>, 23118, 4 novembre 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 331.</p> <p>JACOBSEN et REIMER <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 513, 1082.</p> <p>TRAUBE <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 297, 878.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune p. f. 235. <b>H<sup>2</sup>O</b> : A peine soluble en jaune. <b>Alc.</b> : Solution jaune. <b>HCl</b> : Fonce légèrement la nuance. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune orangé, par dilution, précipité jaune. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en un beau jaune verdâtre. <b>Solidité</b> : Très bonne solidité à la lumière, au lavage, aux acides et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'alcool bouillant. (Voir caractères des solutions). Employé pour la coloration des vernis à l'alcool et pour enlever le dichroïsme des huiles minérales.</p>
<p>E. JACOBSEN <i>D.R.P.</i>, 23188, 4 novembre 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 331.</p> <p>JACOBSEN et REIMER <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 513, 1082.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune. <b>HCl</b> : Solution jaune d'or. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune orangé, par dilution, solution jaune. <b>Alc. caust.</b> : Solution jaune foncé. <b>Fraudes</b> : Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Très employée pour la teinture de la soie, donne un jaune très pur. <b>Solidité</b> : Très grande solidité à la lumière (meilleure que la gaude), bonne solidité aux acides et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre lâche à l'eau bouillante et au carbonate de soude.</p>
<p>E. JACOBSEN <i>D.R.P.</i>, 19300, 14 février 1882. <i>Monit. scient.</i> (1882), 496.</p> <p>A.-W. HOFMANN <i>Ber.</i> (1887), <b>20</b>, 4.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline brun rouge à reflets cuivrés. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Très peu soluble. <b>Alc.</b> : Solution cerise avec dichroïsme jaune orangé. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution incolore, par dilution : cerise. <b>Alc. caust.</b></p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie en rouge cerise avec magnifique dichroïsme jaune orangé. <b>Solidité</b> : Fugacité excessive à la lumière, n'est plus employé que pour la préparation des plaques orthochromatiques.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'alcool bouillant.</p>
<p>GRÉVILLE WILLIAMS <i>Chem. News.</i> (1860), <b>2</b>, 219.</p> <p>A.-W. HOFMANN <i>Proc. Roy. Soc.</i>, <b>12</b>, 410.</p> <p>SPALTEHOLZ <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b>, 1847.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre cristalline verte. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Peu soluble à froid. <b>Alc.</b> : Solution bleu violacé. <b>HCl</b> : Décolore les solutions. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution incolore, par dilution, rien. <b>Alc. caust.</b> : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint la soie sur bain neutre en bleu. <b>Solidité</b> : Excessive fugacité à la lumière et surtout aux acides.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre décolorée par l'acide oxalique. Employée pour la préparation des plaques orthochromatiques.</p>

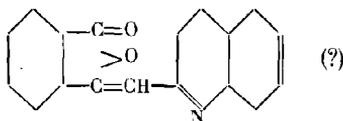
## MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA QUINOLÉINE, N'AYANT QU'UN INTÉRÊT SCIENTIFIQUE

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOM COMMERCIAL	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE	MODES DE FORMATION LITTÉRATURE
552	a Amido phénylméthyl-quinoléine (Amidophényllépidine). b Flavaniline.	$\text{C}^9\text{H}^5\text{N} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}^2-\text{HCl} \end{cases}$	Chauffage de l'acétanilide en présence de chlorure de zinc à 250°. O. FISCHER et RUDOLPH : <i>Ber.</i> (1882), <b>15</b> , 1500 Condensation d'ortho et de paramidoacétophénone en présence de $\text{ZnCl}^2$ . O. FISCHER : <i>Ber.</i> (1886), <b>19</b> , 1036.
553	a Quinophtalone paraméthylée.	$\text{C}^{10} \text{H}^{13} \text{NO}^2$	Action de l'anhydride phtalique sur la paraméthylquinaldine. JACOBSEN et REIMER : <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b> , 2602.
554	b Pyrophtalone.	$\text{C}^{10} \text{H}^{13} \text{NO}^2$	Action de l'anhydride phtalique sur la picoline du goudron de houille.
555	b Diméthylcyanine.	$\text{C}^{21} \text{H}^{19} \text{N}^2 \text{I}$	Action de la soude sur les iodométhylates ou éthylates de quinoléine et de lépidine.
556	b Diéthylcyanine.	$\text{C}^{23} \text{H}^{23} \text{N}^2 \text{I}$	WILLIAMS : <i>Chem. News.</i> (1860), <b>2</b> , 249. SPALTERHOLZ : <i>Ber.</i> (1883), <b>16</b> , 1847.
557	b Violet à l'aldéhyde.	Constitution inconnue	Action de l'aldéhyde sur une solution alcoolique acide de fuchsine.
558	b Bleu à l'aldéhyde.		LAUTH : (1860). <i>Monit. scient.</i> (1864), 339.
559	b Vert à l'aldéhyde. Vert Usebe. Vert d'aniline.	$\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{N}-\text{C} \begin{cases} \text{C}^9\text{H}^1-\text{N}-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{C}^9\text{H}^4-\text{N}-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3 \end{cases} \begin{matrix}   \\ \text{S} \end{matrix} \quad (?)$	Action de l'hyposulfite de soude sur le bleu à l'aldéhyde. CHERPIN, USEBE : <i>Brev. franç.</i> 56109, 28 octobre 1862 — MILNER et PLOCHL : <i>Ber.</i> (1891), <b>24</b> , 1715.
560	b Vert de Lucius.	$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{N}-\text{C} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3 \end{cases} \begin{matrix}   \\ \text{S}^2 \end{matrix} \quad (?)$	Action de $\text{H}^2\text{S}$ ou $\text{SO}^2$ sur le bleu à l'aldéhyde. LUCIUS : <i>Wagner's Jahresber.</i> (1864), 538. — MILNER et PLOCHL : <i>Ber.</i> (1891), <b>24</b> , 1715.
561	a Tétraméthyl-diamidodiphénylquinyl carbinol. (Chlorhydrate). b Vert de quinoléine.	$\text{Cl}-\text{C} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^6\text{N} \\ \left[ \text{C}^6\text{H}^4\text{N}(\text{CH}^3)^2 \right]^2 \end{cases}$	Chauffage du tétraméthyl-trianido triphénylméthane avec de la glycérine, du nitrobenzène et $\text{H}^2\text{SO}^4$ , oxydation par $\text{PbO}^2$ . <i>DR.P.</i> , 27789.

## COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINOLÉINE

PREMIER TYPE DE PRÉPARATION :

## Quinophtalone

*Jaune de quinoline à l'alcool*Littérature : *Voyez tableaux* : N° 548.

**Préparation.** — Le jaune de quinoline s'obtient par l'action de la quinaldine ou de la quinoléine du goudron de houille sur l'anhydride phtalique, en présence du chlorure de zinc.

On emploiera les réactifs suivants :

- 5 gr. quinaldine ;*
- 2 gr. 5 anhydride phtalique ;*
- 3 gr. chlorure de zinc.*

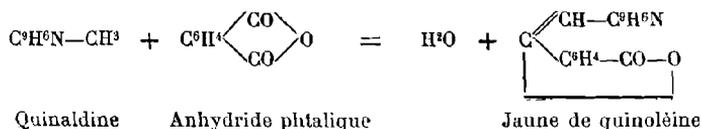
On introduira les réactifs dans un pot de faïence de 125 cc. placé dans un bain d'huile, où plonge un thermomètre, et on chauffera le bain vers 200°. La masse prendra une couleur jaune et deviendra de plus en plus épaisse.

*La réaction sera terminée*, lorsque la masse sera solide à chaud. Quand on aura atteint ce point, on laissera refroidir le mélange, on obtiendra une masse jaune qui renferme le chlorure de zinc et un peu de quinaldine et d'acide phtalique non attaqués.

Pour éliminer ces impuretés, on dissout la masse dans l'acide sulfurique concentré et on la chauffe vers 100°. On laisse ensuite refroidir la solution, et on la verse peu à peu dans vingt fois son volume d'eau. La

matière colorante se sépare en flocons jaune brun qui sont recueillis sur filtre, essorés à la trompe, séchés sur brique et finalement à l'étuve vers 40°-50°.

Equation de la réaction :

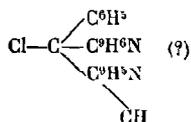


Caractères. — Voyez Tableaux : N° 548.

## COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINOLÉINE

### DEUXIÈME TYPE DE PRÉPARATION :

#### Rouge de quinoléine



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 550.

A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ (communication inédite).

**Préparation.** — Le Rouge de quinoléine s'obtient par l'action du trichlorure de benzyle sur un mélange d'isoquinoléine et de quinaldine. La réaction est analogue à celle qui, dans les mêmes conditions, donne le vert malachite, en remplaçant les bases quinoléiques par la diméthylaniline.

La quinoléine pure ne donne pas de rouge.

La quinoléine du goudron de houille, renfermant de l'isoquinoléine, donne du rouge, mais la couleur n'a pas le même éclat que celle obtenue à partir de l'isoquinoléine pure.

On emploiera les réactifs suivants :

*30 gr. trichlorure de benzyle ;*  
*2 gr. 6 isoquinoléine ;*  
*2 gr. 9 quinaldine.*

Les réactifs seront introduits dans un ballon de 250 cc., placé dans un bain d'huile où plonge un thermomètre, et relié à un réfrigérant à reflux.

NOTA. — « La quantité de trichlorure de benzyle est bien supérieure à la quantité théorique, mais ce corps qui est un excellent dissolvant des bases quinoléiques empêche que la température ne dépasse la limite de son point d'ébullition. »

Le bain d'huile ayant été préalablement porté à la température de 210° environ, on y plongera brusquement le ballon contenant le mélange des réactifs, et on le reliera au réfrigérant dans le but que la température à laquelle a lieu la réaction soit atteinte aussi rapidement que possible.

Quelques minutes après que le ballon aura été plongé dans le bain, il se produira des fumées blanches qui se dissiperont après une minute environ, et aussitôt la réaction colorée commencera à se produire, mais avec une faible intensité.

On élèvera peu à peu la température du bain d'huile jusque vers 240°, température nécessaire pour provoquer l'ébullition du mélange.

Ce point ayant été atteint, le produit est coloré en rouge très éclatant, on laisse ensuite la température extérieure s'abaisser jusque vers 230°, l'ébullition restant assez rapide à cette température.

La durée du chauffage comptée exactement à partir du moment où il a commencé ne doit pas dépasser cinq minutes. Au bout de ce temps, on retire le ballon en pleine ébullition, du bain d'huile, à un moment où il se dégage, par le tube du réfrigérant, d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique.

Le résidu du ballon bien liquide, d'un beau rouge, est abandonné au refroidissement jusqu'à 90° environ, puis additionné de 20 cc. d'ammoniac qui sature tout l'acide chlorhydrique et libère ainsi les bases qui étaient à l'état de chlorhydrates.

Le mélange encore chaud, renfermant la matière colorante sous forme d'une huile épaisse brun foncé, est lavé au toluène pour enlever les bases quinoléiques et le trichlorure de benzyle non transformés :

1<sup>er</sup> lavage : 250 cc. toluène.

Le toluène agité fortement pendant quelques minutes avec la matière colorante brune, se colore en brun foncé. On le décante, puis on fait subir à la matière colorante un deuxième lavage avec 250 cc. de toluène, mais en opérant au réfrigérant à reflux à la température d'ébullition du toluène, car le produit est devenu trop pâteux pour que le lavage à froid soit efficace.

Dès que le toluène bout, ou arrête le chauffage, et on refroidit le ballon sous un courant d'eau, car le toluène chaud dissout du rouge.

Le toluène froid est décanté, il n'est plus coloré en brun, mais légèrement en rose. Les lavages sont alors terminés.

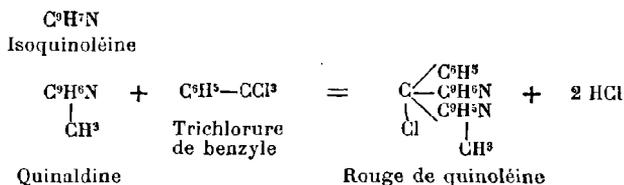
*Extraction et cristallisation du rouge.* — On procède ensuite à l'extraction du rouge. A cet effet, on refroidit le ballon contenant le rouge sous un courant d'eau froide : le produit se rassemble assez bien en un magma pâteux brun. On extrait le rouge par des lavages répétés avec 250 cc. d'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus notablement colorée et qu'un essai ne donne plus de précipité par l'acide chlorhydrique.

Les liquides aqueux bouillants sont filtrés, et les solutions additionnées à chaud de leur demi-volume d'acide chlorhydrique concentré, qui précipite aussitôt le rouge en petits cristaux mordorés qui s'attachent aux parois du ballon. On peut éviter la formation de ces cristaux sur les parois du ballon, en refroidissant préalablement le liquide d'extraction avant d'ajouter l'acide chlorhydrique.

Après refroidissement, les eaux d'extraction laissent déposer des cristaux microscopiques qui sont recueillis sur un filtre en calicot, puis séchés à l'étuve vers 50°-60° (Pour obtenir l'extraction totale de rouge, il faut environ 3 litres d'eau.)

NOTA. — Les eaux-mères chlorhydriques sont encore fortement colorées. Pour avoir une précipitation aussi complète que possible, on y ajoute environ 50 gr. de chlorure de zinc qui produit la décoloration presque complète des eaux-mères, en fournissant une nouvelle quantité de rouge.

#### Equation de la réaction :



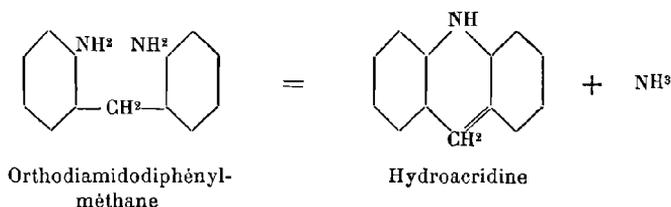
**Caractères.** — Voyez Tableaux : N° 550.

b). — Couleurs dérivées de l'acridine et de la phénylacridine

**Constitution.** — L'acridine est un chromophore plus énergique que la quinoléine. La base est elle-même légèrement colorée et ses dérivés amidés sont de belles matières colorantes jaunes.

Les couleurs de l'acridine présentent de grandes analogies de constitution avec les couleurs dérivées du di et du triphénylméthane que nous avons étudiées sous le nom de *Pyronines* et de *Rosamines*.

On peut, en effet, envisager l'*Hydroacridine* comme dérivant de l'*Orthodiamidodiphénylméthane* par perte de  $\text{NH}^3$ .



Les dérivés de l'*acridine* correspondraient aux *Pyronines* et ceux de la *phénylacridine* aux *Rosamines*.

Les dérivés amidés colorés de l'acridine renferment, pour la plupart, les groupes  $\text{NH}^2$  en para relativement au carbone reliant les deux noyaux benzéniques, ce qui crée une analogie de plus, entre ces deux groupes de couleurs.

Il est à remarquer que l'on ne peut admettre, pour les couleurs de l'acridine, une formule paraquinonique comme celle que Nietzki admet pour les dérivés du diphénylméthane : les *Pyronines*, par exemple. En effet, les dérivés amidés se laissent facilement diazoter, ce qui exclut la forme tautomère de l'amidoacridine :



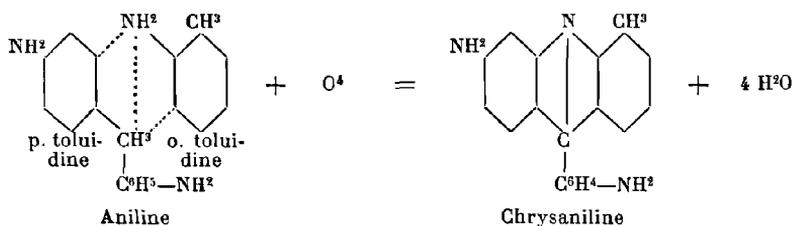
## MODES DE FORMATION

1<sup>er</sup> PROCÉDÉ. — Réduction des dérivés nitrés de l'acridine ou de la phénylacridine par le protochlorure d'étain. — Cette méthode de préparation n'est pas suivie dans l'industrie.

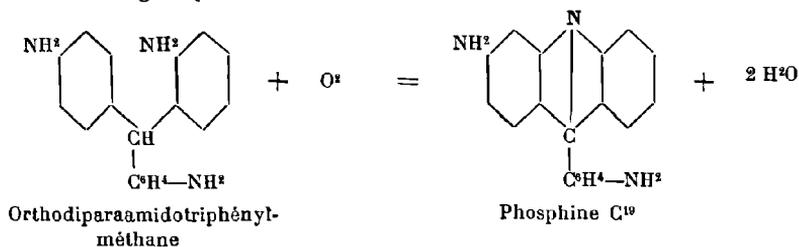
2<sup>e</sup> PROCÉDÉ. — Oxydation des amines. — La phosphine ou chrysaniline (diamidophénylacridine asymétrique), se forme en petite quantité dans la préparation de la fuchsine aussi bien par le procédé à l'acide arsénique que par celui au nitrobenzène.

On l'extrait industriellement des résidus (*cerises, grenats*) de la fabrication de la fuchsine, par précipitation fractionnée à la soude et cristallisation dans l'acide nitrique.

On suppose que cette couleur se forme par suite d'une condensation en ortho; la paratoluidine se souderait par son groupe CH<sup>3</sup>, en ortho par rapport à un reste aminé (par exemple celui de l'orthotoluidine), et en para relativement à un autre reste aminé, celui de l'aniline par exemple). L'orthodiparatriamidotriphénylméthane ainsi formé, donnerait la chrysaniline par suite d'une condensation interne :



Fischer et Kœrner ont, en effet, réalisé la synthèse de la *Chrysaniline* en oxydant, par l'acide arsénique, l'orthodiparamidotriphénylméthane obtenu en condensant l'orthonitrobenzène méthanal avec l'aniline, et réduisant le groupe NO<sup>2</sup>.

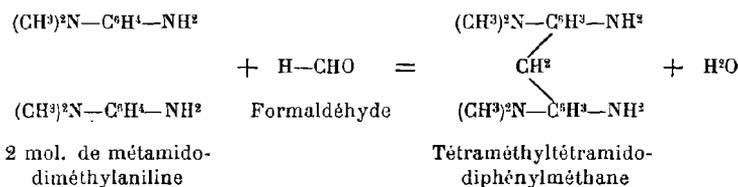


En chauffant la paratoluidine avec la métanitriline vers 200°, en présence de protochlorure de fer et de chlorhydrate d'aniline, il se forme une *méthylphosphine* par un processus analogue (1). On peut remplacer la métanitriline par ses dérivés alcoylés (2) ou même par des dérivés métabstitués du nitrobenzène à radicaux électronégatifs tels que Cl, I, NO<sup>2</sup>, SO<sup>3</sup>H (3).

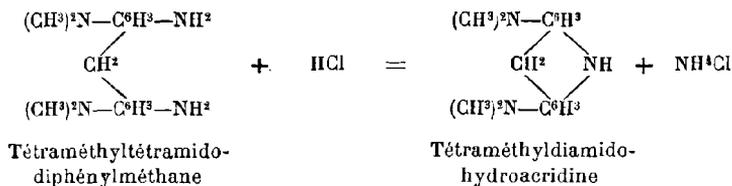
La *Chrysotoluidine*, homologue supérieur de la *Phosphine*, se préparait en chauffant l'arséniate de paratoluidine à 130°-150° (4).

3° PROCÉDÉ — *Chauffage des dérivés amidés de l'orthodiamidodiphénylméthane avec les acides sous pression.*

Les métadiamines aromatiques renfermant un NH<sup>2</sup> libre, telles que la *métamidodiméthylaniline* et la *métatoluyène diamine*, se condensent avec la formaldéhyde, pour donner des dérivés tétramidés du diphénylméthane; il se forme d'abord un dérivé méthylénique analogue à l'anhydroformaniline. Ce composé chauffé vers 60°-70° avec un excès de diamine ou d'un de ses sels, se transforme en dérivé méthanique :

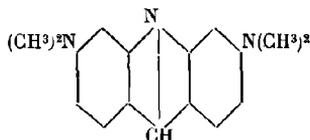


Le dérivé tétramidé ainsi formé, chauffé sous pression avec de l'acide chlorhydrique dilué, à 160°, perd NH<sup>3</sup> et donne un dérivé diamidé de l'hydroacridine, c'est-à-dire la leucobase du colorant cherché.



- (1) MEISTER L. et BRUNING. — *D. R. P.*, 65985, 2 juin 1894, *Monit. scient.* (1895), 68.  
 (2) » » » *D. R. P.* 79877, 12 juin (1894), *Monit. scient.* (1895), 165.  
 (3) » » » *D. R. P.*, 81048, 28 septembre 1894, *Monit. scient.* (1895), 214.  
 (4) GIRARD et DE LAIRE. — *Traité des dérivés de la houille*, 515.

La leucobase ainsi obtenue s'oxyde facilement à l'air et mieux au moyen de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , pour donner la tétraméthyldiamidoacridine dont le sel zincique est connu sous le nom d'*Orangé d'acridine* (Léonhardt) (1)



Tétraméthyldiamidoacridine

Si l'on remplace dans la réaction précédente, la *formaldéhyde* par la *benzaldéhyde*, on obtient un dérivé tétramidé du triphénylméthane, qui, par traitement avec les acides sous pression et oxydation subséquente avec  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  en présence de chlorure de zinc, donne un dérivé diamidé de la phénylacridine. Avec la *métatoluyène diamine*, on obtient une belle matière colorante jaune, la *Benzoflavine* (2).

4° PROCÉDÉ. — *Chauffage des auramines substituées métamidées.* — En chauffant à  $178^{\circ}$ - $210^{\circ}$  le *chlorhydrate de métamidophénylauramine*, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme une matière colorante acridique, la *Rhéonine* (3).

Il ne paraît pas nécessaire d'isoler les auramines : on peut, en effet, chauffer directement la cétone et le chlorhydrate de métadiamine en présence de  $\text{ZnCl}^2$ . Avec la diamidobenzophénone, on obtiendrait un jaune analogue à l'*amido benzoflavine* (4).

On peut encore chauffer à  $150^{\circ}$ - $180^{\circ}$  un mélange de chlorhydrate de métaphénylène diamine et du produit de condensation du tétraméthylbenzhydrol avec la métaphénylène diamine ; on obtient des couleurs jaunes ou brunes (5).

5° PROCÉDÉ. — *Action de l'ammoniaque sur les phtaléines.* — Nous avons vu que sous l'action de l'ammoniaque à chaud, la fluorescéine change O et OH contre  $\text{NH}^2$ , le produit ultime de la réaction obtenu d'après R. Mayer et Oppelt (6) possède la formule  $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{N}^3\text{O}^2$ , et est une poudre jaune rougeâtre, inutilisable, à cause de son peu de solubilité et de sa facile décomposition par l'eau.

(1) *D. R. P.*, 52324, 27 juin 1889. *Monit. scient.* (1891), 98.

(2) K. CÉHLER. — *D. R. P.*, 43720, 26 octobre 1887. *Monit. scient.* (1888), 656.

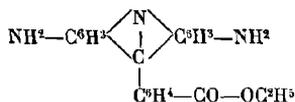
(3) BADISCHE. — *D. R. P.*, 82689, 20 avril 1895. *Monit. scient.* (1896), 56.

(4) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. P. A.*, 8759, 16 juillet 1896. *Monit. scient.* (1896), 792.

(5) BADISCHE. — *D. R. P.*, 85199, 3 octobre 1895. *Monit. scient.* (1896), 792.

(6) *Ber.*, t. XXI, 3376.

Suivant un brevet de la Badische, l'introduction de radicaux alcoylés remédierait à cet inconvénient. Le produit de l'action de l'ammoniaque sur la fluorescéine présenterait les propriétés d'un éther carboxylique, et serait l'éther de l'acide *diamidophénylacridinecarboxylique*. C'est une matière colorante orangée, présentant des analogies avec la *Phosphine* (1).



Ether de l'acide diamidophénylacridine carboxylique

**Propriétés.** — Les dérivés amidés de l'acridine ou de la phénylacridine sont des matières colorantes jaunes ou orangées, présentant des caractères basiques très accentués.

L'éthérification des groupes  $\text{NH}^2$  pousse les nuances vers le jaune pur.

Les bases sont colorées en jaune et solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène avec une fluorescence verte très intense.

*Diazotation des groupes  $\text{NH}^2$ .* — Les groupes  $\text{NH}^2$  libres sont diazotables, les sels diazoïques peuvent se combiner avec les phénols ou les amines, pour donner des couleurs qui n'ont pas reçu d'applications.

Les sels diazoïques décomposés par l'eau bouillante donnent des composés phénoliques possédant encore des propriétés basiques ; décomposés par l'alcool bouillant, ils régénèrent l'acridine ou la phénylacridine.

*Action des acides.* — Traités par l'acide chlorhydrique à 200°, les amidoacridines changent  $\text{NH}^2$  contre  $\text{OH}$  (2).

**Propriétés tinctoriales.** — Les couleurs dérivées de l'acridine sont employées spécialement pour la teinture du coton. Elles s'appliquent comme les couleurs basiques, sur mordant de tannin et d'émétique.

La *Benzoflavine* donne un *jaune pur* analogue à l'auramine, la *Phosphine* et ses substitués des *jaunes orangés*.

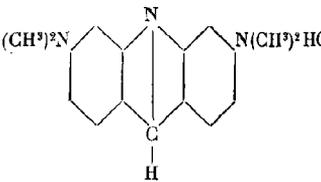
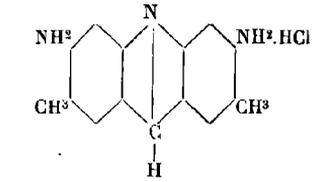
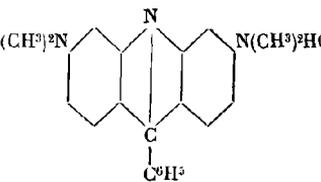
La solidité de ces nuances aux acides et aux alcalis est assez bonne, la solidité à la lumière est très faible.

L'impression en rongeant, utilise la propriété que possède la phosphine de ne pas être décolorée par les réducteurs, pour produire des enlèves colorés au moyen de la poudre de zinc ou des rongeurs à l'étain.

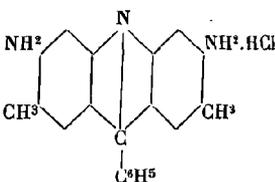
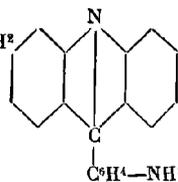
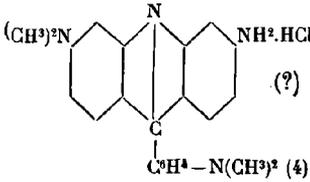
La teinture du cuir consomme également des quantités assez considérables de phosphine.

(1) BADISCHE. — *D. R. P.*, 7334, 20 mai 1873. *Monit. scient.* (1874), 27.

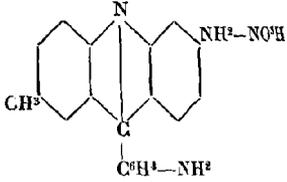
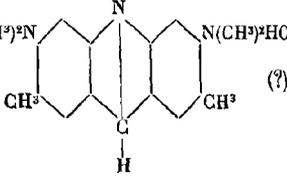
(2) O. FISCHER et KORNER. — *Ber.* XVII (1884), 98-203.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
561	a <i>Chlorozincate de tétraméthyl-diamidoacridine.</i> b <b>Orangé d'acridine.</b>	Condensation de la métamidodiméthylaniline avec la formaldéhyde. Chauffage du produit de condensation avec HCl, oxydation de la leuco par Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> , précipitation par ZnCl <sup>2</sup> .	 $C^{17} H^{20} N^3 Cl + ZnCl^2$
562	a <i>Chlorhydrate de diamido-diméthylacridine.</i> b <b>Jaune d'acridine.</b>	Condensation de la métatolylène diamine avec la formaldéhyde, chauffage du produit de condensation avec HCl, et oxydation de la leucobase, par Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> , précipitation par ZnCl <sup>2</sup> .	 $C^{15} H^{16} N^3 Cl$
563	a <i>Chlorhydrate de phényl-tétraméthyl-diamidoacridine</i> b <b>Orangé d'acridine R extra.</b>	Condensation de la métamidodiméthylaniline avec le benzaldéhyde en solution alcoolique, chauffage du produit de condensation avec HCl, oxydation de la leucobase par Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> , précipitation par ZnCl <sup>2</sup> .	 $C^{23} H^{24} N^3 Cl$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>F. BENDER LÉONHARDT <i>D.R.P.</i>, 52324, 27 juin 1889 <i>Friedlaender</i>, 2, 109. <i>Brev. franc.</i>, 205459, 5 mai 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 98.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre orangée. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orange avec fluorescence verte. <b>HCl</b> : Solution rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution incolore avec fluorescence verte, par dilution, solution rouge puis orangée. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaune sale soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint la soie et le coton mordancé au tannin en jaune orangé. <b>Solidité</b> : Assez solide au lavage, fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Ne se laisse pas ronger sur zinc. Fibre démontée par l'alcool bouillant.</p>
<p>LÉONHARDT <i>D.R.P.</i>, 52324, 27 juin 1889 <i>D.R.P.</i>, 59179, 17 décembre 1889. <i>Monit. scient.</i> (1891), 1227.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune avec fluorescence verte. <b>HCl</b> : Précipité jaune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune clair, par dilution, précipité jaune. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaune soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Donne sur soie et sur coton mordancé au tannin un jaune verdâtre. <b>Solidité et caractérisation sur fibre</b> Comme orangé d'acridine.</p>
<p>F. BENDER LÉONHARDT <i>D.R.P.</i>, 68908, 7 février 1890. <i>Brev. franc.</i>, 205459, 5 mai 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 98.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre orangé rouge. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé. <b>Alc.</b> : Solution jaune orangé, avec fluorescence verte. <b>HCl</b> : Solution rouge. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune avec fluorescence verte, par dilution, solution rouge. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaune soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton mordancé au tannin en nuances plus rouges que l'orangé d'acridine. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
564	a <i>Chlorhydrate de phényl-diamidodiméthylacridine.</i> b <b>Benzoflavine.</b>	Condensation de la métatoluyène diamine avec la benzaldéhyde, chauffage du produit de condensation avec HCl, oxydation de la leucobase par Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .	 <p style="text-align: center;">C<sup>24</sup> H<sup>19</sup> N<sup>3</sup> Cl</p>
565	a <i>Amidophényl amidoacridine.</i> b <b>Phosphine.</b> Jaune cuir. Jaune de Philadelphie. Brun cuir. Nankin. Chrysaniline.	S'extrait des résidus de la fabrication de la fuchsine. On l'isole par réduction au zinc des grenats, cerises, etc. Le produit commercial renferme plus ou moins d'impuretés (fuchsine, cerise, grenat) c'est un mélange des deux produits en C <sup>20</sup> et C <sup>19</sup> .	 <p style="text-align: center;">C<sup>19</sup> H<sup>15</sup> N<sup>3</sup>. NO<sup>2</sup>H C<sup>20</sup> H<sup>17</sup> N<sup>3</sup>. NO<sup>2</sup>H</p>
566	a <i>Chlorhydrate de tétraméthyl triamidophénylacridine.</i> b <b>Rhéonine.</b>	Chauffage du chlorhydrate de métamido-phénylauramine à 200° environ.	 <p style="text-align: center;">C<sup>28</sup> H<sup>24</sup> N<sup>4</sup>. HCl</p>

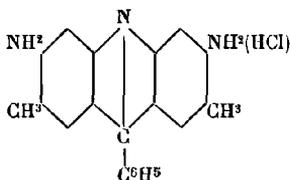
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>RUDOLPH K. OEHLEK <i>D.R.P.</i>, 43720, 26 octobre 1887. <i>Monit. scient.</i> (1888), 656. <i>D.R.P.</i>, 45294, 20 décembre 1887. <i>Monit. scient.</i> (1888), 656.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brunâtre. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune. <b>Alc.</b> : Solution jaune orangé, avec fluorescence verte. <b>HCl</b> : Précipité orangé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune verdâtre avec fluorescence verte, par dilution, précipité orangé. <b>Alc. caust.</b> : Précipité jaunâtre, soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton mordancé au tannin en jaune analogue à l'auramine. <b>Solidité</b> : Résiste mieux aux acides que l'auramine, même fugacité à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup> bouillant. <b>SnCl<sup>2</sup></b> : Rien.</p>
<p>NICHOLSON (1862) A-W. HOFMANN <i>Wagner's Jahresber</i> (1862), 346. O. FISCHER et KOERNER <i>Ber.</i> (1884), 27, 203. ANSCHÜTZ <i>Ber.</i> (1884), 27, 433.</p>	<p><b>Asp</b> : Poudre orangée ou jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé. <b>HCl</b> : Rien. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune orangé, avec fluorescence verte, par dilution, rien. <b>Alc, caust</b> : Précipité jaune clair, soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> S'emploie pour la teinture du cuir et l'impression du coton comme couleur rongéant. <b>Solidité</b> : Assez solide aux acides et aux alcalis, fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Fibre démontée par l'acide acétique bouillant, la liqueur alcalinisée colore l'éther en jaune avec fluorescence verte.</p>
<p>BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 82989, 16 décembre 1894. <i>Monit. scient.</i> (1896), 56. <i>Brev. franc.</i>, 244660, 26 janvier 1895.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune brun avec fluorescence verte. <b>HCl</b> : Solution brun rouge avec fluorescence orangée, <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution brune, fluorescence verte, par dilution, solution brun rouge avec fluorescence orangée. <b>Alc. caust.</b> : Précipité brun clair.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton en nuances analogues à la phosphine. Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
567	a Nitrate de méthylphosphine. b <b>Méthylphosphine.</b>	Chauffage à 200° d'un mélange de paratoluidine, de chlorhydrate de paratoluidine et de métanililine, en présence de chlorure ferrique.	 $\text{C}^{20} \text{H}^{17} \text{N}^3, \text{NO}^3\text{H}$
568	a Chlorhydrate de tétraméthyl diamidodiméthylacridine. b <b>Phosphine brevetée G</b> "                  " <b>R</b> "                  " <b>M</b>	Alcoylation par l'alcool méthylique et HCl, du jaune d'acridine ou de la benzoflavine.	 $\text{C}^{19} \text{H}^{23} \text{N}^3, \text{HCl} \quad (?)$
569	b <b>Chrysotoluidine.</b>	Chauffage de l'arséniate de paratoluidine à 130-150°. Action de $\text{C}^2\text{Cl}^6$ , $\text{SnCl}^4$ ou $\text{Hg}(\text{NO}^3)$ sur la paratoluidine.	$\text{C}^{21} \text{H}^{21} \text{N} \quad (?)$

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>MEISTER L. et BRÜNING  <i>D.R.P.</i>, 65985, 1<sup>er</sup> av. 1892  <i>Monit. scient.</i> (1892), 397.  <i>D.R.P.</i>, 78377, 2 juin 1894  <i>D.R.P.</i>, 79877, 12 juin 1894  <i>Monit. scient.</i> (1895), 66.165</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun.  <math>H^2O</math> : Solution jaune brun.  <math>HCl</math> : Solution brun rouge, avec fluorescence orangée.  <math>H^2SO^4</math> : Solution brun clair, par dilution rouge brun.            Alc. caust. : Précipité brun, soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>            Teint le coton mordancé au tannin en jaune orangé.            Même solidité et même caractérisation sur fibre que phosphine.</p>
<p>J. SCHMIDT et JEDLICKA            IND. CHIM. BALE  <i>D.R.P.</i>, 79703, 23 mai 1894  <i>Monit. scient.</i> (1895), 166.  <i>Brev. franç.</i>, 244916, 8 octobre 1894.  <i>Monit. scient.</i> (1895), 185.</p>	<p>Asp. : Poudre orangée.  <math>H^2O</math> : Solution jaune orangé.  <math>HCl</math> : Solution brun rouge.  <math>H^2SO^4</math> : Solution brune, par dilution jaune brun.            Alc. caust. : Précipité jaune sale, soluble dans l'éther avec fluorescence verte.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>            Teint le coton en nuances orangées plus belles que phosphine.</p>
<p>GIRARD DE LAIRE            et CHAPOTEAUT  <i>Traité des dérivés de la houille</i>, 515.             A.-W. HOFMANN  <i>Ber.</i> (1869), 2, 379.</p>	Pas dans le commerce.	

## COULEURS DÉRIVÉES DE L'ACRIDINE

TYPE DE PRÉPARATION :

**Phényldiamidodiméthylacridine**  
(Chlorhydrate)*Benzo, flavine*Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 564.

**Préparation.** — S'obtient par l'action de la benzaldéhyde sur la métatolylène diamine, puis en chauffant sous pression le produit de la réaction avec l'acide chlorhydrique, et l'oxydant finalement avec le perchlorure de fer.

Dans une première phase de la réaction, il se forme du *tétramidoditolylphénylméthane*, dans une deuxième phase, on transforme ce corps en *hydrodiamidodiméthylphénylacridine*, enfin dans une troisième phase ce corps perd H<sup>2</sup> et donne la *diamidophényldiméthylacridine* ou *Benzo, flavine*.

*1° Formation du tétramidoditolylphénylméthane*

On emploiera les réactifs suivants :

<i>Sulfate de métatolylène diamine</i>	<i>20 gr. ;</i>
<i>Benzaldéhyde</i>	<i>5 gr. 5 ;</i>
<i>Alcool à 50 °'</i>	<i>40 gr</i>

Le mélange des réactifs sera introduit dans un ballon de 125 cc. chauffé au réfrigérant à reflux. On maintiendra le mélange à une ébullition modérée. Le sulfate de métatolylène diamine se dissoudra peu à peu : il est soluble dans l'eau alcaline, tandis que le sulfate de tétramidotolylphénylméthane y est insoluble. On constatera qu'au début de la réaction le liquide ne précipite plus par l'eau, mais à mesure que la condensation s'avance, le précipité devient de plus en plus abondant.

*L'opération sera terminée*, lorsque l'odeur de benzaldéhyde aura complètement disparu et que le dépôt du sulfate de la base n'augmentera plus par addition d'eau dans la solution alcoolique. Lorsque ce résultat aura été atteint, on chassera la majeure partie de l'alcool au bain-marie, et on reprendra le résidu par l'eau pour que la précipitation soit complète. Le produit ainsi obtenu, constitué par le sulfate de tétramidotolylphénylméthane est employé directement après avoir été essoré à la trompe et séché sur brique, à la préparation de *l'hydrodiamidodiméthylphénylacridine*.

2° *Transformation du tétramidotolylphénylméthane en hydrodiamidodiméthylphénylacridine.*

On emploiera les réactifs suivants :

*Sulfate de tétramidotolylphénylméthane brut* 20 gr. ;  
*Acide chlorhydrique ordinaire étendu de son volume d'eau* 72 gr.

Le mélange sera introduit dans un tube scellé, et chauffé trois heures dans le bain d'huile Berthelot vers 130°-140°. Après refroidissement, on ouvrira le tube avec les précautions habituelles. Il renfermera de fines aiguilles rougeâtres constituées par le chlorhydrate de l'hydrodérivé. Ce corps peut être employé directement, sans autre purification, à la préparation de la *Benzoflavine*.

*Transformation de l'hydrodérivé en benzoflavine, par oxydation*

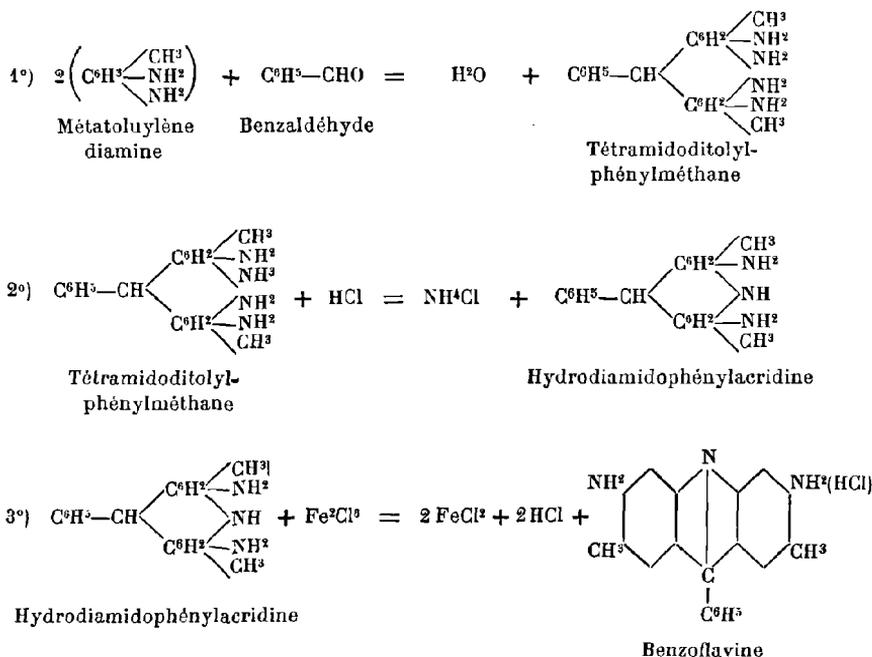
On pèsera :

*Chlorhydrate d'hydrodiamidodiméthylphénylacridine* 20 gr. ;  
*Perchlorure de fer à 30 0/0 (Fe<sup>3</sup> Cl<sup>6</sup>, 6 H<sup>2</sup>O)* 70 gr. ;  
*Chlorure de zinc* 20 gr.

L'hydrobase sortant du tube scellé, s'oxyde déjà à l'air et on pourrait arriver à la transformer complètement en matière colorante, en faisant passer longtemps de l'air dans ses solutions. L'emploi des oxydants faibles, comme le perchlorure de fer, donne des résultats beaucoup plus rapides et beaucoup plus réguliers.

L'hydrobase étant dissoute dans l'eau chlorhydrique, on refroidit la solution, placée dans un vase à précipiter de 500 cc., aux environs de 0°, après y avoir ajouté le chlorure de zinc, puis on y fait couler en une seule fois, en agitant, la solution de perchlorure de fer également refroidie vers 0°. La benzoflavine se sépare aussitôt sous forme d'un volumineux précipité jaune orangé, qu'on recueille sur filtre, essore sur brique en plâtre, puis sèche à l'étuve vers 50°-60°.

#### Equations de la réaction :

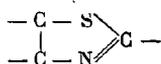


**Caractères** - Voyez Tableaux : N° 564.

## XI<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES THIAZOLIQUES OU THIOBENZÉNYLIQUES

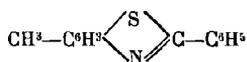
---

Généralités. — On appelle dérivés thiazoliques des corps renfermant la chaîne :



Les dérivés les plus simples sont incolores ; telles sont les combinaisons découvertes par A.-W. Hofmann (1) en chauffant les anilides avec du soufre, ou suivant Jacobsen (2) en oxydant les thioanilides avec du ferricyanure.

Gattermann et Pfizinger (3) ont préparé, suivant cette dernière méthode, le *Benzényltolumercaptan* :



Ce corps qui se présente en aiguilles incolores, fusibles à 122°-123°, peut être envisagé comme l'anhydrobase d'un orthoamido mercaptan.

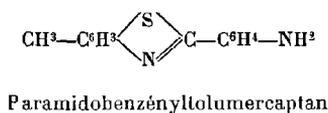
La propriété tinctoriale n'apparaît dans ces composés, que par l'introduction de groupes salifiables, en para par rapport à l'atome de carbone soudé à l'azote et au soufre.

(1) *Ber.* XII (1879), 2359.

(2) *Ber.* XIX (1886), 1068.

(3) *Ber.* XXII (1889), 424.

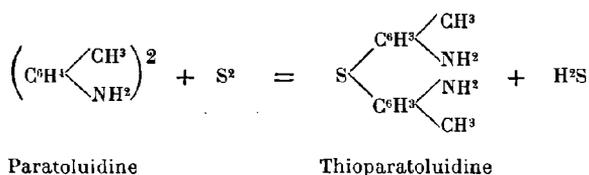
Le dérivé amidé du *Benzényltolumercaptan*, qui, nous le verrons plus loin, est identique avec la *Déhydrothioparatoluidine*, quoique peu coloré, possède une affinité marquée pour les fibres végétales ou animales :



La propriété tinctoriale croît, d'autre part, dans les composés à poids moléculaire plus élevé, renfermant, comme la *Primuline de Green*, plusieurs fois le noyau thiazolique.

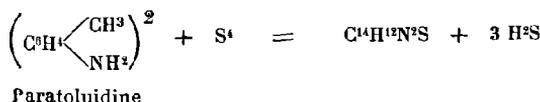
**Mode de formation.** — *Chauffage des amines paraméthylées avec du soufre.* — C'est le seul mode de préparation utilisé industriellement.

Lorsqu'on chauffe la paratoluidine avec du soufre, à température modérée, 120°-140°, en présence d'un corps capable d'absorber l'hydrogène sulfuré, PbO par exemple, il se forme de la *thioparatoluidine*, base incolore découverte par Merz et Weith (1) fusible à 103°.



En employant une quantité de soufre plus grande et en supprimant PbO, Dahl obtint une nouvelle base légèrement colorée en jaune, présentant en solution alcoolique un magnifique dichroïsme bleu, fusible à 191° (2).

Green qui étudia la réaction, admettait qu'elle se faisait avec quatre atomes de soufre.



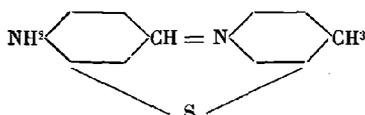
(1) *Ber.* IV, 395.

(2) *D. R. P.*, 53958. 9 juin 1888. *Monit. scient.* (1889), 459.

PRIMULINE. — Il montra, d'autre part, qu'en élevant la température vers 200°-250° et en employant une plus forte proportion de soufre, on obtenait une nouvelle base, très peu soluble dans les divers dissolvants et fondant à très haute température : la *Primuline*, corps coloré en jaune et doué de propriétés tinctoriales particulières (1).

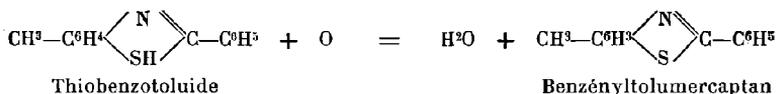
Constitution. — L'étude de la *Déhydrothioparatoluidine* montra que ce corps, ainsi que la *Primuline*, ne renfermait qu'un seul groupe NH<sup>2</sup> diazotable.

Green admettant que la *Déhydrothioparatoluidine* se formait par élimination de quatre atomes d'hydrogène de la thioparatoluidine, lui assigna la constitution suivante :

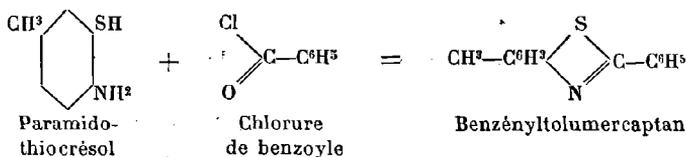


*Travaux de Gattermann et Pfitzinger.* — Gattermann et Pfitzinger (2) ont montré que l'atome de soufre ne reliait pas les deux noyaux benzéniques comme dans la thioparatoluidine.

Nous avons vu, en effet, que ces savants avaient préparé le *Benzényltolumercaptan* en oxydant la thiobenzotoluide par le ferricyanure de potassium :



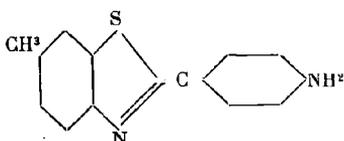
Ce corps prend également naissance en décomposant le dérivé diazoïque de la déhydrothioparatoluidine par l'alcool bouillant, ou, suivant Hess, en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le paramonoamidothiocrésol.



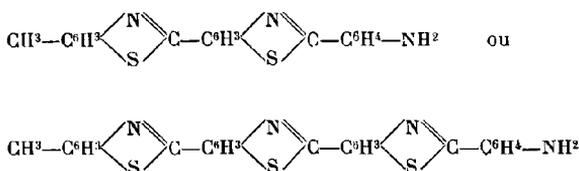
(1) GREEN. — *Journ. of chem. Ind.*, mars 1888, 227.

(2) *Ber.* XXII (1889), 422.

Ces deux synthèses jointes à l'étude des produits de dédoublement de ce corps par la potasse caustique, lesquels sont l'*amidothiocrésol* et l'*acide benzoïque*, ont permis de fixer la formule de la déhydrothioparatoluidine :



Gattermann et Pfitzinger ont établi, d'autre part, que la *Primuline* se formait par condensation de deux ou trois molécules de Déhydrothioparatoluidine avec quatre atomes de soufre, sa formule serait donc :



Le poids moléculaire de cette couleur n'ayant pas été déterminé, on ne peut être fixé sur sa formule exacte qui est peut-être encore plus compliquée. Le produit commercial est un mélange de produits plus ou moins condensés et renferme souvent de la déhydrothiotoluidine.

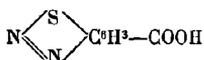
Les homologues de la paratoluidine, la métaxylidine et la cumidine donnent également des couleurs analogues.

**Propriétés.** — La primuline et les bases thio benzényliques sont des matières colorantes jaunes très peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, leur meilleur dissolvant est l'alcool amylique.

**Action des acides.** — Avec les acides elles donnent des sels facilement dissociables par l'eau.

Traitées par l'acide sulfurique fumant, elles donnent des acides sulfoniques dont les sels alcalins sont solubles dans l'eau. La *primuline commerciale* est le sel de sodium de la base sulfonée.

*Action des alcalis.* — Fondues avec la potasse caustique, la déhydrothioparatoluidine et la primuline donnent de l'*acide paramidobenzoïque*, de l'*amidothiocrésol* et un diazosulfure :



*Action de l'acide nitreux : Diazotation.* — Traitées par l'acide nitreux, elles donnent des dérivés diazoïques se copulant aux phénols et aux amines pour donner des matières colorantes substantives pour coton, dont quelques-unes ont acquis une importance considérable. Cette réaction peut être effectuée directement sur la fibre et a reçu des applications intéressantes.

Le dérivé diazoïque de la primuline est très instable à la lumière, on a fondé sur cette propriété un procédé d'impression photographique ; par contre, en liqueur acide il possède une stabilité assez grande à la chaleur, les solutions alcalines chaudes se décomposent avec facilité ; si la réaction a été effectuée sur fibre, il se forme une matière colorante jaune, stable, probablement phénolique.

*Jaune de Thiazol.* — Le sel diazoïque de la déhydrothiotoluidine sulfonée réagit lentement, en solution acétique, sur une molécule de cette base pour donner une belle matière colorante non diazotable : le *Jaune de Thiazol*. Il se forme probablement un dérivé diazoamidé.

*Diazoprimuline et protochlorure d'étain.* — *Action des aldéhydes.* — La *Primuline diazotée* chauffée avec le protochlorure d'étain, donne une nuance jaune pâle, probablement l'*hydrazine correspondante*. Toute une série de nuances jaunes peuvent être obtenues en plongeant une étoffe teinte en primuline diazotée, décolorée par  $\text{SnCl}_2$ , dans des solutions de différentes aldéhydes ou cétones : benzaldéhyde, acétone, glucose, etc. Toutes les hydrazones de cette série sont très sensibles à la lumière et ne présentent qu'un intérêt purement théorique.

*Diazoprimuline et sulfite de soude.* — La *primuline diazotée*, traitée par le sulfite de soude bouillant, donne un jaune très clair qui ne peut être combiné aux phénols et aux amines, probablement une combinaison diazosulfitée analogue à celles étudiées par Feer (Voyez page 270).

*Diazoprimuline et ammoniaque.* La primuline diazotée, traitée par l'ammoniaque, donne une matière colorante jaune de constitution inconnue, le *Mimosa*.

Les azoïques dérivés de la primuline sont facilement réduits par la poudre de zinc ou l'hydrosulfite de soude en régénérant la base inaltérée.

*Action des oxydants.* — La primuline et la déhydrothiopatoluidine, traitées par l'acide chromique donnent des nuances vert olive ; avec les hypochlorites alcalins, il se forme une matière colorante jaune très stable : le *Jaune de chloramine*.

*Anhydride acétique.* — La déhydrothiopatoluidine donne un dérivé monoacétylé fusible à 227°.

*Méthylation.* — Traitée par l'alcool méthylique et HCl, elle donne un chlorure de méthylammonium qui constitue une belle matière colorante jaune verdâtre : la *Thioflavine T*.

*Action du soufre.* — Chauffée avec du soufre, la déhydrothiopatoluidine se transforme en base de la primuline.

**Propriétés tinctoriales.** — La primuline se fixe directement sur le coton non mordancé, en bain neutre ou légèrement alcalin, à la façon des couleurs de benzidine ; on obtient ainsi une nuance jaune soufre avec léger dichroïsme vert, plus accentué dans les teintures sur laine ou sur soie. La nuance ainsi obtenue est très fugace à la lumière et n'offre que peu d'intérêt.

Le chlorure de méthylammonium de la déhydrothiopatoluidine (Thioflavine T) n'a que peu d'affinité pour le coton non mordancé, mais monte très bien sur coton mordancé au tannin : il donne un jaune verdâtre.

La primuline, traitée par les hypochlorites alcalins, donne une matière colorante jaune orangé, montant directement sur coton : le *Jaune de chloramine*.

*Diazotation sur fibre.* — La propriété la plus intéressante de la primuline consiste dans la facilité avec laquelle cette couleur peut être

diazotée sur fibre, par passage en bain de nitrite acidulé, puis transformée en matières colorantes azoïques par passage dans des bains de phénates alcalins ou de sels d'amines.

En raison de leur insolubilité d'une part, et en outre de l'affinité marquée de la base pour le coton, les couleurs ainsi fixées présentent une grande solidité au lavage et aux alcalis.

On obtient ainsi des teintes très diverses, le  $\beta$  naphthol donne un rouge vif, l' $\alpha$  naphthol un rouge violacé, la résorcine un orangé, le phénol et l'acide salicylique des jaunes, la métaphénylène diamine un brun violacé.

Les naphtylamines, principalement l' $\alpha$  naphtylamine, donnent des nuances très sensibles aux acides et inutilisables, les naphtylamines alcoylées, par exemple l'éthyl  $\beta$  naphtylamine, donnent au contraire des nuances résistant aux acides.

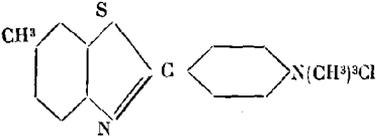
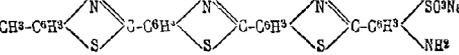
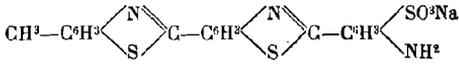
La résistance à la lumière de toutes ces nuances est malheureusement assez faible.

En faisant réagir la déhydrothioparatoluidine, la primuline ou leurs homologues diazotés sur les phénols ou les amines sulfonés, on obtient une série de matières colorantes solubles possédant la propriété de teindre le coton non mordancé sur bain alcalin, tels sont l'*Erika*, les *Géranines*, les *Jaunes* et *Orangés pour coton*, les *Benzobrun*s, etc.

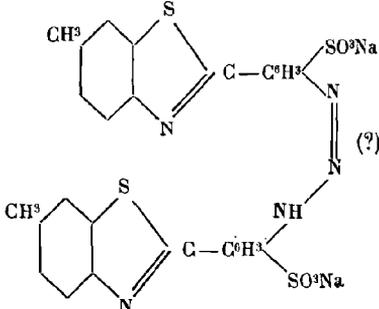
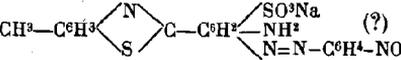
*Chlorage.* — Quelques-unes de ces couleurs présentent une grande solidité au chlorage, propriété partagée à un degré plus ou moins grand par la plupart des colorants thio benzényliques.

*Solidité à la lumière.* — Elle dépend des amines ou phénols copulés. Certaines couleurs renfermant des groupes tinctogènes comme le *Jaune Oriol* (primuline azosalicylate de sodium) se fixent sur mordants métalliques.

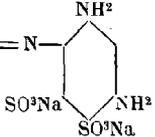
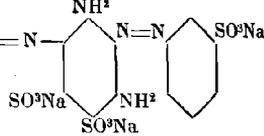
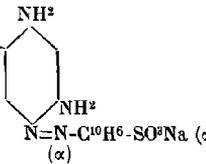
---

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
570 571	a <i>Chlorométhylate de la diméthyl déhydrothioparatoluidine.</i> b <b>Thioflavine T.</b> b <b>Thioflavine S.</b>	Chauffage de la déhydrothioparatoluidine avec de l'alcool méthylique et HCl à 180°. Dérivé sulfonique (pour soie).	 <p style="text-align: center;">C<sup>17</sup> H<sup>10</sup> N<sup>2</sup> S Cl</p>
572 573	a <i>Dérivé monosulfonique d'un produit de condensation de la déhydrothioparatoluidine.</i> b <b>Primuline.</b> Jaune primuline. Polychromine. Sulphine. Carnotine. Thiochromogène. Auréoline. b <b>Chromine R et G.</b>	Chauffage de la paratoluidine avec un excès de soufre, à 200°. Sulfonation de la base par l'acide sulfurique fumant. Chauffage de la déhydrothiotoluidine avec du soufre, méthylation et sulfonation. Action de CH <sup>3</sup> I sur la Primuline	 <p style="text-align: center;">ou</p>  <p style="text-align: center;">C<sup>21</sup> H<sup>14</sup> N<sup>3</sup> S<sup>3</sup> O<sup>3</sup> Na ou C<sup>28</sup> H<sup>17</sup> N<sup>4</sup> S<sup>4</sup> O<sup>3</sup> Na</p>
574	b <b>Jaune chloramine.</b> Thiophosphine. Oxyphénine.	Action des hypochlorites alcalins sur la déhydrothiotoluidine sulfonée ou la primuline.	Constitution inconnue

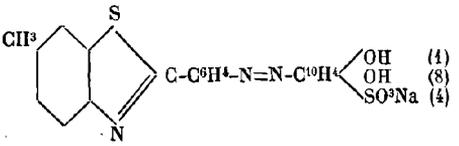
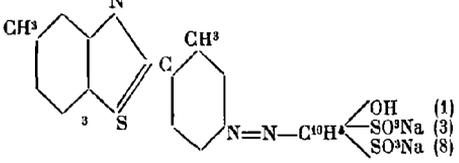
LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>ROSENHECK L. CASSELLA <i>D.R.P.</i>, 51738, 16 octobre 1888. <i>Friedlaender</i>, <b>2</b>, 299. <i>Brev. franç.</i>, 190335.</p>	<p>Asp. : Poudre cristalline jaune. H<sup>2</sup>O : Solution jaune. Alc. : Solution jaune, dichroïsme vert. HCl : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution incolore, par dilution, solution jaune. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton engallé en jaune très pur, la soie en jaune verdâtre dichroïque. <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, résiste assez bien au chlore.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre démontée par l'alcool. CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Rien.</p>
<p>A. GREEN <i>Monit. scient.</i> (1888), 996. <i>Journ.of.Chim.Ind.</i>, 1888.</p> <p>PFITZINGER <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 330.</p> <p>L. GATTERMANN <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 422.</p> <p>GATTERMANN et PFITZINGER <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 1063.</p> <p>ANSCHÜTZ et SCHULTZ <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 580.</p> <p>JACOBSEN <i>Ber.</i> (1889), <b>22</b>, 330.</p> <p>DAHL <i>D.R.P.</i>, 47102, 9 juin 1888 <i>Monit. scient.</i> (1889), 459.</p>	<p>Asp : Poudre jaune verdâtre. H<sup>2</sup>O : Solution jaune souvent trouble. HCl : Précipité jaune orangé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution jaune sale, fluorescence verte, par dilution, précipité jaune orangé. Alc. caust : Rien. Fraudes : Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé sur bain neutre ou légèrement alcalin en jaune verdâtre : diazotée sur fibre et développée donne : avec <math>\beta</math> et <math>\alpha</math> naphтол : un rouge ; avec <i>résorcine</i> : orange ; avec <i>phénol et Ac. salicylique</i> : jaune ; avec <i>M. phénylènediamine</i> : brun ; avec <i>éthyl <math>\beta</math> naphtylamine</i> : rouge vineux ; avec <i>amidodiphénylamine</i> : jaune verdâtre. <b>Solidité</b> : Toutes ces couleurs résistent assez bien au lavage, au savon et aux alcalis, faible solidité à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Hydrosulfite de soude : Fibre jaune clair, à nouveau diazotable.</p>
<p>GUINON, PICARD et JAY <i>Brev. franç.</i>, 209519, 14 novembre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 663.</p> <p>F.-F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 65402, 30 juin 1892 <i>Monit. scient.</i> (1893), 320.</p> <p>CLAYTON ANILIN C<sup>o</sup> <i>Eng. pat.</i> (1892), 5761.</p>	<p>Asp. : Poudre jaune brun. H<sup>2</sup>O : Solution jaune brun. HCl : Précipité orangé. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge sang, par dilution, précipité brunâtre. Alc. caust. : Précipité orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé sur bain alcalin, réserve très bien la soie. <b>Solidité</b> : Assez bonne solidité à la lumière, très solide au chlore et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Rien. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Fibre rouge ponceau.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
575	b <b>Mimosa.</b>	Action de l'ammoniaque sur la Primuline diazotée.	Constitution inconnue
576	a <i>Diazoamidodéhydrothiolidine, sulfonate de sodium.</i> b <b>Jaune de thiazol.</b> Turmérine. Jaune Clayton.	Action du diazo de la déhydrothiolidine sulfonée sur la déhydrothiolidine sulfonée en liqueur acétique.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{23} H^{19} N^3 S^2 O^6 Na^2</math></p>
577	a <i>Paranitrobenzèneazodéhydrothiolidine sulfonate de sodium.</i> b <b>Nitrophénine.</b>	Action de la paranitraniline diazotée sur la déhydrothiolidine sulfonée.	 <p style="text-align: center;"><math>C^{20} H^{14} N^3 S^2 O^5 Na</math></p>
578	b <b>Jaune alcalin R.</b>	Action de la benzidine diazotée sur la Primuline et l'acide salicylique.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES.	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>Ch RIS J.-R. GEIGY <i>D.R.P.</i>, 53666, 2 fév. 1890 <i>Monit. scient.</i> (1890), 1087 <i>Brev. franç.</i>, 203439, 29 février 1890. <i>Monit. scient.</i> (1890), 868.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune brun. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaunâtre. <b>HCl</b> : Précipité jaune orangé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaunâtre, par dilution, précipité jaune orangé. <b>Alc. caust.</b> : Précipité rouge orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé sur bain alcalin en jaune d'or. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière, au chlore et aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Fibre jaune clair. <b>CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre orangée.</p>
<p>A. GREEN (1887) PFITZINGER F.-F. BAYER <i>D.R.P.</i>, 53935, 28 av. 1889. <i>Monit. scient.</i> (1890), 750. CLAYTON ANILINE C<sup>o</sup> <i>Engl. pat.</i> (1889), 14207.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre jaune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune. <b>HCl</b> : Précipité orangé. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune brun, par dilution, précipité jaune rougeâtre. <b>Alc. caust.</b> : Solution orangée, puis précipité rougeâtre.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton non mordancé sur bain neutre ou alcalin en un beau jaune verdâtre. Non diazotable. <b>Solidité</b> : Très fugace à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>NaOH</b> : Fibre ponceau. <b>CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup></b> : Rien.</p>
<p>CLAYTON ANILINE C<sup>o</sup> <i>Engl. pat.</i> (1893), 24870. DAHL <i>D. R. P.</i>, 57095, 10 janvier 1889.</p>	<p><b>Asp.</b> : Poudre brune. <b>H<sup>2</sup>O</b> : Solution jaune orangé. <b>HCl</b> : Précipité jaune. <b>H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup></b> : Solution jaune d'or, par dilution, précipité jaune. <b>Alc. caust.</b> : Solution violette.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> Teint le coton non mordancé en jaune verdâtre.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> <b>Solidité</b> : Peu solide à la lumière, peu solide aux alcalis. <b>NaOH</b> : Fibre lâche violet. <b>CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup></b> : Fibre jaune d'or.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
579	a <i>Primuline azosalicylate de sodium.</i> b <b>Jaune Oriol.</b> Jaune pour coton R. (Badische). Jaune alcalin.	Action du diazo de la Primuline ou de la déhydrothioparato-luidine sulfonée sur le salicylate de sodium.	Primuline—N=N— 
580	a <i>Primuline azométaphénylènediaminedisulfonate de sodium.</i> b <b>Orangé pour coton G.</b> (Badische).	Action de la primuline diazotée sur la métaphénylènediamine disulfonée.	Primuline—N=N— 
581	b <b>Benzobrun 5 R.</b> (Bayer). Brun alcalin R.	Obtenu avec la métaphénylène diamine non sulfonée.	
582	b <b>Rouge Atlas.</b>	Obtenu avec la métatolylène diamine.	
583	a <i>Primuline azométadiamido benzène disulfonate de sodium, azobenzène sulfonate de sodium.</i> b <b>Orangé pour coton R.</b> (Badische).	Action de l'acide métanilique diazoté sur l'orangé pour coton G.	Primuline—N=N— 
584	a <i>Primuline azométaphénylènediamineazo α naphthalènesulfonate de sodium.</i> b <b>Terracotta F.</b>	Action de la primuline diazotée sur la couleur obtenue en copulant l'acide diazonaphthionique avec la métaphénylènediamine.	Primuline—N=N— 

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>DAHL cédé à BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 48465, 21 août 1888 <i>Monit. scient.</i> (1889), 459.</p> <p>J.-R. GEIGY <i>Brev. franç.</i>, 192628.</p>	<p>Asp. : Poudre brun rouge. H<sup>2</sup>O : Solution orangé jaunâtre. HCl : Précipité jaune brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge cerise, par dilution, précipité jaune brun. Alc. caust. : Solution rouge orangé.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> S'emploie en impression sur coton, avec les sels de chrome, donne un jaune brun. Solidité : Assez bonne solidité au savonnage et à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. NaOH : Fibre ponceau, CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Fibre orangée.</p>
<p>C. MÜLLER BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 73369, 9 juil- let 1893.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution jaune orangé. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution orangé brun, par dilution, précipité rougeâ- tre, Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé en jaune orangé. Solidité : Solidité moyenne à la lu- mière, bonne solidité aux alcalis.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Fibre très lentement déco- lorée. HCl à 1/2 : Fibre rouge brun.</p>
<p>C. MÜLLER BADISCHE <i>D.R.P.</i>, 73369, 9 juil- let 1893.</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution rouge orangé. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge vif, par dilution, précipité rougeâtre. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé en orangé rougeâtre. Solidité : Comme orangé G.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Comme orangé G.</p>
<p>WALTER J.-R. GEIGY <i>Brev. franç.</i>, 203439, 29 février 1890. <i>Monit. scient.</i> (1890), 868</p>	<p>Asp. : Poudre brune. H<sup>2</sup>O : Solution brune. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution violet rouge, par dilution, précipité brun. Alc. caust. : Précipité brun.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé en rouge brun. Solidité : Peu solide à la lumière, bonne solidité aux alcalis,</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Fibre plus claire. NaOH : Fibre plus rouge.</p>

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
585	a <i>Déhydrothioparatoluidine azodioxynaphtalène sulfonique 1.8.4.</i> b <b>Géranine G.</b>	Action de la déhydrothioparatoluidine sulfonée diazotée, sur la dioxynaphtaline sulfonée 1.8.4.	 <p style="text-align: right;"> <math>\begin{matrix} \text{OH} &amp; (1) \\ \text{OH} &amp; (8) \\ \text{SO}^3\text{Na} &amp; (4) \end{matrix}</math> </p>
586	b <b>Rouge Stanley.</b> Rouge pour drap Clayton.	Obtenu avec le $\beta$ naphтол.	
587	a <i>Déhydrothiométaxyldine azo <math>\alpha</math> naphтол <math>\epsilon</math> disulfonate de sodium.</i> b <b>Erika B.</b>	Action de la déhydrothiométaxyldine diazotée sur l' $\alpha$ naphтол $\epsilon$ disulfonique.	 <p style="text-align: right;"> <math>\begin{matrix} \text{OH} &amp; (1) \\ \text{SO}^3\text{Na} &amp; (3) \\ \text{SO}^3\text{Na} &amp; (8) \end{matrix}</math> </p> <p style="text-align: center;"> <math>\text{C}^{23} \text{H}^{19} \text{N}^3 \text{S}^3 \text{O}^7 \text{Na}^3</math>  <math>\text{C}^{23} \text{H}^{20} \text{N}^3 \text{S}^2 \text{O}^5 \text{Na}</math> </p>
588	b <b>Géranine 2 B.</b>	Obtenue avec la dioxynaphtaline sulfonée 1.8.4.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>F.-F. BAYER D.R.P., 73349, 5 fév. 1893 Monit. scient. (1894), 70.</p>	<p>Asp. : Poudre rouge. H<sup>2</sup>O : Solution rouge. HCl : Précipité rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge violacé, par dilution, précipité rouge. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint le coton non mordancé en rose jaunâtre et rouge vif. Solidité : Moyenne à la lumière.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Fibre décolorée, différence avec Erika.</p>
<p>SCHULTZ A. G. FÜR ANILINE D.R.P., 63951, 19 octobre 1888. Monit. scient. (1892), 77. F.-F. BAYER D.R.P., 73379, 5 fév. 1893 Monit. scient (1890), 868</p>	<p>Asp. : Poudre rouge brun. H<sup>2</sup>O : Solution rouge cerise. HCl : Précipité rouge. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge cerise, par dilution, précipité rouge. Alc. caust. : Précipité rouge vif.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Très employé pour obtenir des roses sur coton. Solidité : Bonne solidité à la lumière et au chlore.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Fibre décolorée à la poudre de zinc. CaCl<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : Rien.</p>

MATIÈRES COLORANTES THIAZOLIQUES  
OU THIOBENZÉNYLIQUES

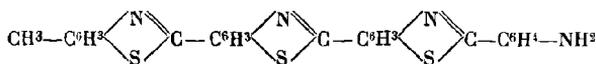
---

TYPE DE PRÉPARATION :

**Produit de condensation de la Déhydrothioparatoluidine**

---

*Base de la Primuline*



Littérature : *Voyez Tableaux* : N° 572.

**Préparation.** — La primuline s'obtient en chauffant la paratoluidine avec du soufre, puis en sulfoconjuguant le produit de la réaction qui est la base de la primuline.

On emploie les réactifs suivants :

<i>Paratoluidine</i>	<i>20 gr.</i>
<i>Soufre</i>	<i>14 gr.</i>

On mélangera intimement les réactifs et on les placera dans un pot en faïence de 100 cc. environ, chauffé dans un bain d'huile où plonge un thermomètre. On élèvera progressivement la température vers 220°, puis lentement on portera le bain vers 250°. Le mélange jaunira peu à peu et il se dégagera de l'hydrogène sulfuré. La réaction sera terminée lorsque le dégagement de gaz sulfhydrique aura complètement cessé. On aura finalement une masse jaune qui constituera la base de la primuline.

*Sulfoconjugaison de la base de la primuline.*

La base pulvérisée sera introduite dans un ballon bien sec chauffé au bain-marie, et on l'additionnera de quatre fois son poids d'acide sulfurique fumant à 30 % d'anhydride.

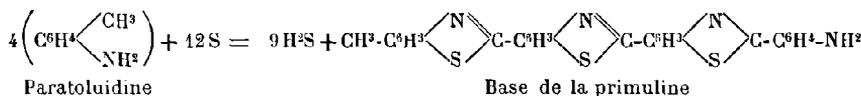
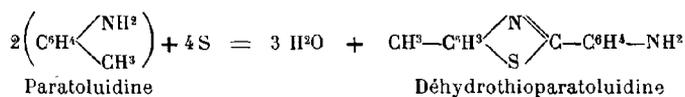
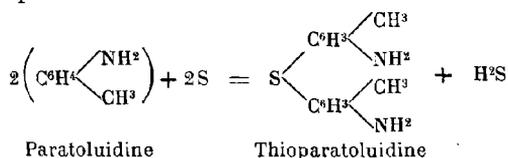
La primuline se dissoudra en un liquide jaune brun fluorescent. Au bout de cinq minutes de chauffage environ, la sulfoconjugaison sera terminée.

On versera alors le liquide dans 10 fois son volume d'eau glacée. Il se précipitera une poudre jaune insoluble dans l'eau qu'on lavera avec ce liquide jusqu'à non-acidité, c'est le dérivé sulfoconjugué de la base de la primuline. Ce composé se dissout facilement dans les alcalis et constitue à l'état de sel de soude la *primuline commerciale*.

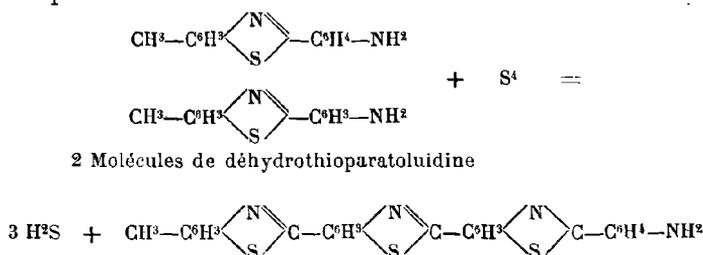
On dissoudra le dérivé sulfoconjugué dans une solution aqueuse saturée de carbonate de soude qu'on emploiera en quantité juste suffisante pour saturer le groupement sulfonique. On évaporera ensuite la solution au bain-marie et on obtiendra un sel de soude de couleur jaune verdâtre.

### Equations de la réaction.

On peut représenter l'action du soufre sur la paratoluidine par les équations suivantes :



On peut également supposer que la base de la primuline prend naissance par condensation de deux molécules de déhydrothioparatoluidine d'après l'équation :



Caractères. — Voyez Tableaux : N° 572.

### Formation directe d'azoïques sur fibre avec la primuline

On fera trois bains ayant la composition suivante :

A. — *Bain de Primuline :*

<i>Primuline</i>	5 gr.
<i>Sel marin</i>	20 gr.
<i>Eau</i>	2 litres

B. — *Bain de diazotation :*

<i>Eau</i>	1 litre
<i>Nitrite de soude</i>	3 gr.

Ajouter très lentement en agitant :

<i>Acide sulfurique à 66°</i>	3 gr.
-------------------------------	-------

C. — *Bain de développement pour rouge :*

$\beta$ <i>Naphtol</i>	2 gr.
<i>Soude caustique</i>	3 gr.
<i>Eau</i>	800 cc.

On plongera 10 gr. de coton préalablement mouillé à l'eau dans le bain A, chauffé vers 90° au bain-marie, et l'on y manœuvrera une demi-heure. Au cours de cette opération, le coton prendra une teinte jaune clair, on le rincera ensuite à l'eau, puis on le portera humide dans le bain B, où on le manœuvrera pendant cinq minutes. La couleur brunira légèrement, on rincera de nouveau le coton à l'eau, puis on le portera dans un bain C dont la composition varie suivant la nuance à obtenir.

On y manœuvrera le coton pendant un quart d'heure puis on rincera.

Avec le phénol	on obtient un <i>jaune</i>
» résorcine	» <i>orangé</i>
» $\beta$ naphtol	» <i>rouge</i>
» métaphénylène diamine (chlorhydrate).	» <i>brun</i>

## XII<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES NON CLASSÉES

---

NOTA. — Nous n'étudierons dans cette classe que les matières colorantes obtenues *artificiellement* qui n'ont pu trouver place dans les classes précédentes, parce que leur constitution est inconnue, incertaine, ou bien ne présente pas de relations suffisamment nettes avec la constitution des couleurs de ces classes pour permettre un rapprochement.

### NOIR D'ANILINE

---

**Historique.** — L'action des agents oxydants sur l'aniline donne toujours en plus ou moins grande proportion, outre la *Mauvéine* et des matières colorantes brunes non étudiées, un colorant insoluble dont la nuance varie suivant les conditions de formation, du vert sombre au noir violacé. C'est le *Noir d'aniline*.

La formation de cette couleur, considérée longtemps comme un résidu sans valeur, fut signalée pour la première fois par Runge en 1834 (1) et Fritzsche en 1840 (2), Perkin en 1856 fit breveter en Angleterre sous le nom d'*Indisine* une couleur obtenue par la réaction du bichromate sur l'aniline.

C'est Grace Calvert (3) en 1860, qui eut le premier l'idée d'appliquer l'action du chlorate de potasse sur un sel d'aniline, à la formation d'une couleur, dite *Émeraaldine*, sur la fibre, par voie de teinture ou d'impression.

(1) RUNGE. — *Einleitung in die technische Chemie*, Berlin (1836).

(2) *Journ. f. pr. Ch.* (1840), t. XX, p. 454.

(3) GRACE CALVERT. — *Lectures on Coal Tar Colours*, Manchester (1861).

Kopp, en 1861 (1), reprit également ces essais, mais c'est Lightfoot (1763) (2) qui appliqua le premier, industriellement, le procédé consistant dans l'emploi combiné d'un chlorate, d'un sel d'aniline et de chlorure cuivrique.

Lauth, en 1864 (3), rendit le procédé facilement applicable à l'impression en substituant le sulfure de cuivre au chlorure cuivrique.

Depuis, un grand nombre de procédés ont été préconisés pour l'obtention du noir d'aniline : nous étudierons les principaux et renverrons pour la partie technique et historique aux excellents ouvrages de Nœlting (4), Nœlting et Lehne (5) et Kielmeyer (6).

**Modes de formation.** — Les agents oxydants les plus employés pour l'obtention du noir d'aniline sont les *chlorates* et les *chromates*. La présence d'un acide salifiant l'aniline est nécessaire à la réaction ; d'autre part, dans la pratique on doit additionner le mélange d'un sel métallique.

Les sels convenables sont ceux des métaux à plusieurs degrés d'oxydation tels que : cuivre, fer, manganèse, vanadium, cérium, etc.

L'emploi de sels métalliques a un double but, il tend à mettre en liberté l'acide chlorique ou l'acide chromique, et sert, d'autre part, d'agent de transport de l'oxygène sur l'aniline. Il suffit, en effet, d'une très petite quantité de certains de ces métaux pour provoquer l'oxydation d'une très forte proportion d'aniline. Les sels de vanadium sont les plus actifs ; suivant Witz (7) une partie de vanadium peut, en présence du chlorate, oxyder 270,000 parties de sel d'aniline.

Le métal le plus énergique après le *vanadium* est le *cérium*, puis viennent le cuivre, le fer et enfin le manganèse. Les chlorures de ces métaux sont, en général, plus actifs que les autres sels, ceux à acides organiques sont peu actifs. Il en est de même pour l'aniline, le chlorhydrate est le sel convenant le mieux, les sels à acides organiques présentent une action retardatrice très accentuée.

(1) *Monit. scient.* (1861).

(2) *Engl. pat.* n° 151, 17 janvier 1863.

(3) *Bull. de Mulhouse* (1864), t. II, p. 416.

(4) *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline*, Mulhouse (1889), Stuckelberg, édit.

(5) *Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck*, Julius Springer, Berlin (1892).

(6) *Die Entwicklung des Anilinschwarz in der Druckerei und Färberei*, Leipzig (1894).

(7) WITZ. — *Jahresber* (1877), p. 1239.

La présence d'un sel des métaux précités, n'est cependant pas absolument nécessaire à la formation du noir d'aniline.

On a pu, en effet, obtenir du noir d'aniline par l'électrolyse du sulfate d'aniline, il se rend au pôle positif (1).

Rosenstiehl (2) a également pu obtenir du noir d'aniline par l'action des composés oxygénés du chlore sur les sels d'aniline, en l'absence de toute trace de métal.

Néanmoins, la présence du sel d'un métal à plusieurs degrés d'oxydation, favorise singulièrement la formation du noir et est pratiquement indispensable à l'obtention industrielle du noir d'aniline.

**Propriétés.** — Le noir d'aniline présente les caractères d'une base faible; à l'état libre, il possède une coloration noir violacé et à l'état de sel une couleur vert foncé ou noir verdâtre. Ses sels sont très instables et facilement décomposés par l'eau.

**Solubilité.** — La base est insoluble dans la plupart des dissolvants. Elle se dissout cependant dans le phénol avec une coloration bleu verdâtre sombre, et dans l'aniline avec une coloration noir violacé.

**Action de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique concentré dissout le noir d'aniline avec une coloration violacée, l'eau en précipite le sulfate sous forme d'un précipité vert sombre.

L'acide sulfurique fumant le transforme en divers dérivés sulfoniques qui se dissolvent en vert foncé dans l'eau et en violet noir dans les alcalis (3).

**Action de l'anhydride acétique.** — L'anhydride acétique donne un dérivé acétylé faiblement coloré, insoluble dans l'acide sulfurique concentré (4).

**Agents alcoylants.** — Les iodures alcooliques paraissent donner des produits de substitution, mais les corps obtenus n'ont pu être isolés à l'état de pureté (5).

(1) COQUILLON. — *Compt. rend.* (1875), LXXXI, p. 408. — GOPPELSRÖDER, *Etudes électrolytiques des dérivés du benzol*, Mulhouse (1876).

(2) *Bull. de Mulhouse* (1876), p. 176.

(3) NIETZKI. — *Ber.* t. IX, p. 616.

(4) NIETZKI. — *Ber.* t. XI, p. 1094.

(5) NIETZKI. — *Ber.* t. XI, p. 1094.

*Oxydants.* — Les agents oxydants, le bichromate de potassium en particulier, agissent sur le noir d'aniline et le transforment en un noir violacé moins sensible aux acides que le noir primitif, c'est le *noir dit inverdissable*. Dans cette réaction, il se fixe du chrome à l'état de chromate de chrome, il est possible qu'il se forme le chromate d'une base nouvelle.

Une action plus énergique des oxydants transforme le noir d'aniline en quinone.

*Réducteurs.* — Les réducteurs donnent d'abord un leucodérivé insoluble qui se transforme à l'air en noir d'aniline, la recoloration est très rapide en présence des alcalis.

Les réducteurs énergiques : zinc et acide chlorhydrique, acide iodhydrique et phosphore rouge, décomposent le noir d'aniline et donnent de la *paraphénylène diamine*, de la *paradiamidodiphénylamine* et des traces de *diphénylamine*.

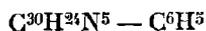
*Chaleur.* — Par distillation sèche, on obtient outre les bases ci-dessus indiquées, de l'aniline et de la diphénylparaphénylène diamine.

*Constitution.* — Les analyses du noir d'aniline indiquent qu'il dérive de l'aniline par élimination d'hydrogène ; sa formule brute la plus simple serait :  $C^6H^5N$ .

On n'est pas fixé sur le poids moléculaire de la substance, plusieurs formules ont été proposées :

$C^{42}H^{10}N^2$	formule	de Kayser (1)
$C^{48}H^{15}N^3$	»	de Nietzki
$C^{24}H^{20}N^4$	»	de Goppelsröder (2)
$C^{30}H^{25}N^5$	»	de Nietzki

La formule  $C^{30}$  s'appuie sur certaines analogies de propriétés entre le noir d'aniline et une couleur de nature indulique  $C^{36}H^{29}N^5$  obtenue en chauffant l'aniline avec les sels d'aniline (3). Ce corps peut, en effet, être envisagé comme du noir d'aniline phénylé.



(1) R. KAYSER. — *Verh. d. Kgl. Gewerremuseums z. Nurnberg*, 1877.

(2) GOPPELSRÖDER. — *Jahresber* (1876), p. 702.

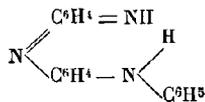
(3) NIETZKI. — *Ber.* t. IX, p. 1168.

D'autre part, si l'on cherche la proportion d'oxydant nécessaire pour la formation du noir d'aniline, on remarque que la quantité plaiderait plutôt en faveur de la formule  $C^{18}$ .

Le fait que le noir d'aniline se transforme en *quinone* par oxydation et en *paraphénylènediamine* et *diamidodiphénylamine* par réduction, semble indiquer que dans la formation du noir, l'atome d'azote d'une au moins des molécules d'aniline, se soude dans le noyau benzénique de l'autre, en para relativement à l'azote.

Comme on le voit, la question de la constitution du noir d'aniline n'est pas très avancée, il est du reste fort probable que le noir d'aniline technique n'est pas un produit unique et tout porte à croire au contraire que, suivant les conditions de formation, il se produit divers composés.

*Émeraaldine*. — L'oxydation modérée à basse température des sels d'aniline donne, en effet, un produit plus sensible aux acides et aux alcalis que le noir obtenu à chaud avec excès d'oxydant, c'est l'*Émeraaldine* de Calvert qui présente des analogies avec les produits d'oxydation de la paraphénylènediamine et de la diphénylamine (1) auquel on peut attribuer la formule d'une indamine phénylée :



En résumé, ce que nous savons sur le noir d'aniline, autorise à penser que ce corps appartient à la classe des composés aziniques, mais l'on n'est pas fixé sur sa véritable constitution.

**Propriétés tinctoriales.** — *Laques de noir d'aniline*. — En raison de son insolubilité, le noir d'aniline ne peut être fixé sur les fibres que par voie d'impression, en employant l'albumine comme épaississant; cet emploi est très restreint et on préfère former directement le noir sur la fibre. On utilise, dans ce but, trois méthodes principales.

(1) NIETZKI. — Ber. XVII, p. 223.

## FORMATION DU NOIR D'ANILINE SUR FIBRE

1° *Méthode par teinture.* — Ce procédé consiste à manœuvrer la fibre à teindre, généralement le coton, dans un bain de chlorhydrate d'aniline additionné de bichromate et d'un acide, en général l'acide sulfurique. Le noir se forme lentement dans le bain et est absorbé au fur et à mesure par la fibre. Celle-ci prend une teinte gris verdâtre qui passe au vert de plus en plus foncé et devient finalement noire.

La formation du noir est favorisée par l'adjonction au bain de teinture d'un sel de fer, de cuivre ou de vanadium. On peut opérer soit à froid, soit à chaud. La méthode dite à froid nécessite des bains très courts. Dans la méthode à chaud, on entre le coton à froid et on monte en plusieurs fois au voisinage de l'ébullition.

On peut encore imbiber le coton du mélange de sel d'aniline, de bichromate et d'acide, et développer le noir par un vaporisage de quelques minutes. La teinture est toujours terminée par un savonnage chaud.

Un deuxième bain de bichromate rend souvent le noir plus solide aux acides : *Noir dit inverdissable.* (Voir plus loin). Le noir d'aniline obtenu à froid est beaucoup plus sensible aux acides que celui obtenu à chaud.

Le noir d'aniline est souvent remonté par un passage en campêche ou en extrait de châtaignier. On donne souvent un fond sous noir d'aniline avec les couleurs substantives : *Benzoazurine, Azobléu, Noir diamine, etc.*

2° *Méthode par oxydation.* — Dans cette méthode, la fibre est imbibée d'une solution de chlorhydrate d'aniline additionnée d'un chlorate alcalin et d'un sel métallique approprié : fer, cuivre, vanadium. La fibre est ensuite passée dans une chambre chaude, dite chambre d'oxydation, où la température et l'état hygrométrique sont réglés suivant les besoins. La fibre devient plus ou moins rapidement vert sombre. On termine la teinture par un passage en bichromate de potasse, la nuance vire instantanément au noir. Ce procédé est surtout utilisé pour la teinture en pièces.

3° *Méthode au prussiate.* — La fibre est imbibée d'une solution de chlorhydrate d'aniline, additionnée de chlorate et de ferrocyanure de potassium, on sèche rapidement, il ne se produit aucune réaction.

Le noir est développé par le vaporisage. Cette opération se fait généralement d'une façon continue dans l'appareil Mather et Platt.

Les nuances ainsi obtenues sont très belles, le noir a un reflet bléuté particulier qui est dû en partie à la formation d'un peu de bleu de Prusse.

*Impression en noir d'aniline.* — L'impression en noir d'aniline utilise encore le procédé de Lauth (1864) qui consiste à imprimer un mélange de sel d'aniline, de *chlorate* et de *sulfure de cuivre* convenablement épaissi.

On a proposé comme substitut du sulfure de cuivre, le sulfocyanure de ce métal, mais les noirs ainsi obtenus s'oxydent plus difficilement.

Après l'impression, on développe le noir par oxydation à la chambre chaude ou par un vaporisage à l'appareil Mather et Platt. Le traitement est terminé par un savonnage et souvent par un passage en bichromate qui rend le noir plus beau et plus solide.

*Genres divers, associés avec le noir d'aniline.* — On peut associer au noir d'aniline diverses couleurs d'impression résistant aux opérations nécessitées par le développement du noir. C'est ainsi qu'on peut produire des dessins noirs et orangé ou jaunes, en imprimant du noir et de l'acétate de plomb; par passage des tissus en bichromate, on obtient des dessins noirs et jaunes par formation de noir d'aniline et de chromate de plomb, on fera du chamois et du nankin avec le fer, du bistre avec le manganèse, etc.

On peut encore imprimer un mordant métallique (alumine, fer, chrome), imprimer du noir d'aniline et teindre avec les couleurs d'alizarine.

*Réserves sur ou sous noir d'aniline.* — Le noir d'aniline ne peut être rongé par enlèvement, aussi lorsqu'on veut obtenir des dessins blancs ou colorés sur fond noir, doit-on s'adresser aux réserves.

On peut employer deux méthodes :

1° Plaquer en noir, puis imprimer des couleurs qui arrêtent le développement du noir.

2° Imprimer des couleurs qui neutralisent le noir, puis plaquer en noir par dessus.

Le premier genre de traitement est dit « *résiste sous noir* ». On emploie, en général, des couleurs à l'albumine additionnées d'un agent capable d'empêcher le développement du noir. On utilise dans ce but l'hypo-sulfite, le sulfocyanure, l'acétate ou le citrate de soude.

On peut également imprimer des couleurs vapeurs au tannin additionnées d'un des corps précités.

Dans le second procédé, le noir d'aniline est plaqué au rouleau ou au foulard et on sèche. On emploie généralement les formules de noir au prussiate, on sèche rapidement, puis imprime des couleurs, réserve et développe le noir par un passage au Mather et Platt.

*Genre noir d'aniline sur bistre de manganèse.* — Un genre assez curieux, consiste à faire former sur la fibre, du bistre de manganèse, puis ronger par impression le fond bistre au moyen de couleurs non réductibles telles que bleu méthylène, vert malachite, éosine, additionnées de sel d'étain. Après impression, on plaque le bistre avec du sulfate d'aniline, on fixe par vaporisage et on développe le noir par teinture avec un sel d'aniline additionné d'acide tartrique. Dans ce cas, c'est le peroxyde de manganèse qui sert d'agent d'oxydation de l'aniline.

*Teinture de la laine et de la soie.* — La teinture en noir d'aniline se pratique surtout sur coton, néanmoins on peut l'appliquer sur soie et sur laine. Ces fibres, surtout la laine, se teignent plus difficilement que les fibres végétales. *Le chlorage* rend la laine plus apte à se teindre en noir.

*Solidité au savonnage.* — Le noir d'aniline offre une grande solidité au savonnage, de là son emploi si considérable en teinture. Les noirs par teinture sont les plus résistants.

*Solidité aux acides. — Verdissement du noir.* — Une des propriétés défectueuses du noir d'aniline, consiste dans la facilité avec laquelle ce colorant verdit sous l'influence des acides, en particulier par l'acide sulfureux, ce qui produit de graves inconvénients dans la teinture. La nuance revient, il est vrai, par les alcalis et cet inconvénient est bien diminué par l'emploi des agents oxydants à chaud.

Ce verdissement est d'autant plus accentué que l'aniline employée à sa préparation est plus pure. Ainsi les anilines renfermant de l'ortho et de la paratoluidine ou de la xyloïdine, donnent des noirs verdissant beaucoup plus difficilement, mais, par contre, leur éclat est beaucoup moins beau que celui des noirs fournis par l'aniline pure. La théorie du verdissage est facile à concevoir. Sous l'influence des oxydants acides, l'aniline peut donner plusieurs produits d'oxydation :

*L'Emeraldine*, bleu foncé à l'état de base, verte à l'état de sel ;

*La Nigraniline*, violette à l'état de base, vert foncé à l'état de sel.

L'acide chromique, les sels ferriques acides, les chromates acides, les hypochlorites et d'autres agents oxydants transforment le noir ordinaire (émeraldine), en ce qu'on est convenu d'appeler *le noir inverdissable*.

*Noir inoerdissable.* — En réalité, on ne peut arriver à produire des noirs absolument stables aux acides, le *noir vraiment inoerdissable n'existe pas*.

L'opinion émise par Kertez que le noir dit inverdissable n'est qu'un noir verdissant très foncé, n'est pas exacte car, à hauteur de ton égal, les noirs, suivant leurs modes d'obtention, présentent de grandes différences au point de vue de la solidité.

L'action de la lumière produit également le verdissement du noir, mais la nuance ne revient plus au ton primitif, comme cela a lieu pour les acides, par un traitement aux alcalis.

*Noirs déchargeant par frottement.* — Les noirs obtenus par teinture ou par le procédé au prussiate, présentent toujours à un degré plus ou moins grand la propriété de décharger au frottement ce qui n'a pas lieu avec les noirs dits d'oxydation.

*Solidité du noir aux oxydants.* — La solidité du noir d'aniline aux oxydants : chlore, eau oxygénée, etc., peut être considérée comme très bonne. Il n'en n'est pas de même de l'action de l'acide sulfureux qui cause le verdissement rapide du noir d'aniline.

---

#### Type de préparation :

*Noir d'aniline par teinture sur coton*

---

**Préparation.** — On emploiera les réactifs suivants :

<i>Eau</i>	1000 cc.
<i>Aniline</i>	5 cc.
<i>Acide chlorhydrique 20° B.</i>	12 cc. 5
<i>Acide sulfurique au 1/10</i>	30 cc.
<i>Nitrate de fer 45° B.</i>	0 cc. 5
<i>Bichromate de potassium</i>	9 gr. 6

On dissoudra l'aniline dans l'acide chlorhydrique.

Le bichromate sera dissous à part, on le versera dans l'eau froide, puis on ajoutera l'acide sulfurique et le nitrate de fer.

On manœvrera dans la solution une flotte de coton, débouillie à froid, pendant dix minutes. On ajoutera alors le chlorhydrate d'aniline.

La flotte de coton sera manœuvrée dans le bain pendant une heure, en élevant progressivement la température jusqu'à 90°.

Le coton sera retiré du bain, lavé à l'eau froide, savonné pendant un quart d'heure sur un bain de savon bouillant à 5 gr. par litre, puis essoré et séché.

L'écheveau teint sera divisé en deux parties : l'une d'elles sera conservée intacte et l'autre bouillie un quart d'heure dans une solution de bichromate renfermant 5 gr. de sel et 0 gr. 5 d'acide par litre d'eau.

On constatera que les teintures ainsi obtenues résistent au savonnage, dégorgent légèrement au frottement, la première verdit sous l'influence des acides forts, tandis que la deuxième restera intacte et ne verdira légèrement que par l'action de l'acide sulfureux.

#### MATIÈRES COLORANTES DE CONSTITUTION INCONNUE RENFERMANT DU SOUFRE, GENRE CACHOU DE LAVAL

**Modes de formation.** — Dans ce groupe, nous réunirons diverses matières colorantes complexes renfermant du soufre et présentant certaines analogies entre elles. Leur constitution n'a pas été élucidée.

Ces couleurs s'obtiennent en chauffant un certain nombre de matières organiques avec du sulfure de sodium, ou ce qui revient au même avec une lessive de soude caustique et de la fleur de soufre.

Le *Cachou de Laval*, la première en date, fut découverte par Croissant et Bretonnière en 1873 (1) en chauffant de la sciure de bois ou du son avec une lessive de soude caustique et du soufre. C'est une masse grise, poreuse, friable, hygrométrique, soluble dans l'eau en brun verdâtre sombre et précipitable par les acides.

Dans la cuisson à 200°-300°, il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

En chauffant de la paraphénylène diamine ou du paramidophénol avec du sulfure de sodium et du soufre, Vidal obtint également une couleur soluble dans les liqueurs alcalines : le *Noir Vidal* (2).

En remplaçant la paraphénylène diamine par l'acéto-paranitriline, l'acéto-dinitrobenzidine, la métatolulylène diamine ou la métaxylène diamine, on obtient des matières colorantes brunes analogues, les *Thiocatéchines* (3).

(1) *Bull. Mulhouse* (1874), p. 465.

(2) *Brev. franç.* n° 231118, 1<sup>er</sup> juillet 1893, *Monit. scient.* (1894), p. 13.

(3) S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS. — *Brev. franç.* 239714, 30 juin 1894, add<sup>e</sup> 27 mars 1895, *D. R. P.* 82748, 13 juillet 1894, *Monit. scient.* (1896), 56.

Avec l' $\alpha$  dinitronaphtalène 1.4, on obtient également une belle matière colorante noire : le *Noir solide BS* (1).

Le paranitrophénol chauffé avec du soufre, de la soude caustique et du sulfate de cuivre, donne aussi un colorant vert : le *Vert Italien* (2).

Dans toutes ces réactions, l'action de l'oxygène paraît nécessaire, il est emprunté soit à l'air pendant la cuisson, soit aux matières organiques employées elles-mêmes (nitrodérivés).

**Propriétés.** — Ces matières colorantes ont un caractère acide assez prononcé, elles sont solubles dans les liqueurs alcalines, et les acides les précipitent de leurs solutions, sous forme d'acides libres insolubles.

On a réussi à les solubiliser en liqueur neutre, par l'action des sulfites ou bisulfites alcalins qui donnent avec elles des combinaisons, ce qui rend probable l'existence de groupes quinoniques dans leur constitution.

**Propriétés tinctoriales.** — Au point de vue tinctorial, elles ne présentent d'intérêt que pour le coton, leur mode d'emploi ne permet pas de les mélanger avec les autres couleurs, ce qui en restreint la consommation.

Le procédé d'application est très simple, il consiste à manœuvrer la fibre végétale à teindre dans des solutions alcalines froides ou chaudes de la couleur. La teinture est assez longue et l'épuisement des bains incomplet. On facilite la teinture par l'addition au bain de sel marin.

**Solidité.** — Les teintures ainsi obtenues sont très solides au lavage, aux alcalis et au savonnage. La solidité à la lumière et aux oxydants (chlorage) est également bonne, on l'augmente encore par le passage des fibres teintes dans des bains de sels métalliques.

Les teintures obtenues peuvent être remontées avec les couleurs basiques.

**Emploi en impression.** — L'impression utilise les combinaisons sulfitées. On imprime la couleur épaissie, additionnée d'un mordant approprié, en général l'acétate de chrome, on vaporise puis on savonne : Cachou S, noir Vidal S, Thiocatéchine S (3).

(1) BADISCHE. — *Brev. franç.* 237610, 7 avril 1894. *Monit. scient.* (1895), 61.

(2) *Brevet franç.* 237610, 7 avril 1894. *Monit. scient.* (1895), 61.

(3) LEPETIT, DOLLFUS, E. GAUSSER. — *D. P. A. L.* 10096, 17 janvier 1896.

NUMEROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
589	b <b>Cachou de Laval.</b>	Chauffage de la sciure de bois ou du son avec de la soude caustique et du soufre à 200°-300°.	Constitution inconnue.
590	b <b>Cachou de Laval S.</b> Cachou S.	Action à froid des sulfites alcalins sur le cachou de Laval.	Constitution inconnue.
591	b <b>Noir Vidal.</b>	Fusion du paramidophénol ou de la paraphénylène diamine avec du soufre et du sulfure de sodium.	Constitution inconnue.
592	b <b>Noir Vidal S.</b>	Traitement du noir Vidal par les sulfites ou bisulfites alcalins.	

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>CROISSANT ET BRETONNIÈRE <i>Bull. Mulhouse</i> (1874), 465. <i>Bull. soc. chim. Paris</i> (1874), 41 ; (1877), 43.</p>	<p>Asp. : Masse noire poreuse. H<sup>2</sup>O : Solution brun foncé. HCl : Précipité brun foncé, dé- gagement de H<sup>2</sup>S. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution gris violacé, dé- gagement de H<sup>2</sup>S, par dilution, précipité brun foncé. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint directement le coton en brun cachou, les sels de cuivre et le bi- chromate virent les nuances et les solidifient <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et à la lessive.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> SnCl<sup>2</sup> bouillant : Fibre brun clair. Cendres : Quelquefois CuO, Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup>-DENIS <i>Brev. franç.</i>, 244883, 24 janvier 1895.</p>	<p>Asp. : Pâte brune, odeur SO<sup>2</sup>. H<sup>2</sup>O : Solution brune. HCl : Précipité brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun verdâtre, par dilution, précipité brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> S'emploie en impression associé aux mordants de chrome. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> Comme cachou de Laval.</p>
<p>VIDAL <i>Brev. franç.</i>, 231118, 1<sup>er</sup> juillet 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 13. S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup>-DENIS <i>Brev. franç.</i>, 236405, 19 février 1890. <i>Monit. scient.</i> (1895), 26.</p>	<p>Asp. : Masse noire poreuse. H<sup>2</sup>O : Solution vert bleu sombre. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution gris violacé, par dilution, précipité rouge brun. Alc. caust. : Précipité incom- plet vert sale.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b> Teint directement le coton sur bain de sel en gris ou noir bleu. <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre</b> HCl à 1/2 : Fibre brun rouge, Cendres : Quelquefois Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.</p>
<p>S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup>-DENIS <i>Brev. franç.</i>, 244585, 24 janvier 1895. <i>Monit. scient.</i> (1895), 61.</p>	<p>Asp. : Poudre gris foncé. H<sup>2</sup>O : Solution noir verdâtre. HCl : Précipité rouge brun. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution gris violacé, par dilution, précipité rouge brun. Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales.</b> S'emploie en impression sur coton pour obtenir des gris par combi- naison avec les sels de chrome. <b>Solidité</b> : Assez solide à la lumière et au savonnage.</p> <p><b>Caractérisation sur fibre.</b> Comme noir Vidal.</p>

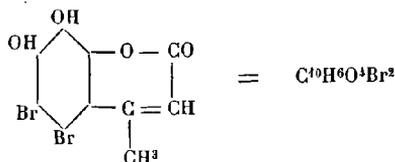
NUMÉROS	α NOM SCIENTIFIQUE δ NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	FORMULE DE CONSTITUTION ET FORMULE BRUTE
593	δ <b>Thiocatéchine.</b>	Fusion de l'acétoparanitraniline ou de l'acétodinitrobenzidine avec du soufre ou du sulfure de sodium.	Constitution inconnue.
594	δ <b>Thiocatéchine S.</b>	Traitement de la thiocatéchine par des sulfites ou bisulfites alcalins.	Constitution inconnue.
595	δ <b>Thiocatéchine N.</b>	Fusion de la métatoluylène diamine ou de la métaxylène diamine avec du soufre.	Constitution inconnue.
596	δ <b>Noir solide B.</b> (Badische).	Action de solutions aqueuses de sulfure de sodium sur la dinitro α. α naphthaline.	Constitution inconnue.
597	δ <b>Noir solide BS.</b> (Badische).	Action d'agents alcalins sur le noir solide B.	
598	δ <b>Vert italien.</b>	Chauffage du paranitrophenol avec un mélange de soufre, de soude caustique et de sulfate de cuivre.	Constitution inconnue.

LITTÉRATURE	CARACTÈRES ANALYTIQUES	PROPRIÉTÉS TINCTORIALES CARACTÉRISATION SUR FIBRE SOLIDITÉ
<p>S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup>-DENIS  <i>Brev. franç.</i>, 239714, 30 juin 1894.  <i>Monit. scient.</i> (1895), 93.  <i>D.R.P.</i>, 82748, 13 juillet 1894.  <i>Monit. scient.</i> (1896), 56.</p>	<p>Asp : Masse grise poreuse.  H<sup>2</sup>O : Solution brun jaune.  HCl : Précipité brun rouge, dégagement de H<sup>2</sup>S.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution brun rouge, dégagement de H<sup>2</sup>S, par dilution, précipité brun.  Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>  Teint directement le coton en brun rougeâtre.  <b>Solidité</b> : Comme cachou de Laval. Même caractérisation sur fibre.</p>
<p>S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup>-DENIS  <i>Brev. franç.</i>, 239714, add<sup>a</sup> du 11 février 1895.</p>	<p>Asp. : Poudre grise.  H<sup>2</sup>O : Solution brune.  HCl : Précipité brun.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge brun, par dilution, précipité brun.  Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>  S'emploie en impression sur coton avec acétate de chrome.  <b>Solidité</b> : Comme thiocatéchine.</p>
<p>S. A. MAT. COL. S<sup>t</sup>-DENIS.  <i>Brev. franç.</i>, 239714, add<sup>a</sup> du 27 mars 1895.</p>	<p>Asp. : Masse brun rouge.  Asp. : Masse brun rouge.  H<sup>2</sup>O : Solution brune.  HCl : Précipité brun, dégagement H<sup>2</sup>S.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution rouge brun, par dilution, précipité brun.  Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>  Donne des nuances plus rouges que thiocatéchine.  Même solidité, même caractérisation sur fibre.</p>
<p>BADISCHE  <i>Brev. franç.</i>, 237610, 7 avril 1894.  <i>Monit. scient.</i> (1895), 61  <i>Brev. franç.</i>, 243142, 26 novembre 1894.  <i>Monit. scient.</i> (1895), 226.</p>	<p>Asp. : Pâte noire.  H<sup>2</sup>O : Solution noire.  HCl : Précipité noir verdâtre, dégagement H<sup>2</sup>S.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution vert foncé, par dilution, précipité noir.  Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>  Teint directement le coton en noir foncé.  <b>Solidité</b> : Très solide aux alcalis et au lavage, dégorge légèrement au frottement.</p>
<p>LEPETIT, DOLLFUS,  E. GANSSER  <i>D.P.A.L.</i>, 10096, 17 janvier 1896.  <i>Brev. franç.</i>, 255473, 11 avril 1896.</p>	<p>Asp. : Masse noire poreuse.  H<sup>2</sup>O : Solution verte.  HCl : Précipité noir, dégagement de H<sup>2</sup>S.  H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> : Solution noir verdâtre, par dilution, précipité noir.  Alc. caust. : Rien.</p>	<p><b>Propriétés tinctoriales</b>  Teint le coton directement en vert sombre.  <b>Solidité</b> : Bonne solidité à la lumière et au savonnage.</p>

## COULEURS DÉRIVÉES DE LA COUMARINE

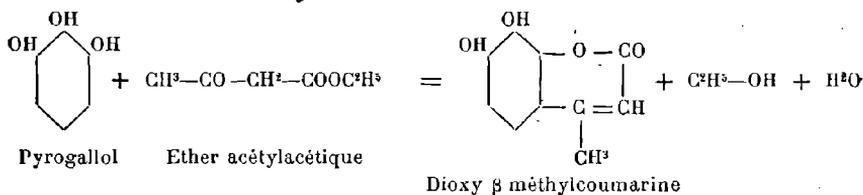
N° 599      Dibromodioxy  $\beta$  méthyl coumarine

*Jaune d'alizarine. — Jaune d'anthracène en pâte* (Bayer)



Littérature. — BAYER: *D. R. P.*, 52927, 30 novembre 1889.  
 » *Monit. scient.* (1890), 752

**Préparation.** — En faisant réagir l'éther acétylacétique sur le *pyrogallol*, Pechmann et Duisberg (1) obtinrent un produit de condensation, la *dioxy  $\beta$  méthylcoumarine* :



Ce corps n'est pas une matière colorante, mais son dérivé dibromé, obtenu par bromuration en présence d'alcool, possède la propriété de teindre les fibres chromées en jaune.

Ce corps présentant une chaîne lactonique, il est intéressant de rappeler l'action chromophorique analogue que présente le brome vis-à-vis des phtaléines qui, nous l'avons vu, renferment aussi cette chaîne lactonique.

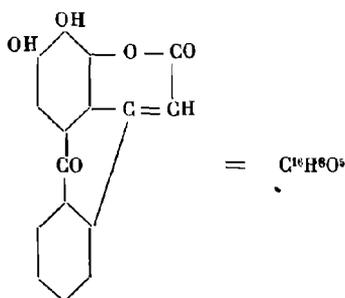
**Propriétés.** — Le produit commercial se présente sous forme d'une pâte jaune grisâtre peu colorée, très peu soluble dans l'eau, soluble dans

(1) *Ber. t. XVI* (1883), 2187.

l'alcool en jaune clair, dans les alcalis caustiques en jaune brun foncé, l'acide chlorhydrique précipite la couleur de ses dissolutions alcalines, en flocons jaune sale, l'acide sulfurique la dissout en brun, et l'addition d'eau précipite la couleur.

**Propriétés tinctoriales.** — Le jaune d'anthracène en pâte s'emploie spécialement pour l'impression de l'indienne et la teinture de la laine chromée, il donne un jaune verdâtre solide à la lumière et au savonnage.

N° 600

**Orthodioxyanthracoumarine***Styrogallol*

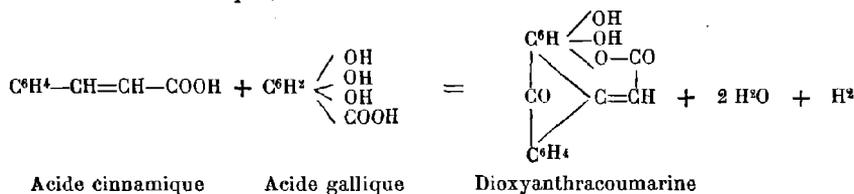
Littérature. — P. JULIUS. E. JACOBSEN : *D. R. P.*, 40375, 24 octobre 1886.

» » *Monit. scient.* (1887) p. 718.

E. JACOBSEN et P. JULIUS : *Ber.* t. XX (1887) 2588.

KOSTANECKI : *Ber.* t. XX (1887) 3143.

**Préparation.** — Cette matière colorante, qui n'est pas dans le commerce, s'obtient en condensant l'acide gallique avec l'acide cinnamique en présence d'acide sulfurique, vers 50°.



**Propriétés.** — Le styrogallol se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune clair, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans

l'alcool, soluble dans les alcalis caustiques en vert, la solution vire par la chaleur au violet, puis au rouge, la solution sulfurique est jaune rougeâtre, par dilution on obtient un précipité jaunâtre.

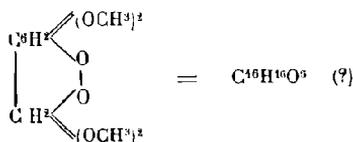
Le *Styrogallol* donne un dérivé diacétylé fusible à 260°. Oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide phtalique.

Il teint les tissus mordancés en nuances analogues à l'*Palizarine orange*, les nuances sont assez solides au savon et à la lumière.

### CÉRULIGNONE ET SES DÉRIVÉS

N° 601

#### Cérulignone



Littérature. — REICHENBACH : (1832) *Berzélius Jahresb.* t. XV, p. 408.

LIEBERMANN : *Ber.* V (1872) p. 746.

LIEBERMANN : *Ber.* VI (1873) p. 781.

LIEBERMANN : *Lieb. Ann.* t. CLXIX, p. 221.

LIEBERMANN et PLATEAU : *Ber.* XXX (1897) p. 234.

W. MARX : *Wagner's Jahresb.* (1873) p. 827.

A.-W. HOFMANN : *Ber.* VII (1874) p. 78.

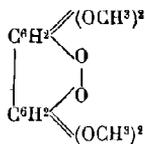
» *Ber.* VIII (1875) p. 68.

» *Ber.* XI (1878) p. 333, 801.

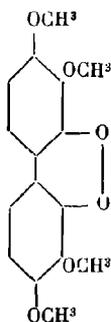
**Préparation.** — En traitant le goudron de bois de hêtre par le bichromate de potasse, Reichenbach obtint de fines aiguilles feutrées rouges auxquelles il donna le nom de *Cédriret*. Marx, puis Hofmann identifièrent plus tard ce corps avec la *Cérulignone* que Liebermann avait extraite des produits obtenus en purifiant le vinaigre de bois de hêtre ou de bouleau par le bichromate. Hofmann montra que cette substance pouvait être préparée par oxydation de l'éther diméthylque du pyrogallol, corps retiré des goudrons de hêtre.

**Propriétés.** — La cérulignone à l'état de pureté, se présente sous forme de cristaux aiguillés bleu d'acier à reflets violets. Ce corps est insoluble dans la plupart des dissolvants, il se dissout cependant dans le phénol et dans l'acide sulfurique concentré en bleu, l'addition d'eau à la solution sulfurique donne un corps moins riche en méthoxyle : le *tétraméthylhexaoxydiphényle* ou *hydrocérulignone*.

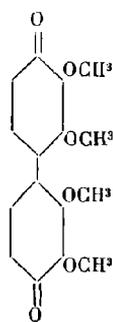
**Constitution.** — Liebermann attribue à la cérulignone la formule :



Les nouvelles idées sur la constitution des quinones, l'ont engagé à reprendre l'étude de cette constitution dans le but de déterminer si l'on devait conserver l'ancienne formule ou adopter une formule dikétonique.



Ancienne formule



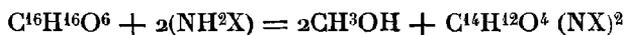
Formule dikétonique

**Dérivés de la cérulignone.** — *Action des amines.* — En collaboration avec Flateau, Liebermann a découvert un groupe de matières colorantes bleues résultant de l'action des amines sur la cérulignone.

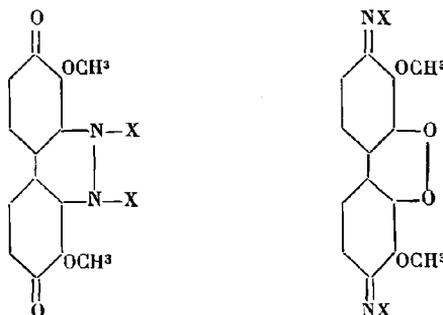
L'aniline, ses homologues et leurs dérivés de substitution les plus divers, chauffés avec la cérulignone donnent des matières colorantes solubles, d'un beau bleu, qui appartiennent sans doute à la même classe. Les amines grasses agissent de même, seules les amines secondaires comme la monométhylaniline, l'acétanilide, la diphenylamine ne réagissent pas.

Les propriétés de ces matières colorantes montrent que l'on n'a pas affaire à des indulines, la cérulignone entre comme partie constitutive de la couleur, et les analyses paraissent montrer qu'une molécule de cérulignone réagit sur deux molécules de base avec élimination de  $2\text{H}^2\text{O}$ . La moitié des groupes méthoxyles a disparu et les couleurs ne présentent pas de propriétés phénoliques.

La réaction peut s'exprimer par l'équation générale :



Les auteurs classent provisoirement ces couleurs dans la famille des *quinones anilides* et leur attribuent l'une des deux formules générales :



Elles ne paraissent pas présenter un grand intérêt tinctorial.

N° 602

### Galloflavine $C^{13}H^6O^9$ (?)

Littérature. — R. BOHN, BADISCHE : *D. R. P.*, 37034, 20 avril 1886.

» » *Monit. scient.* (1886), 1112.

R. BOHN et C. GRUBE : *Ber. XX* (1887), 2327.

**Préparation.** — La *Galloflavine* est une matière colorante de constitution inconnue que l'on obtient en oxydant une solution d'*acide gallique* dans l'alcool, par l'oxygène de l'air en présence de potasse caustique (deux molécules pour une d'*acide gallique*). Il se dépose le sel de potasse de la *Galloflavine* que l'on décompose par un acide.

L'un de nous (1) a reconnu qu'en remplaçant dans cette réaction l'*acide gallique* par l'*acide gallotannique* chimiquement pur, il ne se formait pas trace de *galloflavine*, mais avec de très bons rendements, de l'*acide Ellagique* sous forme de sel acide de potassium.

(1) SISLEY. — *Annales de la Société d'agriculture, sciences et industrie de Lyon* (1895), 34.

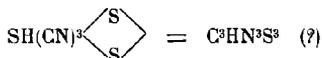
**Propriétés.** — *La Galloflavine* commerciale se présente sous forme d'une pâte cristalline jaune verdâtre, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, elle se dissout dans l'acide acétique cristallisable. Les solutions alcalines sont jaunes, elles s'oxydent facilement à l'air. L'acide sulfurique concentré dissout la galloflavine en jaune.

L'anhydride acétique donne un dérivé acétylé fusible vers 230°.

La galloflavine teint la laine chromée en jaune verdâtre, les nuances résistent bien au savonnage et à la lumière, mais sont assez sensibles aux acides minéraux.

N° 603

## Canarine



Littérature. — PROCHOROFF et H. O. MILLER : *Bull. Mulhouse*, avril 1884.

» » » » *Monit. scient.* (1883), 558.

H. O. MILLER : *D. R. P.*, 32356, 2 mai 1884.

» » *Monit. scient.*, (1885), 188.

GOPPELSRÖDER : *Dingl. pol. Journ.* (1884), 83.

H. SCHMID : *Dingl. pol. Journ.* (1884), 41.

MARKOWNIKOW : *Chem. Zeit.* (1884), 830.

**Préparation.** — Cette matière colorante paraît être un produit d'oxydation du *pseudosulfocyanogène*.

On l'obtient en oxydant le *sulfocyanure de potassium* par le chlorate de potassium et l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou le chlore.

**Propriétés.** — *La Canarine* se présente sous forme d'une poudre orangée insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les alcalis, précipitable de ses dissolutions par les acides. Elle se dissout dans  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentré avec dégagement de  $\text{SO}^2$ .

*Propriétés tinctoriales.* — La canarine teint directement le coton non mordancé en bain alcalin en jaune. On l'a employée comme couleur à l'albumine, d'autre part Schmid a proposé de la faire former directement sur fibre en imprimant un mélange convenable de sulfocyanure, de chlorate d'alumine et de sel de vanadium.

Les nuances obtenues résistent assez bien à la lumière, elles peuvent être remontées avec les couleurs basiques.

La canarine n'est plus dans le commerce.

N° 604

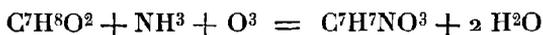
**Orcéine**  $C^{14}H^{12}N^2O^3$  (?)

Littérature. — DUMAS : *Ann.* XXVII, 145.  
 KANE : *Ann.* XXXIX, 39.  
 LIEBERMANN : *Ber* VII, 247 ; VIII, 1649.  
 ZULKOWSKY et PETERS : *Monatsh. f. Chemie* (1890).

L'orcéine est une des principales matières colorantes qui entrent dans la composition de l'orseille, produit tinctorial complexe obtenu par l'action de la chaux, de l'air et de l'ammoniaque sur certains lichens, tels que le *Lecanora tinctoria* et le *Roccella tinctoria*, qui sont dépourvus de coloration avant ce traitement. Nous ne parlerons ici que de la préparation artificielle de cette couleur à partir de l'*orcine*.

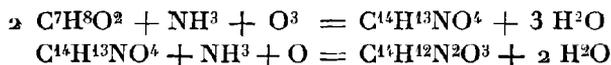
**Préparation.** — L'action simultanée de l'oxygène de l'air et de l'ammoniaque détermine lentement la transformation de l'*orcine* en *orcéine*.

Dumas admettait que cette transformation avait lieu d'après l'équation suivante :



Liebermann a pu isoler dans cette réaction deux matières colorantes, et les analyses de ces substances ne concordent pas avec celles de Dumas.

Il a supposé que ces matières colorantes prennent naissance d'après les équations suivantes :



la dernière se formant plus particulièrement par action prolongée de l'ammoniaque.

Pour les préparer, on place sous une cloche deux coupelles renfermant l'une de l'*orcine* en poudre, l'autre de l'ammoniaque ordinaire. L'*orcine* se colore d'abord en orangé, puis peu à peu en rouge. De temps en temps, on soulève la cloche pour l'aérer. Lorsque la couleur du mélange ne change plus, on arrête la réaction. On obtient, après trois jours environ, une matière à reflets vert cantharide, formée des deux substances que Liebermann a séparées par leur différence de solubilité dans l'eau ammoniacale.

Zulkowsky et Peters sont arrivés à diminuer considérablement la durée de la transformation de l'*orcine* en *orcéine*, en remplaçant l'oxygène de l'air par l'eau oxygénée. Dans ces conditions, on arrive à réduire la durée de l'opération de plusieurs jours à quelques heures seulement. On mélange les réactifs dans un vaste ballon qu'on surmonte d'un petit tube contenant de la chaux sodée pour absorber l'acide carbonique.

Enfin, on peut obtenir une transformation de l'*orcine* beaucoup plus rapide qu'avec l'eau oxygénée, en utilisant l'oxygène naissant provenant de la décomposition de l'eau par voie d'électrolyse (1). On place une solution ammoniacale d'*orcine* dans une capsule de platine en communication avec le pôle positif d'une pile : une lame de platine, reliée au pôle négatif, plonge dans la solution. Dès que le circuit est fermé, la liqueur se colore en rouge et l'*orcéine* se précipite au fur et à mesure de sa formation sur les parois de la capsule.

**Propriétés.** — Les deux matières colorantes isolées par Liebermann dans l'action de l'ammoniaque sur l'*orcine* se présentent sous forme de masses amorphes brillantes vert cantharide, solubles dans les alcalis en rouge pourpre. Le composé résultant de l'action prolongée de l'ammoniaque donne une solution alcaline moins rouge que l'autre, il est aussi moins soluble dans l'alcool que celui-ci.

Les amines grasses, ainsi que l'hydroxylamine, peuvent remplacer l'ammoniaque dans la formation de l'*orcéine*. On obtient des substances dont la couleur est très voisine de celle de l'*orcéine* ammoniacale. Les amines aromatiques et la phénylhydrazine, par contre, s'oxydent pour leur propre compte, mais ne donnent pas avec l'*orcine* de matières colorantes comparables à l'*orcéine* ammoniacale (2).

---

N° 605

### Lakmoïde

Littérature. — TRAUBE et HOCK : *Ber.* XVII, 2615.

ROBERT THOMSON : *Chem. News*, 17 juillet 1885.

**Préparation.** — Cette matière colorante se prépare en chauffant à 120° jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque : 100 parties de *résorcine*, 1 partie de *nitrite de soude* et 5 parties d'eau ; la masse colorée en bleu est dissoute dans l'eau et précipitée par l'acide chlorhydrique.

(1) SEYEWETZ. — Travaux inédits faits au laboratoire du professeur Liebermann (1890).

(2) SEYEWETZ. — Travaux inédits faits au laboratoire du professeur Liebermann (1890).

C'est une poudre violet bleu foncé, soluble dans l'alcool en violet rougeâtre et dans les alcalis en bleu, les acides virent la nuance au violet rouge, par cette propriété elle présente des analogies avec le tournesol et peut être employée comme indicateur dans l'analyse volumétrique.

Robert Thomson, qui l'a comparé aux autres indicateurs, fait remarquer que ce corps est très sensible aux acides minéraux :  $H^2SO^4$ ,  $HCl$ ,  $NO^3H$ . Il est très peu sensible à  $CO^2$  et serait recommandable pour le titrage des borates, silicates et carbonates alcalins. L'acide phosphorique et l'acide sulfureux se comporteraient au titrage comme des acides monobasiques.

N° 606

**Francéines**

Istrati (1) a donné ce nom à des matières colorantes rouge violacé, obtenues en chauffant les dérivés halogénés du benzène avec l'acide sulfurique vers  $150^{\circ}$ - $200^{\circ}$ ; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique et il se forme, avec de mauvais rendements, des matières colorantes violacées, insolubles dans l'eau mais solubles dans les alcalis.

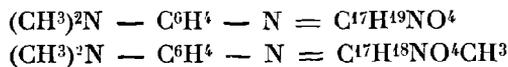
Elles teignent la laine et la soie en rouge violacé, mais ne présentent aucun intérêt technique, leur constitution n'a pas été élucidée.

A cette classe de couleurs paraît appartenir un colorant teignant les mordants, breveté par la Badische (2) et résultant de l'action de l'acide sulfurique fumant sur le naphthalène perchloré.

N° 607

**Violets de morphine et de codéine**

La *morphine* et la *codéine* traitées par le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline en solution alcoolique, ont donné à Cazeneuve (3) des matières colorantes violettes, solubles dans l'alcool amylique, teignant la laine et la soie en nuances fugaces à la lumière, auxquelles il attribue les formules suivantes :



Elles ne présentent aucun intérêt technique.

(1) *Bull. Soc. chim. Paris* (1887), 34; (1889), 481; (1890), 193.

(2) *D. R. P.*, 66611, 29 janvier 1892. *Monit. scient.* (1892), 318.

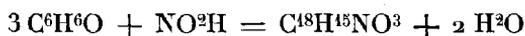
(3) *Bull. Soc. chim. Paris* (1891), 857-905.

MATIÈRES COLORANTES OBTENUES PAR L'ACTION DE L'ACIDE NITREUX  
SUR LES PHÉNOLS

---

Liebermann (1) a obtenu par l'action de l'acide sulfurique nitreux sur la plupart des phénols une série de matières colorantes de constitution incertaine. L'acide sulfurique nitreux donnant les meilleurs résultats est préparé en dissolvant 5 gr. de nitrite de potassium dans 100 gr. d'acide sulfurique concentré. Le réactif est, suivant le phénol employé, ajouté à la solution aqueuse ou sulfurique de celui-ci. Les principales matières colorantes de ce type que Liebermann a étudiées sont les suivantes :

1° *Acide sulfurique nitreux et phénol.* — On fait réagir 5 gr. de phénol dissous, en évitant tout échauffement, dans son volume d'acide sulfurique, sur 20 gr. de réactif nitreux, de façon que la température ne dépasse pas 40°-50°. La solution primitivement brune devient bleue. Pour isoler la matière colorante, on verse la solution sulfurique dans l'eau en refroidissant : la couleur se précipite sous forme d'une poudre brune, facilement soluble dans l'alcool, soluble en bleu dans les alcalis. Liebermann admet que cette substance qui a pour formule  $C^{18}H^{15}NO^3$  prend naissance d'après l'équation suivante :

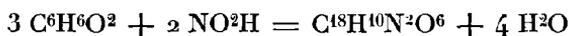


2° *Acide sulfurique nitreux, orcine et résorcine.* — On opère comme pour le phénol. On obtient une solution rouge pourpre qui donne par l'eau un précipité rouge orangé, soluble en pourpre dans les alcalis avec une fluorescence rouge cinabre, soluble dans l'alcool. La solution alcoolique évaporée lentement donne une masse à reflets vert cantharide. Cette substance répond à la formule  $C^{21}H^{18}N^2O^6$  et Liebermann admet qu'elle prend naissance d'après l'équation :



(1) Ber. VII, p. 248, 806 et 1098.

Cette matière colorante est donc homologue de la diazorésorcine de Weselsky qui prend naissance d'après l'équation :

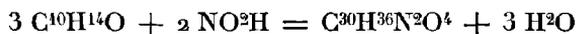


Dans le traitement de l'orcine, on obtient plusieurs matières colorantes qui peuvent être séparées par leur différence de solubilité dans l'alcool.

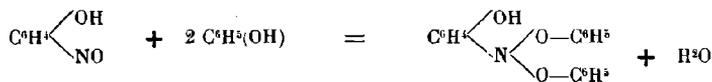
Avec la résorcine, Liebermann a obtenu une matière colorante en flocons rougeâtres, soluble en rouge, avec une fluorescence rouge cinabre, dans les alcalis, qu'il a reconnue être identique à la diazorésorufine de Weselsky.

### 3° Acide sulfurique nitreux et thymol.

En ajoutant le réactif nitreux dans une solution sulfurique de thymol, on obtient une liqueur verte puis bleue. Après avoir versé dans l'eau le mélange, on obtient une masse résineuse violette, soluble dans l'alcool avec une couleur rouge violacé, qui est purifiée en la dissolvant dans l'alcool et laissant évaporer lentement la solution. Cette matière colorante répond à la formule :  $\text{C}^{30}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^4$  et prend naissance, d'après Liebermann, de la façon suivante :

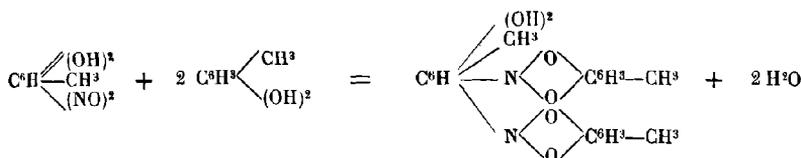


**Constitution.** — Ces matières colorantes qui proviennent toutes, comme nous l'avons vu, de l'action de trois molécules de phénol sur deux molécules d'acide nitreux peuvent être également obtenues, ainsi que Beyer et Caro l'ont montré (1), en faisant réagir le dérivé nitrosé du phénol, sur ce même phénol dissous dans l'acide sulfurique concentré. Se basant sur diverses considérations théoriques, Liebermann suppose que le dérivé nitrosé du phénol prend d'abord naissance et réagit ensuite sur l'excès de phénol pour donner des composés ayant les constitutions suivantes :

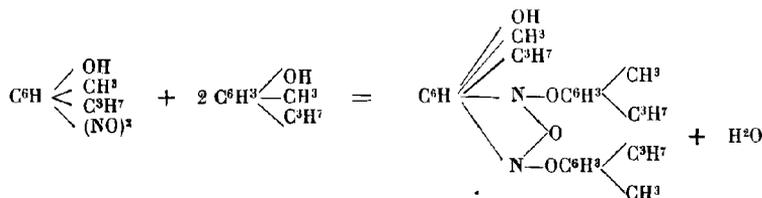


Matière colorante dérivée du phénol

(1) Ber. VII, 963.



Matière colorante dérivée de l'orcine



Matière colorante dérivée du thymol

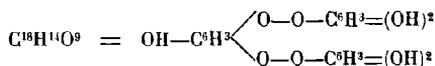
Ces substances teignent la soie, mais ne présentent pas d'intérêt au point de vue tinctorial.

MATIÈRES COLORANTES OBTENUES PAR OXYDATION DES PHÉNOLS ET DES AMIDOPHÉNOLS

Reverdin et de la Harpe (1) ont obtenu des matières colorantes allant du brun au gris violacé, par oxydation à l'air des solutions alcalines des divers amidonaphtols sulfoniques, quelques-unes de ces couleurs présentent la propriété de teindre les mordants métalliques. Les divers amidophénols donnent par oxydation à l'air des produits analogues n'offrant aucun intérêt, leur constitution n'a, du reste, pas été établie.

Les polyphénols renfermant deux hydroxyles en ortho tels que la *pyrocatechine*, le *pyrogallol* donnent également des matières colorantes brunes probablement quinoniques.

Avec le *pyrogallol*, il se forme une matière colorante découverte par A. Girard (2), la *Purpurogalline*, à laquelle Wichelhaus (3) assigne la formule :



(1) Bull. Soc. chim., Paris (1892), 291.

(2) Compt. rend., t. LXIX, 865. — Bull. Soc. chim., Paris (1870), 357.

(3) Ber. V (1872), 846.

A cette classe de composés appartiendraient également les corps colorés signalés par Cazeneuve (1) et résultant de l'action des alcalis en présence de l'air sur la dibromogallanilide.

Aucun des corps précédents n'a pu recevoir d'application en teinture.

## ADDITIONS

### I<sup>e</sup> Classe. — DÉRIVÉS NITRÉS

NUMÉRO	a NOM SCIENTIFIQUE b NOM COMMERCIAL	FORMULE	MODES DE FORMATION ET LITTÉRATURE
608	a Dinitrostilbène disulfonate de sodium b Jaune d'or Mikado.	$\begin{array}{l} \text{CH}-\text{C}^6\text{H}_3 \begin{cases} \text{NO}_2 \quad (4) \\ \text{SO}_2\text{Na} \quad (2) \end{cases} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{C}^6\text{H}_3 \begin{cases} \text{SO}_2\text{Na} \quad (2) \\ \text{NO}_2 \quad (4) \end{cases} \end{array}$	Oxydation ménagée du produit de condensation obtenu en traitant le paranitrotoluolsulfonique avec la soude. LEONHARDT. — <i>D. R. P.</i> 42466, 15 novembre 1886. O. FISCHER et HEPP. — <i>Ber.</i> (1893) 26, 2234

### III<sup>e</sup> Classe. — DÉRIVÉS AZOÏQUES

#### Composés diazoïques

**Isomérisie des composés diazoïques.** — En étudiant les composés diazoïques, nous n'avons pas parlé des isodiazoïques et de la stéréoisomérisie des composés diazoïques et diazoamidés; l'étude de ces combinaisons nous aurait entraînés hors du cadre de notre sujet qui était spécialement l'étude des matières colorantes, nous renverrons donc le lecteur que cette question pourrait intéresser aux travaux de Bamberger et de Hantzsch (2).

(1) *Bull. Soc. chim.*, Paris (1894), 406.

(2) Voir *Ber.* 1894, 1895, 1896.

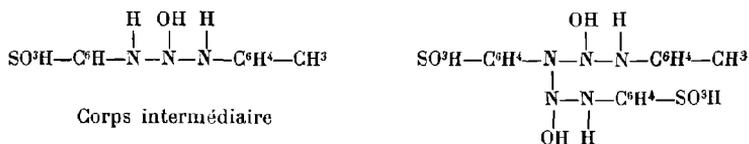
**Combinaisons diazoïques stables.** — Nous avons vu page 268 et suivantes, que par l'emploi des nitrosamines on pouvait livrer au coloriste des combinaisons diazoïques sous une forme stable, pour la formation d'azoïques sur fibre. On a pris récemment quelques brevets revendiquant d'autres moyens, sur la valeur desquels nous ne sommes pas fixés : combinaisons des diazoïques avec les hyposulfites (1), l' $\alpha$  sulfonaphtalène, le nitrobenzène (2), le chlorure de zinc, les sels de magnésie et d'alumine (3) le chlorure d'iode (4).

a). — MATIÈRES COLORANTES AMIDOAZOÏQUES

**Migration des groupes diazoïques.** — En mélangeant, en solution aqueuse, l'acide diazosulfanilique avec le chlorhydrate de paratoluidine, Griess a obtenu au lieu du corps azoamidé cherché, un mélange de chlorure de diazoparatoluène et d'acide sulfanilique.

Suivant C. Schraube et Fritsch (5), cette réaction réussit également avec le *méta* et le *paranitrodiazobenzène*, la réaction n'est pas reversible; elle a donc toujours lieu dans le même sens que la production des diazoamidés.

Les auteurs ont cependant réussi à préparer la combinaison diazoamidée, en opérant en liqueur alcaline. Pour expliquer cette formation, ils admettent l'existence d'un composé intermédiaire résultant de la soudure d'une molécule de diazosulfanilique et de paratoluidine, lequel en réagissant sur une nouvelle molécule de diazosulfanilique engendrerait un corps complexe à cinq atomes d'azote, dédoublable en diazoamidosulfanilique et diazoamidotoluène :



(1) BECKER. — *D. P. A. b.*, 16834, 11 juin 1896.

(2) Société THANN et MULHOUSE. — *D. P. A.*, f. 7683, 11 juin 1896.

(3) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. P. A.*, f. 8807, 6 juillet 1896.

(4) FÜRCELICH. — *D. R. P.*, 87970, 20 février 1896.

(5) *Ber.* (1896), t. XXVIII, 287.

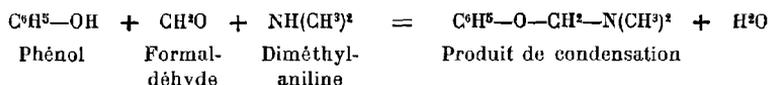
Transformation d'une matière colorante azoïque en une autre. — Bamberger et Meinberg ont montré que la *paranitrophénylazométhylamine* :



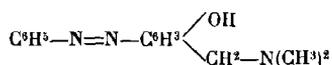
traitée par l' $\alpha$  naphtylamine en solution acétique, donnait de la *paranitrophénylazo  $\alpha$  naphtylamine*, la réaction réussit également avec l' $\alpha$  naphtol, on obtient, dans ce cas, un mélange d'ortho et de paranitrophénylazo  $\alpha$  naphtol. Il est donc possible de déplacer les éléments d'un colorant azoïque par l'action de masse d'une base aromatique ou d'un phénol, et d'y substituer les restes de ces derniers.

Action de la formaldéhyde et des amines secondaires sur les colorants azoïques. — En traitant le phénol par la diméthylamine et la formaldéhyde, il se forme un produit de condensation que l'on peut envisager comme de l'anisol dans lequel un H est remplacé par le groupe diméthylamidé.

Equation :



Cette réaction peut être appliquée aux azoïques eux-mêmes : avec le *phénylazophénol* on obtient une belle matière colorante basique, teignant facilement le coton mordancé au tannin en jaune :



#### a). — MATIÈRES COLORANTES AMIDOAZOÏQUES (additions)

NUMÉRO	a NOM SCIENTIFIQUE b NOM COMMERCIAL	FORMULE	MODES DE FORMATION ET LITTÉRATURE
609	a <i>Paramidobenzène azo métadiamido benzène hydrate</i> b Brun PM.	$\text{NH}^2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2.\text{HCl} \end{cases}$	Action de la paraphénylène- diamine diazotée sur la métaphénylènediamine. • GILLIARD, MONNET et CARTIER : D. R. P. 32502 (1884).

## b). - MATIÈRES COLORANTES OXYAZOÏQUES

**Matières colorantes orthoxyazoïques obtenues avec l' $\alpha$  naphтол.**— Bamberger et Meimberg (1) ont montré que, dans certaines conditions, le reste diazoïque pouvait se fixer en ortho par rapport à OH, même lorsque la position para était libre,

C'est ce qui a lieu avec l' $\alpha$  naphтол et l'orthonitraniline diazotée qui donne le dérivé paroxyazoïque, tandis que l'éther méthylique de l'orthonitrodiazobenzène, obtenu avec l'iodure de méthyle et l'orthonitroisodiazobenzène argentique, traité par l' $\alpha$  naphтол en solution dans le benzène, donne le dérivé orthoxyazoïque.

- **Constitution des colorants oxyazoïques.** — Nous avons vu page 100 et suivantes, que les divers auteurs considéraient les couleurs oxyazoïques, soit comme des corps azoïques et phénols, soit comme des hydrazones de quinones. Pherson (2), à la suite de nouvelles expériences, les considère comme des phénols quand elles sont des combinaisons para et comme des hydrazones, quand elles sont en ortho.

Auwers (3), se basant sur ses travaux antérieurs établissant des rapports entre les propriétés cryoscopiques des phénols et leur constitution, a étudié cryoscopiquement un certain nombre d'oxyazoïques ortho, para et comparativement des hydrazones.

Il conclut, comme Pherson, que les corps paroxyazoïques se comportent comme des combinaisons hydroxylées et les corps orthoxyazoïques comme des hydrazones dérivées d'orthoquinones.

Les considérations précédentes ne s'appliquent qu'aux oxyazoïques libres, les sels et les éthers des dérivés ortho peuvent appartenir à la forme phénolique ce qui a déjà été prouvé sûrement dans certains cas (4) (Jacobsen et Prepenbrink.)

(1) *Ber.* XXVIII (1895), 1887.

(2) *Ber.* XXVIII (1895), 2414.

(3) *Ber.* XXIX (1896), 2381.

(4) *Ber.* XXVII (1894), 2712.

## b). — MATIÈRES COLORANTES OXYAZOÏQUES (additions)

NUMÉROS	NOMS COMMERCIAUX	PRÉPARATION	LITTÉRATURE
610	Violet Victoria 4 BS.	Paramidoaniline + acide chromotrope.	MEISTER L. et BRÜNING: <i>D.R.P.</i> 70885, 10 mars 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 233.
611	Chromotrope 6 B.	Paramidoacétanilide + acide chromotrope.	MEISTER L. et BRÜNING: <i>D.R.P.</i> 75738, 28 déc. 1890.
612	Azococcine 2 R. Ecarlate double R.	Xylidine + $\alpha$ naphтол 4 sulfonique.	WITT: <i>D.R.P.</i> , 26012, 27 février 1883. <i>Monit. scient.</i> (1883), 563.
613	Ecarlate de cochenille 4R.	Xylidine + $\alpha$ naphтол 5 sulfonique.	GAESS: (1883), <i>Monit. scient.</i> (1884), 335.
614	Ecarlate pour laine R.	Xylidine + $\alpha$ naphтол 4.8. disulfonique.	MEUSCHING: <i>D.R.P.</i> , 40571, 23 décembre 1885, <i>Monit. scient.</i> (1886), 980.
615	Rose de benzoyle.	Monobenzoylorthotolidine + $\alpha$ naphтол 4 sulfonique.	S. A. MAT. COL. SAINT-DENIS: <i>D.R.P.</i> , 60332, 21 av. 1891. <i>Monit. scient.</i> (1892), 3.
616	Azocochenille.	O. anisidine + $\alpha$ naphтол 4.8. disulfonique.	F.-F. BAYER: 1886.
617	Rouge d'oxyamido diphenyle.	Oxyamidodiphényle + $\alpha$ naphtylamine 4 sulfonique.	GILLIARD, MONNET et CARTIER: <i>Brev. fr.</i> 212522, 2 av. 1891
618	Phénoflavine.	Ac. méta-sulfanilique + amidophénolsulfonique.	OEHLE: <i>D. R. P.</i> , 71229, 13 septembre 1892. <i>Monit. scient.</i> (1893), 230.
619	Ponceau 6 R.	Ac. naphtionique + $\beta$ naphтол trisulfonique.	MEISTER L. et BRÜNING: <i>D.R.P.</i> 22038, 26 mai 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 148.
620	Roxamine.	Ac. naphtionique + 2.7. dioxynaphthalène.	DURAND et HUGUENIN: (1889). <i>Schulz et Julius</i> (1897), n° 99.
621	Brun solide 3 B.	$\beta$ naphtylamine 6 sulfonique + $\alpha$ naphтол.	BROENNER: <i>D. R. P.</i> , 22547, 5 septembre 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 143.
622	Ecarlate double brillant G Ecarlate pour soie.	$\beta$ naphtylamine 6 sulfonique + $\beta$ naphтол.	BROENNER: <i>D. R. P.</i> , 22547, 5 septembre 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 143.
623	Ecarlate double brillant 3R. Ponceau brillant 4 R.	$\beta$ naphtylamine 6 sulfonique + $\alpha$ naphтол 4 sulfonique.	BROENNER: <i>D. R. P.</i> , 22547, 5 septembre 1882. <i>Monit. scient.</i> (1883), 143.
624	Orangé direct 2 R. (Kalle).	Azostilbène disulfonate de sodium.	KALLE et C <sup>ie</sup> : <i>D. P. A. K.</i> 10656. 15 avril 1893 — O. FISCHER et HEPP: <i>Ber.</i> (1895), 28, 2281.

c). — MATIÈRES COLORANTES MONOAZOÏQUES  
POUR MORDANTS (additions)

NUMÉROS	NOMS COMMERCIAUX	MODES DE FORMATION	LITTÉRATURE
625	Jaune Persan.	Nitroparatoluidine + acide salicylique.	J. WALTER: J.-R. GEIGY: <i>Br. franç.</i> , 193190 (1888).
626	Jaune de Crumpsall.	$\beta$ naphtylamine 6.8. disulfonique + acide salicylique.	LEVINSTEIN: <i>D.P.A.L.</i> , 9427, 6 octobre 1894.
627	Flavine diamant G.	Oxyamidodiphényle + acide salicylique.	F.-F. BAYER: <i>D.R.P.</i> , 60373.

d). — MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES  
DÉRIVÉES DES CORPS AZOÏQUES

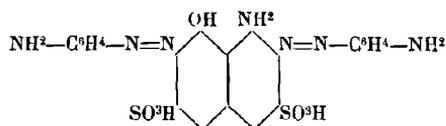
1° COULEURS POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES CORPS AMIDOAZOÏQUES DIAZOTÉES  
(additions)

NUMÉROS	NOMS COMMERCIAUX	MODES DE FORMATION	LITTÉRATURE
628	Orangé foulon.	Amidoazobenzène sulfonique + acide salicylique.	DAHL: <i>Schultz et Julius</i> (1897) n° 138.
629	Ecarlate pour drap R. (Kalle).	Amidoazotoluolsulfonique + $\beta$ naph- tol.	KALLE, R. KRUGENER: <i>D.R.P.</i> , 16482, 14 novembre 1879. <i>Monit. scient.</i> (1882), 983.
630	Crocéine brillante 9 B. (Manufacture lyonnaise)	$\beta$ naphtylamine 6.8. disulfonique + aniline + sel R.	CASELLA (1886): <i>Schultz et Julius</i> (1897), n° 156.
631	Vert diamant.	Ac. amidosalicylique + $\alpha$ naph- tylamine + 1.8. dioxynaphtalène 4. sulfonique.	F.-F. BAYER: <i>D.R.P.</i> , 62003, 28 janvier 1890.

2° *Matières colorantes polyazoïques dérivées des monamines diazotées (additions)*

### Matières colorantes polyazoïques dérivées des amidonaphtols et dioxynaphtalines sulfonées

En faisant réagir sur l'*amidonaphtol disulfonique H*, deux molécules d'un composé diazoïque, on obtient, suivant un brevet de l'Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, la soudure de deux restes diazoïques en ortho par rapport aux groupes  $\text{NH}^2$  et  $\text{OH}$ . En partant du *paranitrodiazobenzène* et réduisant ensuite le groupe nitro par le sulfure de sodium, on obtient une matière colorante renfermant deux groupes  $\text{NH}^2$  symétriques diazotables. On peut également la préparer par saponification de la couleur obtenue avec l'*acétylparaphénylène diamine* :



Elle fonctionne comme une véritable diamine et peut donner par diazotation et copulation avec les phénols, des couleurs bleues et noires jouissant des précieuses propriétés tinctoriales des couleurs de benzidine.

Elle peut être également diazotée par échelons et donner des couleurs asymétriques intéressantes.

La réaction a été également appliquée aux *amidonaphtols sulfonés* 2.8.6, 2.3.6, 1.8.3.6, 2.3.6, 1.8.4, 1.8.4.6, à la *naphtylène diamine sulfonée* 1.8.3 et la *dioxynaphtaline disulfonée* 1.8.3.6 (1).

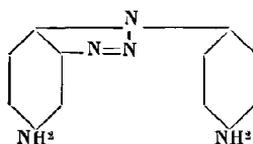
(1) A. G. FÜR ANILIN. — D. R. P. 84145, 15 juillet 1895. — D. R. P. 84390, 30 juillet 1895. — D. R. P. 84659, 2 septembre 1895. — D. R. P. 88848, 11 juin 1896.

COULEURS POLYAZOÏQUES  
DÉRIVÉES DES MONAMINES DIAZOTÉES (additions)

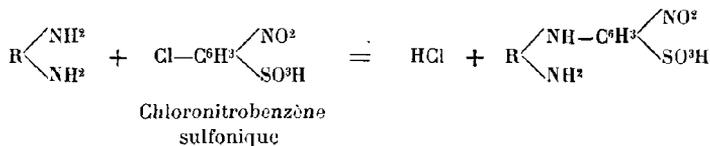
NUMÉRO	NOM COMMERCIAL	MODE DE FORMATION	LITTÉRATURE
632	Brun solide ONT. (Meister Lucius).	2 mol. xylydine monosulfonique + 1 mol. $\alpha$ naphтол.	LIMPACH 1879 : <i>Schultz et Julius</i> (1897), n° 167.

e). — MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES DIAMINES  
(additions)

**Nouvelles diamines.** — Suivant un brevet de Meister Lucius, le *diamidophénylazimidobenzène* donnerait des matières colorantes bisazoïques substantives intéressantes. On obtient cette base en traitant la *paranitroorthoamidodiphénylamine* par l'acide nitreux, il se forme un dérivé azimidé qui nitré et réduit donne la diamine cherchée (1) :



Le chloronitrobenzène sulfonique chauffé sous pression en solution alcoolique avec les bases analogues à la benzidine, donne des produits de condensation qui, réduits, donnent aussi des diamines pour couleurs coton (2).

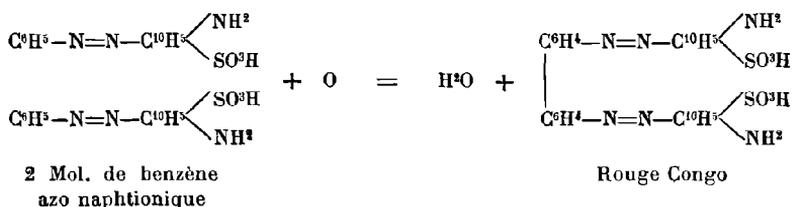


(1) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. R. P.* 85388, 30 septembre 1895.

(2) MEISTER L. et BRÜNING. — *D. R. P.* 87337, 20 février 1896.

**Formation de bisazoïques par oxydation de couleurs monoazoïques.** — La Badische (1) a trouvé un ingénieux procédé de préparation des couleurs de benzidine sans passer par ces bases : il consiste à oxyder, en solution sulfurique, des colorants monoazoïques simples dérivant de la série du benzène et ayant la position para libre par rapport à  $\text{NH}_2$ .

Les agents employés sont le *bioxyde de manganèse*, les *persulfates*, le *peroxyde de plomb*. On peut même oxyder par les procédés électrolytiques, l'oxydation a lieu à froid, la soudure se fait par le noyau phénylique suivant l'équation suivante :



### COULEURS POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES DIAMINES (additions)

NUMÉROS	NOMS COMMERCIAUX	MODÉS DE FORMATION	LITTÉRATURE
633	Corinthe glycine.	Benzidine + 2 mol. $\alpha$ naphtylglycine.	KINZELBERGER: <i>D.R.P.</i> , 74775, 7 décembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 73.
634	Rouge glycine.	Benzidine + 1 mol. $\alpha$ naphtylglycine et 1 mol. acide naphthionique.	KINZELBERGER: <i>D.R.P.</i> , 74775, 7 décembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 73.
635	Bleu glycine.	Benzidine sulfonée + 2 mol. $\alpha$ naphtylglycine.	KINZELBERGER: <i>D.R.P.</i> , 74775, 7 décembre 1891. <i>Monit. scient.</i> (1893), 73.

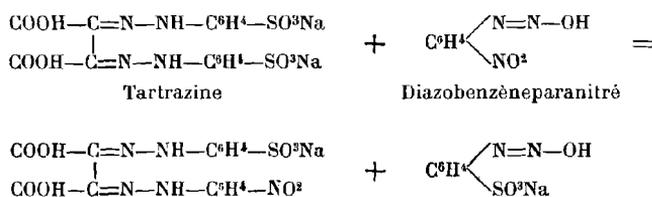
(1) BADISCHE. — *D. R. P.* 84893, 15 septembre 1895. — *Brevet franç.* 248210, 17 juin 1895. *Monit. scient.* (1896), 110.

## COULEURS POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DES DIAMINES (additions)

NUMÉROS	NOMS COMMERCIAUX	MODES DE FORMATION	LITTÉRATURE
636	Benzo bleu indigo.	Tolidine + dioxynaphtaline sulfonée S + $\alpha$ naphthalèneazodioxy-naphthalènesulfoné S.	F.-F. BAYER : <i>D.R.P.</i> , 57912, 6 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 778.
637	Benzo bleu noir 5 G.	Benzidinedisulfonée + $\alpha$ naphthalène azodioxy-naphthalène sulfoné S. + dioxynaphtalène sulfoné S.	F.-F. BAYER : <i>D.R.P.</i> , 57912, 6 août 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 778.
638	Orangé toluylène 2 R.	Toluylènediamine sulfonée + 2 mol. $\beta$ naphtylamine.	OEHLER : <i>D.R.P.</i> , 70147, 2 février 1893.
639	Bordeaux de Hesse.	Diamidostilbène disulfonique + 2 mol. $\alpha$ naphtylamine.	LÉONHARDT : <i>D.R.P.</i> , 38735, 29 janvier 1886. <i>Monit. scient.</i> (1887), 24.
640	Rouge saumon (Noetzel). Lachsroth.	Diamidodiphénylthiourée + 2 mol. acide naphthionique.	NOETZEL : <i>D. R. P.</i> , 58204, 27 novembre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 882.
641	Jaune d'Héligoland.	Diamidodiphénylthiourée + 2 mol. phénol.	NOETZEL : <i>D. R. P.</i> , 58204, 27 novembre 1890. <i>Monit. scient.</i> (1891), 882.
642	Ecarlate cinabre. Ponceau pour coton.	Diamidodixylylphénylméthane + 2 mol. Sel R.	LEIPZIGER ANILIN FABR. FABR. : <i>D.R.P.</i> , 43644, 31 octobre 1887. <i>Monit. scient.</i> , (1888), 658.

#### IV. Classe. — MATIÈRES COLORANTES HYDRAZONIQUES (additions)

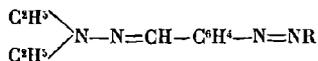
**Action des diazoïques sur les hydrazones.** — Gnehm et Benda (1) ont préparé des matières colorantes en faisant réagir des corps diazoïques ou tétrazoïques en solution alcaline sur la *Tartrazine* : il y a dégagement d'azote. Les dérivés nitrodiazoïques sont ceux qui conviennent le mieux. Avec la *paranitraniline*, il se forme une matière colorante jaune orangé, soluble dans l'eau chaude, cristallisant par refroidissement, soluble dans les alcalis en rouge. Son mode de formation serait représenté, suivant les auteurs, par l'équation suivante :



Il y aurait donc migration du groupe  $\text{NO}^2$ , le *paradiazobenzènesulfonique* formé se décomposerait au fur et à mesure de sa formation, ce qui expliquerait le dégagement d'azote observé.

**Matières colorantes azoïques renfermant le chromophore hydrazone.** — En condensant les colorants azoïques dérivés de la *paramidobenzaldéhyde* avec les mono ou dihydrazines substituées asymétriques, J.-R. Geigy et C<sup>ie</sup> (2) ont obtenu des matières colorantes intéressantes.

Avec l'*éthylphénylhydrazine* et les monoazoïques de la *paramidobenzaldéhyde*, les couleurs sont de la forme :



(1) *Ber.*, XXIX (1896), 2017.

(2) *Brev. franç.* 248517, 26 octobre 1895. *Monit. scient.* (1896), III.  
*D. R. P.* 85233, 26 septembre 1895.

V° Classe. — MATIÈRES COLORANTES  
NITROSÉES (additions)

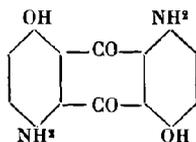
Matières colorantes azoïques renfermant le groupe nitrosé. — Nous avons vu, page 200, que suivant un brevet de J.-R. Geigy et C<sup>e</sup>, on pouvait obtenir des couleurs polyazoïques en condensant le paranitrotoluol sulfonique avec des amines en présence de la soude. La réaction étant ménagée, il est possible de préparer des matières colorantes *mono-azoïques* dérivées du nitrosostilbène ; tels sont l'*Orangé Chicago* et le *Jaune arnica*.

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	FORMULE	MODES DE FORMATION ET LITTÉRATURE
643	a Nitrosostilbènesulfonate de sodium azobenzidine. b Orangé Chicago.	$\begin{array}{l} \text{CH}-\text{C}^6\text{H}_5 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{NO} \end{cases} \\    \\ \text{CH}-\text{C}^6\text{H}_5 \begin{cases} \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}_8-\text{NH}^2 \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{cases} \end{array}$	Cuisson du paranitrotoluolsulfonique avec de la benzidine et de la soude caustique. CH. RIS et J.-R. GEIGY : <i>D.R.P.</i> , 75326, 3 janvier 1893.
644	a Nitrosostilbènesulfonate de sodium azophénol. b Jaune arnica.	$\begin{array}{l} \text{CH}-\text{C}^6\text{H}_5 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{NO} \end{cases} \\    \\ \text{CH}-\text{C}^6\text{H}_5 \begin{cases} \text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}_4-\text{OH} \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{cases} \end{array}$	Cuisson du paranitrotoluolsulfonique avec du paramidophénol et de la soude caustique. CH. RIS et J.-R. GEIGY : <i>Brev. franç.</i> 222554, 23 juin 1892.

VI<sup>e</sup> Classe. — OXYQUINONES

## COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE (additions)

**Mod es de formation.** — *Action de l'acide sulfurique fumant sur les nitroanthraquinones.* — Rœmer (1) a montré que par réduction de la dinitroanthraquinone (1.5), il se formait un produit soluble dans les alcalis en bleu vert. Ce produit intermédiaire, traité par l'acide sulfurique concentré, subirait une transposition moléculaire et, suivant un brevet de Bayer (2), donnerait une matière colorante stable teignant la laine chromée en bleu dont la constitution probable serait :



En réduisant la *dinitroanthrachryson*e et chauffant le dérivé diamidé obtenu avec les alcalis, il se formerait, suivant un brevet de Meister Lucius (3), une *hexaoxyanthraquinone* teignant la laine chromée en bleu.

**Action de l'acide sulfurique fumant sur les oxyquinones.** — Suivant un brevet de Bayer (4), on obtiendrait directement les polyoxyanthraquinones, en chauffant les acides oxybenzoïques constitutifs avec l'acide sulfurique et de l'acide borique.

**Action de l'ammoniaque sur les oxyanthraquinones.** — En chauffant l'anthrachryson avec de l'ammoniaque, on obtient une matière

(1) *Ber.*, XVI, 367.

(2) *D. R. P.*, 81694, 25 mai 1893, *Monit. scient.* (1896), 3.

(3) *D. R. P.* 81742, 10 juillet 1895, *Monit. scient.* (1896), 4.

(4) *D. R. P.* 84959, 24 octobre 1893, *Monit. scient.* (1896), 51.

colorante brun noir, insoluble dans les acides et les alcalis, qui par réduction donne un leucodérivé teignant les fibres à la façon de la cuve d'indigo, en brun foncé solide au lavage (Meister Lucius et Brüning) (1).

**Action des amines sur les polyoxyanthraquinones.** — On a réussi à introduire des restes d'amines dans les polyoxyanthraquinones, en les chauffant avec de l'aniline et du chlorure de zinc. Les corps obtenus teignent en nuances plus bleues ou plus vertes que ceux dont ils dérivent (Bayer) (2).

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	FORMULE	MODES DE FORMATION ET LITTÉRATURE
645	a $\beta$ Nitroflavopurpurine. b Alizarine orange G. (Meister L. et Brüning).	(6) $\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6\text{H} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{NO}^2 \text{ (3)} \end{array}$	Action de l'acide nitrique sur la flavopurpurine. MEISTER L. et BRÜNING.
646	a Flavopurpurine quino- léine. b Noir d'alizarine P. (Meister L. et Brüning)	$\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{N}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	Chauffage de la $\beta$ amidoflavopurpurine avec de l'acide sulfurique et de la glycérine. MEISTER L. et BRÜNING : <i>D.R.P.</i> , 54624.
647	b Noir d'alizarine S. (Meister L. et Brüning).		Dérivé bisulfite de la couleur précédente.
648	a Hexaoxyanthraquinone disulfonée. b Bleu acide d'alizarine 2 B ou G R. (Meister L. et Brüning).	(5) $\text{OH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (4)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (3)} \end{array}$ (6) $\text{OH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (4)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (3)} \end{array}$ (8) $\text{OH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (4)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (3)} \end{array}$ (7) $\text{SO}^2\text{Na} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (4)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (3)} \end{array}$	Cuisson de la diamido anthrachrysonedisulfonée avec les alcalis. MEISTER L. et BRÜNING : <i>D.R.P.</i> , 75490, 7 septembre 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 148.
649	b Vert acide d'alizarine B ou G.	(8) $\text{SH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (3)} \\ \diagdown \text{SH} \text{ (4)} \end{array}$ (7) $\text{OH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (3)} \\ \diagdown \text{SH} \text{ (4)} \end{array}$ (6) $\text{SO}^2\text{Na} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (3)} \\ \diagdown \text{SH} \text{ (4)} \end{array}$ (5) $\text{OH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \text{ (2)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (3)} \\ \diagdown \text{SH} \text{ (4)} \end{array}$	Réduction de la dinitroanthrachrysonedisulfonée par le sulfure de sodium. MEISTER L. et BRÜNING : <i>D.R.P.</i> , 73689, 2 avril 1893. <i>Monit. scient.</i> (1894), 84.

(1) *D. R. P.* 83668, 20 novembre 1894, *Monit. scient.* (1896), 59.(2) *D. R. P.* 86150, 14 octobre 1893, *Monit. scient.* (1896), 154.

VII<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES  
DÉRIVÉES DU DI ET DU TRIPHÉNYLMÉTHANE  
(additions)

---

b). — DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

---

**Constitution des sels de rosaniline.** — Dans un récent travail (1) Rosenstiehl explique les phénomènes de conductibilité électrique des solutions de fuchsine observés par Miolati (2), en admettant qu'en solution, les éthers des bases carbinoliques sont en partie hydrolysés. Il cite à l'appui de son opinion des expériences relatives à l'action de l'iodure de méthyle sur le violet cristallisé et le bleu méthylène.

Le fait même de l'hydrolyse, pas plus que celui de la double décomposition facile des sels des fuchsines, ne permet de décider entre la fonction éther ou la fonction sel, ainsi que le prouve Rosenstiehl (3), car certains éthers réagissent comme des sels vis-à-vis des réactifs et certains sels, au contraire, comme des éthers: les sulfates de chrome de M. Recoura par exemple, qui ne donnent pas les réactions de l'acide sulfurique avec les sels de baryte.

**Bases colorées du triphénylméthane.** — Georgewics (4) explique la coloration que présentent les bases des fuchsines précipitées à froid des solutions de fuchsines par les alcalis, en admettant que les rosanilines existent sous trois formes :

1<sup>o</sup> *Bases carbinoliques*  $\text{OH}-\text{C} \equiv (\text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}^2)^3$  qui sont précipitées des solutions étendues de fuchsines par les alcalis, elles sont incolores et stables aux alcalis, mais se transposent facilement en :

2<sup>o</sup> *Bases ammoniées*  $(\text{NH}^2-\text{C}^6\text{H}^4)^2 = \text{C}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}^2$  c'est-à-dire la

$$\begin{array}{c} \boxed{\phantom{C}} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$$

(1) *Bull. Soc. chim. Paris* (1896), XV, 977.

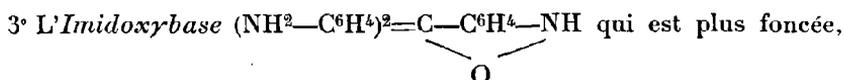
(2) Voir p. 359.

(3) *Bull. Soc. chim. Paris* (1886), XV, 883.

(4) *Monatshefte f. Chemie*, XVIII, 4-12.

forme sous laquelle elles sont renfermées dans les solutions aqueuses de leurs sels.

La base ammoniée de la rosaniline est rouge fuchsine, plus difficilement soluble dans l'eau que les bases carbinoliques et précipite par les alcalis de la solution froide de fuchsine.



plus stable et moins soluble dans l'eau que la base ammoniée, et peut être obtenue par traitement à l'eau bouillante de celle-ci.

Hugo Weil (1) combat cette théorie et les expériences qui s'y rapportent; pour lui, les précipités colorés que l'on obtient en traitant une solution de fuchsine par la quantité calculée de soude à froid, n'est pas une base colorée, mais un mélange de rosaniline et de fuchsine.

Au point de vue expérimental, il convient de citer une expérience curieuse de l'auteur: en dirigeant un courant de  $\text{CO}^2$  dans de la rosaniline en suspension dans l'eau chauffée à  $50^\circ-60^\circ$ , il a obtenu une solution de carbonate de la base qui ne réagit pas sur les indicateurs végétaux, en additionnant cette solution de sel marin, il se sépare du chlorhydrate de rosaniline: la solution décolorée contient seulement du carbonate de soude et possède une réaction fortement alcaline.

**Influence de la position du groupe sulfonique sur la solidité aux alcalis des dérivés du triphénylméthane.** — Jusqu'à ces derniers temps, l'on avait cru que la solidité aux alcalis dans les couleurs genre *Bleu Patented*, était liée à la présence de groupes substitués en méta par rapport au carbone méthanique. M. Sandmeyer (2), à la suite d'une étude sur les acides sulfoniques du *tétraméthyl-diamidodiphénylméthane*, est arrivé à des conclusions quelque peu différentes.

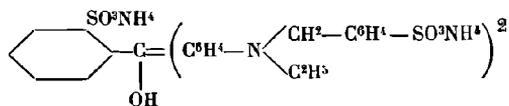
En effet, en condensant l'acide monosulfonique de l'hydrol de Michler avec la diméthylaniline, ce savant a réussi à préparer du *Violet cristallisé ortho sulfonique*; le nouveau colorant n'est plus violet, mais bleu et solide aux alcalis, comme le *Bleu Patented*; dans ce cas, cette propriété ne pouvait être attribuée qu'à la position ortho du groupe sulfonique.

(1) Ber. 1896, XXIX, 2015, 2677.

(2) Journ. of the Society of Dyers and Colourists, septembre 1896. Monit. scient. (1896), 800.

D'autres faits sont venus corroborer cette hypothèse : le *Vert malachite orthosulfoné* obtenu avec l'hydrol et l'acide métasulfanilique puis élimination du groupe  $\text{NH}_2$  par la réaction de Griess, est un bleu solide aux alcalis, il en est de même de l'homologue obtenu avec l'orthotoluidine métasulfonée.

M. Sandmeyer a également préparé la *benzaldéhyde orthosulfonée*, en chauffant l'*orthochloro benzaldéhyde* avec une solution de sulfite de soude vers  $200^\circ$ . Ce corps condensé avec l'*éthylbenzylaniline* donne l'isomère du *vert acide ordinaire* qui est dans le commerce sous le nom d'*Erioglauoine*, c'est une magnifique couleur bleu vert :



On voit donc que la position ortho du groupe sulfonique communique aux couleurs du triphénylméthane la propriété de ne pas virer aux alcalis et pousse les nuances vers le bleu.

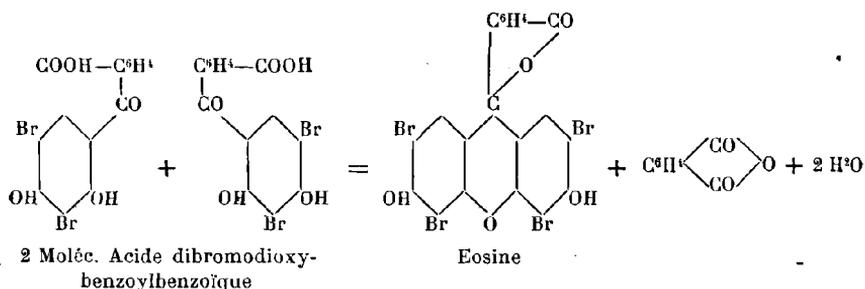
La solidité aux alcalis du *Bleu Patenté* et sa couleur bleue tiendraient donc à ce que le groupe OH en méta, oriente le groupe sulfonique en ortho par rapport au carbone central lors de la sulfonation et ne seraient pas spéciales à la position méta du groupe substitué OH.

## MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA ROSANILINE (additions)

NUMÉROS	a NOM SCIENTIFIQUE b NOMS COMMERCIAUX	FORMULE	MODES DE FORMATION ET LITTÉRATURE
650	a Diéthylbenzylidiamidométaoxytriphénylcarbinol disulfonate de calcium. b Bleu patenté A.	$\text{OH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \left( \text{C}^6\text{H}^4-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \right)^2 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{SO}^2 \end{array} \end{array} \text{Ca}$	Condensation de la métaoxybenzaldéhyde avec l'éthylbenzylaniline, sulfonation et oxydation. MEISTER L. et BRÜNING : <i>D. R. P.</i> , 46384, 18 août 1888.
651	a Diéthylbenzylidiamidotriphénylcarbinol orthosulfonate d'ammonium. b Erioglaucine.	$\text{OH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \left( \text{C}^6\text{H}^4-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^2\text{NH}^4 \end{array} \right)^2 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^2\text{NH}^4 \end{array}$	Condensation de la benzaldéhyde orthosulfonée avec l'éthylbenzylaniline sulfonée. SANDMEYER et J.-R. GEIGY. — <i>D. R. P.</i> 89397, 19 février 1896. <i>Monit. scient.</i> (1897), 67.
652	a Diméthyl-diphényltétréthyltriamidotriphénylcarbinol disulfonate de sodium. b Violet acide 7 B.	$\text{OH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \left( \text{C}^6\text{H}^4-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^2\text{Na} \end{array} \right)^2 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}(\text{C}^2\text{H}_5)^2 \end{array}$	Action du chlorure de diéthyle paramidobenzoyle sur la méthyl-diphénylamine et sulfonation. BADISCHE : <i>Amer. pat.</i> 353266, 23 novembre 1886.
653	b Vert pour laine S.	$\text{OH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}(\text{CH}_3)^3 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{SO}^2\text{Na} \end{array} \end{array}$	Sulfonation du produit de condensation de la tétraméthyl-diamido benzophénone avec le β naphтол. BADISCHE : <i>D.R.P.</i> , 31321.
654	a β Naphtylosaniline sulfonée. b Bleu alcalin G K.	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left( \text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}=\text{C}^{10}\text{H}^6-\text{SO}^2\text{Na} \right)^3$	Sulfonation de la β naphtylosaniline. MELDOLA : <i>Chem. News</i> (1883).
655	a Tétraméthyl-diamidotriphénylcarbinol azo salicylique. b Vert azoïque.	$\text{Cl}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \left( \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}(\text{CH}_3)^2 \right)^2 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \end{array}$	Oxydation de l'azoïque obtenu en copulant la leuco du vert métamidé et diazoté, avec l'acide salicylique. BAYER : <i>D.R.P.</i> , 57482, 16 novembre 1889.
656	a Rosaniline azosalicylique. b Jaune FS. (Durand).	$\text{Cl}-\text{C} \equiv \left( \text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \right)^3$	Hexazofuchsine + acide salicylique. DURAND et HUGUENIN. — Notice de l'Exposition nationale suisse, 1896.
657	b Brun AS. (Durand).	Constitution inconnue	Nitration de la fuchsine azosalicylique, DURAND et HUGUENIN (1891). — Notice de l'Exposition nationale suisse, 1896.

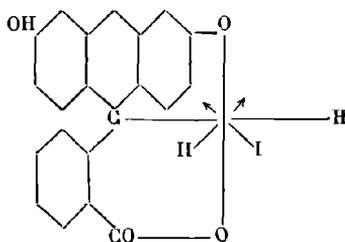
## e). — PHTALÉINES (additions)

**Constitution de la fluorescéine et de l'éosine.** — Richard et Henri Meyer (1) ont apporté une nouvelle preuve en faveur de la position symétrique des hydroxyles dans la fluorescéine, en réalisant la synthèse de l'éosine à partir de l'acide dibromo dioxybenzoylbenzoïque :



On peut donc admettre, sans réserve, pour l'éosine et la fluorescéine les formules symétriques en para, para.

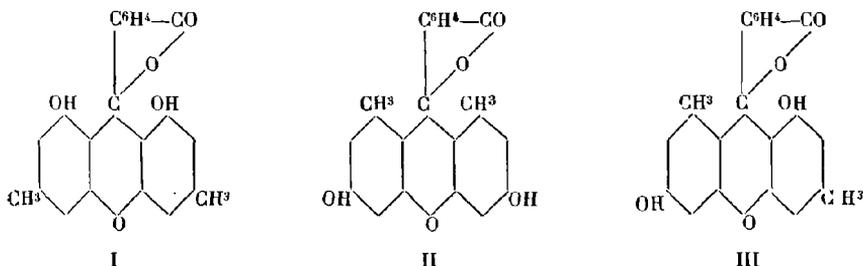
O. Kassner (2) se rattache aux conclusions de Fischer et Hepp (3) suivant lesquelles on peut admettre la tautomérie de la fluorescéine. Par suite de la théorie de Claus sur la tautomérie, on donnera à la fluorescéine la formule :



En admettant la rupture dans le sens de la flèche I, on aura les dérivés lactoniques, dans le sens de la flèche II des dérivés quinoniques.

(1) *Ber.* XXX (1896), 2623.(2) *Chem. Ztg.* XX, 3.(3) *Ber.* XXVIII (1895), 396.

**Phtaléines isomères.** — Richard et Henri Meyer (1) ont repris l'étude de l'*orcine phtaléine*, corps décrit par E. Fischer (2), ils ont reconnu que l'*orcine phtaléine* brute était un mélange de trois corps, probablement les trois isomères possibles :



La formule II correspond à une véritable *homofluorescéine*, elle donne une éosine avec le brome.

Les trois isomères possèdent des nuances différentes.

Le dérivé  $\alpha$  se dissout en rouge carmin dans les alcalis, le dérivé  $\beta$  en rouge cerise, seul le dérivé  $\gamma$  est fluorescent.

Cette conduite toute particulière de l'*orcine* vis-à-vis de l'anhydride phtalique, montre que les propriétés des fluoranes substitués sont très influencées par l'isomérisie, il est probable que certains substituants augmentent la fluorescence et que d'autres la diminuent ou même l'anulent.

**Homologues de la fluorescéine.** — Les faits précédents ont engagé les mêmes auteurs à étudier une série d'homologues de la résorcine au point de vue de leur transformation en fluoranes ; la *crésorcine*, l'*orcine*, le *dioxytoluol* 1. 2. 6, le *dioxymétaxylol*, la *metaxylocine*, la *mésorcine*, la *diisoamylrésorcine* donnent tous la réaction de la fluorescéine, seule la  $\beta$  *orcine* ferait exception. Les métadioxybenzènes renfermant une place ortho libre vis-à-vis d'un OH et une place para libre vis-à-vis de l'autre, donnent donc tous, la  $\beta$  *orcine* exceptée, des homologues de la fluorescéine.

**Analogues des Phtaléines.** — On a préparé des corps analogues aux phtaléines, en condensant les phénols avec l'acide phtalonique obtenu en oxydant la naphthaline par le permanganate (3).

(1) *Ber.* XXIX (1896), 2627.

(2) *Ber.* XXVIII (1895), 2959.

(3) *Theriac.* — *D. P. A. F.*, 4720, 23 janvier 1896. — *Badische.* — *D. P. A. B.* 17830, 13 janvier 1896. *Monit. scient.* (1896), 500.

On a également obtenu des phtaléines mixtes au moyen des anhydrides mixtes, tels que l'anhydride phtalylsuccinique (1).

**Action des amines sur les phtaléines.** — Les rhodamines, suivant un brevet de Meister Lucius et Brüning (2), sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, peuvent s'unir aux amines substituées comme la *métanitrodiméthylaniline* pour donner de nouvelles couleurs plus bleues et plus solides que celles dont elles dérivent.

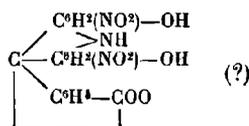
On obtient également des produits de condensation, en chauffant les rhodamines avec la *phénylhydrazine* à 140°-160° (3).

En traitant les rhodamines par une amine aromatique primaire à haute température, on obtient des combinaisons incolores, renfermant le groupe phénylimidé substitué à un atome d'oxygène cétonique; traitées par l'acide sulfurique fumant, elles engendrent des couleurs sulfoniques rouges teignant la laine (4).

**Condensation de Rhodamines avec les phénols.** — En présence de l'oxychlorure de phosphore, les rhodamines s'unissent aux phénols pour donner de nouvelles matières colorantes peu solubles dans l'eau. Elles sont dédoublées par les alcalis en leurs constituants. Avec le pyrogallol, on obtient des couleurs teignant les mordants métalliques (5).

**Matière colorante jaune dérivée de la nitrofluorescéine.** — Reverdin (6) a obtenu par l'action de l'*ammoniaque*, à la température ordinaire, sur la *dinitrofluorescéine*, une matière colorante jaune qui teint la laine sur bain acide en un jaune pur, analogue à la *Tartrazine*, mais moins solide à la lumière que cette dernière quoique beaucoup plus solide que les nitrofluorescéines.

Cette substance paraît résulter de la substitution du groupe imidé à l'oxygène de la dinitrofluorescéine et répondre à la formule:



(1) FISCHESSEUR et C<sup>ie</sup>. — *Brev. franç.*, 249047, 18 novembre 1895.

(2) *D. R. P.*, 81957, 7 octobre 1893. *Monit. scient.* (1896), 50.

(3) *D. R. P.*, 85242, 3 octobre 1893.

(4) *D. R. P.*, 81958, 8 octobre 1893. *Monit. scient.* (1896), 50.

(5) BADISCHE. — *D. P. A. B.*, 15742, 13 février 1896.

(6) MEISTER L. et BRÜNING. — *Ber.* XXX, 332. *P. A.* N° 1, 8869 du 12 mai 1896.

**Propriétés.** — Cette substance se dissout dans l'eau, avec une couleur jaune rougeâtre, tandis que les sels alcalins de la dinitrofluorescéine donnent des solutions aqueuses rouge jaunâtre. Un excès d'alcali caustique ne produit aucun changement de coloration, tandis que la dinitrofluorescéine donne une couleur violet foncé. Les acides précipitent de la solution aqueuse des flocons jaunes qui cristallisent dans l'alcool en aiguilles jaunes.

**Action de l'aniline sur la dinitrofluorescéine.** — L'aniline chauffée à 120° avec la *dinitrofluorescéine*, donne une matière colorante jaune, teignant la laine en jaune rougeâtre, ayant des propriétés analogues à la précédente.

**Dichloro et tétrachloronitrofluorescéine et ammoniacque.**

Les dérivés nitrés des *dichloro* et *tétrachlorofluorescéine* donnent également avec l'ammoniacque des matières colorantes analogues aux précédentes dont la couleur varie du jaune au jaune rougeâtre.

---

## VIII<sup>e</sup> Classe. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINONE IMIDE (Additions)

---

### B. — THIAZINES ET THIAZONES

---

**Thiazones teignant les mordants.** — Nous avons vu, page 500, que l'on obtenait des *naphtho-thiazones* teignant les mordants métalliques, en condensant les  $\beta$  naphthoquinones sulfoniques avec les thiosulfonates des alcoylparadiamines. La réaction a été étendue aux nitroso et amidonaphtols 1-2 et 2-1, ainsi qu'à leurs azoïques (1) et à ceux de la dioxynaphtaline 1-8 (2). Un procédé légèrement différent consiste à condenser la *dialkylparaphénylènediamine* avec la  $\beta$  *naphthoquinone*, à oxyder par

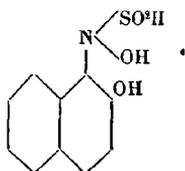
(1) F.-F. BAYER. *D. P. A. f.* 6655, 13 janvier 1896, *Monit. scient.* (1896), 502.

(2) — — — 8077, 5 mars 1896, *Monit. scient.* (1896), 502.

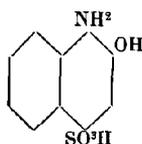
un courant d'air et à chauffer le produit de condensation avec de l'acide sulfurique fumant et du soufre. On obtient ainsi des matières colorantes bleues teignant les mordants de chrome (1). Le *Bleu d'alizarine brillant* et le *Bleu indigo sur laine chromée* de l'Actiengesellschaft, doivent appartenir à cette classe de couleurs.

### C. — OXAZINES ET OXAZONES

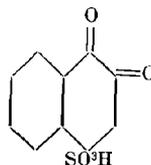
**Oxazones teignant les mordants.** — En traitant par les acides le nitroso  $\beta$  naphthol sulfiné (*Naphtine S*, voir p. 283), on obtient l'amidonaphtol sulfonique 1-2-4, qui, oxydé au moyen de l'acide nitrique, donne la  $\beta$  naphthoquinone sulfonée 1-2-4.



Naphtine S

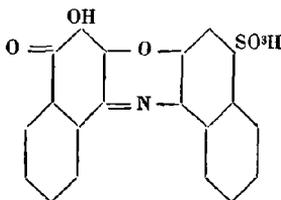


Amidonaphtol  
sulfonique 1-2-4



$\beta$  naphthoquinone  
sulfonée 1-2-4

Si l'on mélange ces deux composés : *amidonaphtolsulfoné* et  *$\beta$  naphthoquinone sulfonée*, il se forme un produit de condensation qui, bouilli en présence de carbonate de soude ou d'acide acétique, forme une matière colorante teignant la laine chromée en vert : probablement une naphthoxazone hydroxylée (2).



(1) A. G. FÜR ANILIN. — *D. R. P.* 83269, 6 juin 1895, *Monit. scient.* (1896), 502. — *D. R. P.* 83967, 20 juin 1895, *Monit. scient.* (1896), 502.

(2) DAHL. — *D. R. P.* 82097, 12 janvier 1895, *Monit. scient.* (1896), 54.

## D. — AZINES

## b). — Safranines

**Constitution des safranines.** — Nous avons vu, page 563, que Kehrmann considère les bases anhydres des safranines comme des dérivés paraquinoniques, et les bases hydratées ainsi que leurs sels comme des dérivés azonium à liaison orthoquinonique.

De récentes découvertes ont apporté de sérieux arguments en faveur de cette théorie.

En effet, ce savant (1) a réussi à diazoter l'*Aposafarine* pour laquelle Fischer et Hepp ainsi que Jaubert n'admettaient pas la présence d'un groupe  $\text{NH}^2$ .

Pour obtenir le sel diazoïque, il faut dissoudre le *chlorhydrate d'aposafarine* dans l'eau, et ajouter de l'acide sulfurique concentré jusqu'à formation du sel vert ; on ajoute alors le nitrite. En versant la solution dans l'alcool, on observe un fort dégagement d'azote et transformation en *sulfate de Phénazonium* que l'on isole à l'état de sel double ferrique.

La réaction a été essayée sur la *Rosinduline* et l'*Isorosinduline bleue* dérivée de l'*Isonaphtophénazonium* et a réussi de même.

O. Fischer et Hepp (2) ont également pu désamider, par la méthode de Kehrmann, l'*Isorosinduline* de Fischer et Otto (3). La base azonium ainsi préparée est identique à celle obtenue par Nietzki et Otto (4) à partir de la *Rosinduline*.

Se basant sur la grande analogie qui existe entre les propriétés physiques des sels de *diphénazonium* et ceux de l'*acétylaposafarine*,

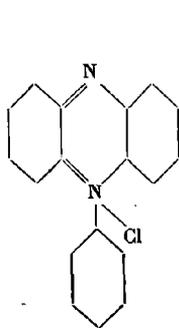
(1) *Ber.* XXIX (1896), 2316.

(2) *Ber.* XXIX (1896), 2752.

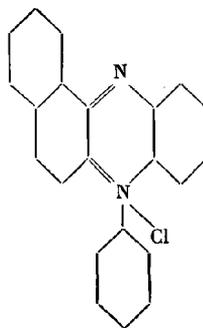
(3) *Ann.* 272, 366.

(4) *Ber.* XXIX (1896), 2317.

Kehrmann admet que ces deux substances doivent avoir une constitution identique :

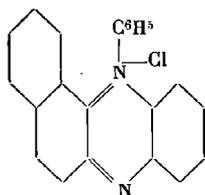


Chlorure de Diphénazonium

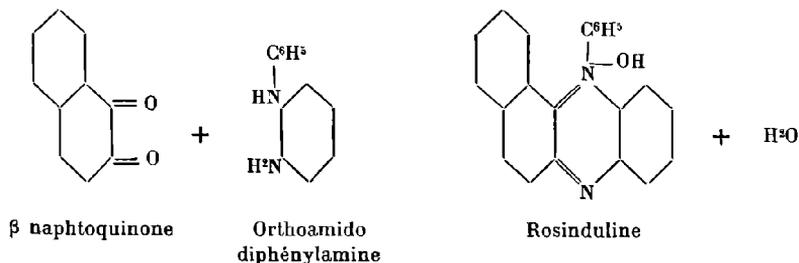


Chlorure de Phénonaphtazonium

Le chlorure de *Naphtophénazonium* n'est pas identique mais isomère de celui obtenu en condensant la  $\beta$  naphtoquinone avec l'orthoamidodiphénylamine et que l'on obtient également en désamidant le chlorure bleu de la Rosinduline. Ce corps doit donc répondre à la formule :



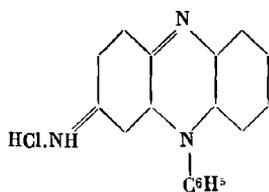
ce que fait ressortir son mode de formation par condensation de la  $\beta$  naphtoquinone avec l'orthoamidodiphénylamine d'après l'équation suivante :



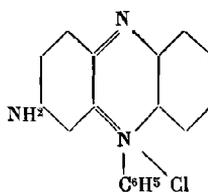
**Conclusions.** — Kehrmann tire de ses expériences, la conclusion que la formule paraquinonique de O. Fischer, Hepp et Jaubert est inexacte, les bases safraniques hydratées et leurs sels devant être considérés comme des composés azonium.

Nous pensons que ces conclusions sont peut-être trop exclusives; rien ne s'opposant à admettre que certains sels puissent passer de la forme paraquinonique à la forme azonium sous l'influence des réactifs. Tel pourrait être, par exemple, le cas de l'*Aposafranine* qui ne devient diazotable qu'après avoir été transformée en sel vert par les acides concentrés. Les deux formules tautomères seraient donc admissibles :

Chlorhydrate d'aposafranine



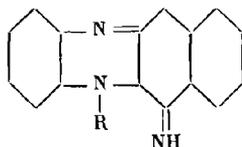
Forme paraquinonique



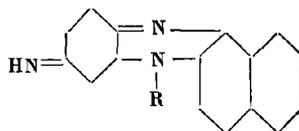
Forme azonium

### Action de l'ammoniaque sur les bases azonium

*Isomérisie des Rosindulines.* — Dans un récent travail, O. Fischer et Hepp (1) ont montré qu'en appliquant les procédés de Kehrmann à l'*Iso-rosinduline* de Nietzki et Otto, on pouvait obtenir une base azonium désamidée, qui traitée par l'ammoniaque se transformait en *Rosinduline*, de telle sorte que l'on peut de cette façon transformer l'*Isorosinduline* en *Rosinduline*.



Rosinduline



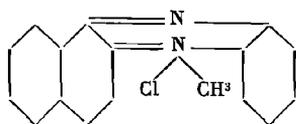
Isorosinduline de Nietzki et Otto

(1) *Ber.* XXIX (1896), 2752.

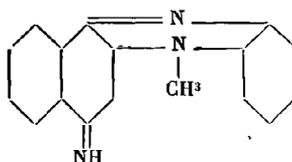
Kehrmann et Schaposchnikoff (1) de leur côté, sont arrivés à des résultats analogues.

*Rapports des bases azonium aux safranines.* — O. Fischer et Hepp (2) ont récemment étudié l'action de l'ammoniaque sur les bases azonium obtenues en faisant réagir l'iodure de méthyle sur les *Naphtophénazines*.

Le chlorure de méthylnaphtophénazonium, obtenu avec la naphthophénazine est traité par l'ammoniaque en solution alcoolique : au bout de deux ou trois jours il se transforme en *m. s. Méthylrosinduline*.



Chlorure de Méthylnaphtophénazonium



*m. s.* Méthylrosinduline

### VIII<sup>e</sup> Classe

## COULEURS DÉRIVÉES DE L'INDIGO (Additions)

Nous ajouterons aux principaux dérivés de l'indigo :

NOMS	FORMULES	MODES D'OBTENTION ET LITTÉRATURE
Tétraméthoxyindigo dicarbonique.		<p>S'obtient en chauff. vers 40°50 l'acide nitropianique: <math>\text{NO}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{(OCH}_3\text{)}_2 \\ \text{COH} \\ \text{COOH} \end{matrix}</math></p> <p>avec l'acétone et une lessive de soude à 2 %.</p> <p>C. LIEBERMANN : <i>Ber.</i>, <b>19</b>, 35.</p>
Bidioxyméthylèneindigo.		<p>S'obtient en mélangeant une lessive de soude à 2 % à du nitropipéronal dissous dans l'acétone.</p> <p>C. LIEBERMANN et HABER : <i>Ber.</i> <b>23</b>, 1566.</p>

(1) *Ber.* XXIX (1896), 2967.

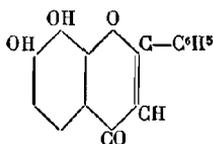
(2) *Ber.* XXX (1897), 391.

IX<sup>e</sup> Classe. — OXYCÉTONES ET XANTHONES  
(Additions)

**Action des aldéhydes sur les oxyacétophénones chlorées ou bromées.** — Friedlaender et Ruth (1) ont obtenu, en condensant avec la benzaldéhyde, les alcools orthooxyacétophénones, leurs anhydrides internes ainsi que les *o. oxychloro* ou *o. oxybromoacétophénones* des dérivés de la *Flavone*.

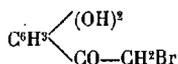
Les substances qui se forment, dans ces conditions, sont difficilement solubles dans l'eau, elles possèdent une couleur jaune et celles qui renferment deux hydroxyles en position ortho constituent des matières colorantes pour mordants métalliques.

*La Dioxyflavone :*

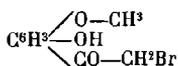


s'obtient en dissolvant la *Gallochloracétophénone*  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup (\text{OH})^2 \\ \diagdown \text{CO}-\text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$  et la benzaldéhyde dans l'alcool étendu en présence de potasse, ou bien en faisant bouillir quelque temps avec la craie le mélange de *Gallochloracétophénone* et de benzaldéhyde. Enfin, on peut la préparer en chauffant avec l'acide chlorhydrique concentré l'*anhydroglycopyrogallol*  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup (\text{OH})^2 \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} > \text{CH}^2$  et la benzaldéhyde en solution alcoolique.

De même que le chloracétopyrogallol, la *bromrésacétophénone* (2) :



et le *brompéonol* :

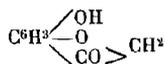


(1) *Ber.* XXIX, p. 878.

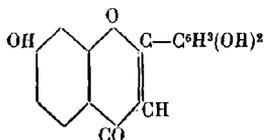
(2) *Ber.* XXIX, p. 1751.

réagissent sur les aldéhydes pour donner des produits de condensation jaunes, que les auteurs considèrent comme des *oxy* et *méthoxyflavones*.

La *diacétylrésacétophénone bromée*  $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup (O-CO-CH^3)^2 \\ -O \\ \diagdown CO-CH^2Br \end{matrix}$  bouillie longtemps avec du carbonate de soude perd son brome et ses groupements acétylés et donne la *méta oxycétocoumarine*.



Cette substance réagit d'une manière analogue à l'anhydroglycopyrogallol. Son produit de condensation avec l'*aldéhyde protocatéchique* est considéré par Brüll et Friedländer (1) comme une *Trioxyflavone* :



Cette *Trioxyflavone* est en aiguilles jaunes, elle se dissout en rouge orangé dans l'acide sulfurique concentré et en violet rouge dans la soude. Elle teint les mordants d'alumine en jaune orangé et ceux de fer ou de chrome en brun.

(1) *Ber.* XXX, p. 297.

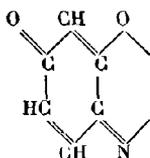
# ERRATA



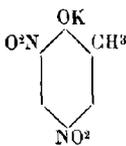
## ERRATA

---

Page 20, ligne 4. — Formule de l'Oxazone (résorufine), lire :



— 25, ligne 6. — Au lieu de  lire : 

— 42, case 2. — Formule du Jaune Victoria, lire : 

— 44, case 4. — Au lieu de : Dinitro  $\alpha$  naphтол  $\alpha$  monosulfonique,  
lire : Dinitro  $\alpha$  naphтол  $\beta$  monosulfonique.

— 44, case 5. — Au lieu de : Dinitro  $\alpha$  naphтол  $\beta$  monosulfonique,  
lire : Dinitro  $\alpha$  naphтол  $\alpha$  monosulfonique.

— 46, ligne 9 en montant. — Au lieu de :  $\text{C}^{10}\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} (\text{NH}^2)^4 \text{ (4)} \\ \text{ONa} \text{ (}\alpha\text{)} \end{array}$   
lire :  $\text{C}^{10}\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} (\text{NO}^2)^4 \\ \text{ONa} \text{ (}\alpha\text{)} \end{array}$

— 58, ligne 11 en montant. — Au lieu de :  $\text{C}^6\text{H}^5\text{—NH=NH—SO}^3\text{K}$ , lire :  $\text{C}^6\text{H}^5\text{—NH—NH—SO}^3\text{K}$ .



**Page 101, — 2 en montant. — Au lieu de :**  $\text{H}^2\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{cases}$   
**lire :**  $\text{H}^2\text{N}-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{cases}$

— **102, — 9 en montant. — Au lieu de :**

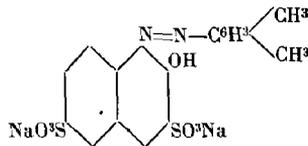
$\text{H}^2\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{C}^6\text{H}^5 \begin{cases} \text{NH}-\text{O}-\text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{cases}$  **lire :**  $\text{H}^2\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{C}^6\text{H}^5 \begin{cases} \text{NH}-\text{CO}-\text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{cases}$

**Page 103, renvoi. — Lire : (2) Ganelin et St. v. Kostanecki.**

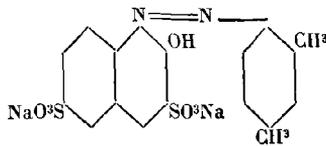
— **106, ligne 4 en montant. — Au lieu de : oyazoïques, &**  
**lire : oxyazoïques.**

— **122, lignes 1 et 6. — Au lieu de : Diamidodioxynaphtalines,**  
**lire : Amidodioxynaphtalines, et vice versa.**

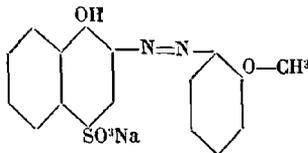
— **132, case n° 53. Formule du Ponceau de Xylidine — Lire :**



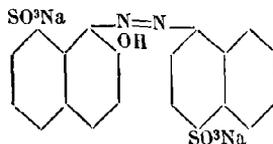
— **— case n° 55. Formule de l'Ecarlate Palatin. — Lire :**



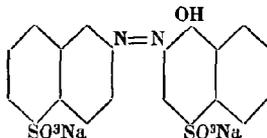
— **134, case n° 60. Formule de l'Azéosine. — Lire :**



— **140, case n° 73. Formule de la Crocécine 3 BX. — Lire :**



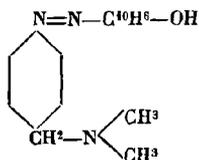
Page 140, case n° 75. Formule de la *Pyrotine RRO*. — Lire :



— — case n° 75, 1<sup>re</sup> colonne. — Lire : 75 bis devant *Ponceau brillant 4 R*.

— — case n° 75, 3<sup>e</sup> colonne. — Au lieu de : Isomère du précédent, lire : Isomère du n° 69, obtenu avec le  $\beta$  naphtol  $\gamma$  disulfonique G.

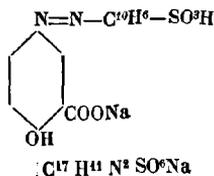
— 142, case n° 79. Formule de l'*Orangé au Tannin R*. — Lire :



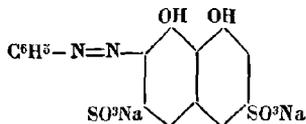
— 145, ligne 9. — Au lieu de :  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)^2 \\ \diagdown \end{array} \text{N}=\text{N}-\text{C}^{10}\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown (\text{SO}^2\text{Na})^2 \end{array}$

lire :  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)^2 \\ \diagdown \end{array} \text{N}=\text{N}-\text{C}^{10}\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagdown \text{OH} \\ \diagup (\text{SO}^2\text{Na})^2 \end{array}$

— 150, case n° 86. Formule du *Jaune Foulon*. — Lire :



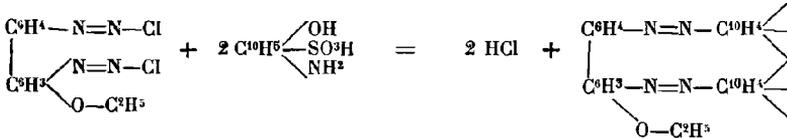
— — case n° 89. Formule du *Chromotrope 2 R*. — Lire :



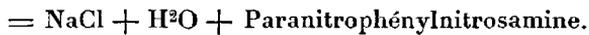


Page 261, ligne 11. — Lire : = Rouge Congo + 2 HCl.

— 263, équation de la réaction. — Lire :



Page 263, ligne 11. — Lire :



— 269, — 17. — Lire :  $\text{NaCl} + \text{H}^2\text{O} + \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{NO}^2 \\ \text{---N(Na)---NO} \end{array}$

— 274, — 5 en montant. — Au lieu de : phénylhdyrazine,  
lire : *phénylhdyrazine*.

— 275. Pour le type de préparation. — Au lieu de : Tartrazine,  
lire : N° 266 bis, *Tartrazine*.

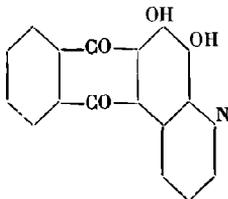
— 291, équation de la réaction. — Lire : = 2 NaCl + 2 H<sup>2</sup>O, etc.

— 299, ligne 14. — Au lieu de :  $= \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{---CO} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{---ONa} \end{array}$   
lire :  $= \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{---CO} \end{array} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{---ONa} \end{array}$

— 316 à 318. — Pour les numéros des matières colorantes :

Au lieu de : N°s 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274,  
lire : N°s 267 bis, 268 bis, 269 bis, 270 bis,  
271 bis, 272 bis, 273 bis, 294 bis.

— 324, case n° 290. Formule du Vert d'Alizarine S en pâte. — Lire :





Page 370, — 18. — Au lieu de :  $\text{H}-\text{C} \equiv (\text{C}^6\text{H}^4.\text{N}(\text{CH}^3)^2)$ ,

lire :  $\text{H}-\text{C} \equiv [\text{C}^6\text{H}^4.\text{N}(\text{CH}^3)^2]^3$ .

— 374, ligne 12. — Au lieu de : Geigy (1), lire : *Geigy* (3).

— — — 6 en montant. — Au lieu de : Georgievics (2) et Hugo Weil (3), lire : *Georgievics* (1) et *H. Weil* (2).

— 378, case n° 299. — Formule du *Vert Malachite*.

Au lieu de :  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ , lire partout :  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ .

— — case n° 304, 3° colonne. — Au lieu de : diméthylaniline, lire : *diéthylaniline*.

— — — 4° colonne, lire :

— 406, ligne 4. — Au lieu de :

Caractères : Voyez Tableaux : N° 290.

lire : *Caractères : Voyez Tableaux : N° 299*.

— 417, — 8 en montant. — Au lieu de : Rosaniline,

lire : *Pararosaniline*.

— 418, — 5, lire :

— — — 16. — Au lieu de : acide rosolique ou Aurine,

lire : *acide pararosolique ou Aurine*.

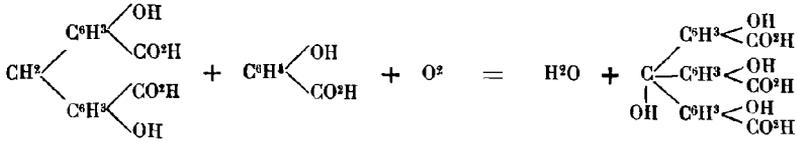
— — — 7 en montant. — Au lieu de : Acide rosolique,

lire : *Acide pararosolique*.

— 419, — 4. — Au lieu de : Acide rosolique,

lire : *pararosolique*.

Page 420, ligne 26, lire :



— 421, — 17. Formule de l'*Orcine Aurine*. — Lire un hydrogène en moins dans les trois noyaux phényles :  $\text{C}^6\text{H}^2$  au lieu de  $\text{C}^6\text{H}^3$ .

— 422, lignes 10 et 11. — Au lieu de : acide rosolique,  
lire : *acide pararosolique*.

— 427, — 2 en montant. — Au lieu de : aurine,  
lire : *acide rosolique*.

— — — 7. — Au lieu de :  
Littérature : Voyez Tableaux : N° 424,  
lire : Littérature : Voyez Tableaux : N° 375.

— 428, — 3. — Au lieu de :  
Caractères : Voyez Tableaux : N° 424,  
lire : Caractères : Voyez Tableaux : N° 375.

— 432, — 9. — Au lieu de :



— 437, — 13, lire :  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OH} \\ \text{CO} \end{array}$

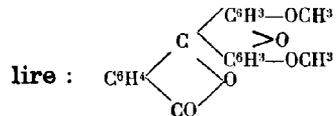
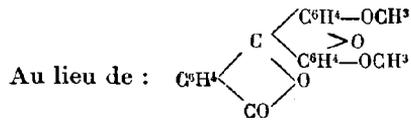
— 438, — 15, lire :  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO} \end{array}$

— 439, — 3 en montant. — Au lieu de : fluorescéine,  
lire : *florescine*.

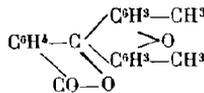
Page 439, ligne 4		
— — —	17	
— 440, —	15	
— — —	3 en montant	
— 441, —	4	
— — —	13	
— — —	13 en bas	
— 442, —	15	
— 451, —	18	
— 454, —	14	
— 467, —	5	
— 472, —	3 en montant	

Les corrections se rapportent toutes à des formules de phtaléïnes, dans lesquelles on lira un hydrogène en moins dans les noyaux aromatiques des résidus phénoliques.

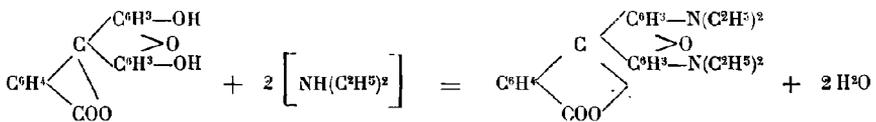
Ex. page 439, ligne 17 :



— 445, — 15. — Formule du *Diméthylfluorane*, lire :

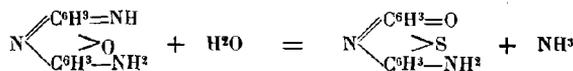


— 453, — 13. lire :

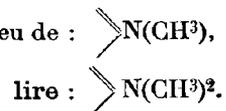


Page 453, ligne 9 en montant. Formule de la *Flavéosine*. — Dans le groupement amidogène substitué, à droite, au lieu de :  $(\text{CN}^3)^2\text{N}$ , lire :  $(\text{CH}^3)^2\text{N}$ .

— 498, — 3, lire :



— 499, ligne 6. Formule de l'*Oxythiazine*. — Pour le groupe amidogène substitué, au lieu de :

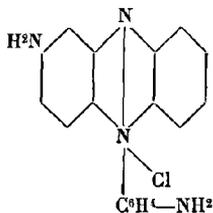


Page 538, case n° 457. Formule du *Vert Solide*. — Dans le groupe phénylique de gauche, au lieu de :  $\text{N}-\text{C}^6\text{H}_5$ ,  
lire :  $\text{N}-\text{C}^6\text{H}_5$ .

— 541, ligne 8. Formule de la *Gallocyanine*. — Dans l'amidogène diméthylé, au lieu de :  $(\text{CH}_3)_2 = \text{N} \diagup$   
lire :  $(\text{CH}_3)_2 = \text{N} \diagup$   
Cl

— 542, — 12. — Au lieu de :  $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{OH}^3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$  lire :  $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup (\text{OH})^3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$

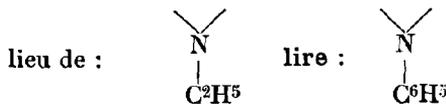
— 557, — 9 en montant. — Formule de la *Safranine* dans l'équation asymétrique, lire :



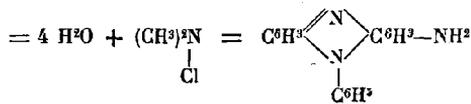
— 578, case n° 479. Formule de la *Safranine*. — Au lieu de :



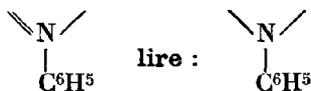
— 586, ligne 8. Formule de la *Diméthylphénosafranine*. — Au



— 587, équation de la réaction : lire :



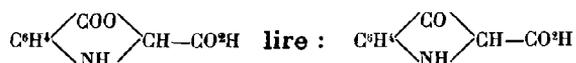
Page 590, ligne 3. Formule de l'*Anilidoaposafranine*. — Au lieu de :



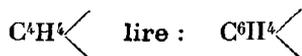
— 616, — 13. — Au lieu de :



— 620, — 9. — Au lieu de :

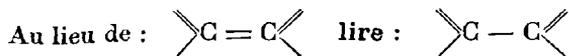


— 621, — 8. Formule de l'*Indigotine*. — Au lieu de :



— 629, — 5 en montant, lire : = indigotine + 2 H<sup>2</sup>O.

— 638, — 10. Formules de l'*Indigo blanc* et de l'*Indigo bleu* :



— 647, — 22, lire :  $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$   
Galloacétophénone

— 706, — 2. — Au lieu de : 1763, lire : 1863.

# TABLES



## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
<b>Abréviations :</b> 1° Publications diverses et brevets . . . . .	IV
2° Fabriques des matières colorantes . . . . .	VI
<i>Avant-propos.</i> . . . . .	I

---

### CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Couleur propre d'un corps. — Relation entre la coloration d'un corps et sa constitution . . . . .	5
Propriété colorante. — Chromophore et auxochrome. — Théorie de Witt. — Hydrocarbures colorés. — Conception de Hartley, Krüss et Schütze.	6
Chaîne fermée. — Liaison intime des éléments. — Perte du Pouvoir colorant . . . . .	7
Corps colorés et matières colorantes. — Chromogènes et auxochromes . . . . .	8
<i>Théories de la Teinture.</i> — Théorie mécanique, théorie chimique. . . . .	9
Théorie de la dissociation de Léo Vignon . . . . .	12
Théorie de la dissolution d'Otto Witt . . . . .	13
Teinture par imprégnation. — Fixation des oxydes métalliques. — Formation de la couleur sur fibre . . . . .	15
<i>Propriétés des chromophores.</i> — Théories de Nietzki . . . . .	17
Configuration du chromophore. . . . .	20
Chromophores acides et basiques . . . . .	23
Groupes salifiables et auxochromes. — Auxochromes amidés dans les chromophores basiques . . . . .	24
Matières colorantes acides et basiques . . . . .	25
<i>Fixation des couleurs.</i> — Teinture directe. — Emploi des mordants. — Rapport entre la fixation des laques insolubles et la constitution des couleurs. . . . .	26
Appréciation du pouvoir colorant . . . . .	27
Fixation des couleurs par impression. . . . .	28
Matières premières. — Traitement du goudron de houille . . . . .	29
<i>Classification.</i> . . . . .	29
<i>Historique</i> . . . . .	31

## 1<sup>re</sup> Classe. — DÉRIVÉS NITRÉS

---

	Pages
Généralités. . . . .	38
Propriétés explosives. — Toxicité . . . . .	39
Modes de préparation généraux. — Remarque sur la nitration des phénols et des amines. . . . .	40
Tableau des principales matières colorantes nitrées. . . . .	42-45
N <sup>os</sup> 1, 2, 3, 4, 5, 6 . . . . .	42-45
<u>Couleurs nitrées n'ayant qu'un intérêt scientifique ou historique</u> . . . . .	46
N <sup>os</sup> 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 . . . . .	46
Types de préparation : 1 <sup>o</sup> <i>Acide picrique</i> . . . . .	47
2 <sup>o</sup> <i>Aurantia</i> . . . . .	49

---

## 2<sup>e</sup> Classe. — DÉRIVÉS AZOXYQUES

---

Généralités. . . . .	51
Tableau des principales matières colorantes azoxyques. . . . .	52-53
N <sup>os</sup> 17, 18, 19, 20 . . . . .	52-53
Type de préparation : <i>Jaune soleil</i> . . . . .	55

---

## 3<sup>e</sup> Classe. — DÉRIVÉS AZOÏQUES

---

Composés diazoïques : Définition et nomenclature . . . . .	57
Diazotation (Monamines, Diamines) . . . . .	59
Propriétés. . . . .	61

### A. — COMPOSÉS AZOÏQUES NON COLORANTS

NE RENFERMANT NI AUXOCROME, NI GROUPEMENT SALIFIABLE

Généralités . . . . .	64
Type de préparation : <i>Azobenzène</i> . . . . .	64
Produits d'addition de l'azobenzène. Type de préparation : <i>Hydrazobenzène</i> . . . . .	67

## B. — MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES

	Pages
Généralités . . . . .	68
Relations entre les groupements azoïques et auxochromes . . . . .	69
Couleur des azoïques. — Basicité du chromophore . . . . .	70
Influence du groupe sulfonique. — Action des réducteurs . . . . .	71
Préparation des colorants azoïques. — Sulfonation . . . . .	72
Action physiologique des colorants azoïques . . . . .	73
Caractères analytiques. — Nomenclature . . . . .	74
<b>a. — Matières colorantes amidoazoïques.</b> . . . . .	<b>75</b>
Composés diazoamidés. . . . .	75
Propriétés et préparation des dérivés amidoazoïques . . . . .	77
Sulfonation des dérivés amidoazoïques. — Nuance de ces dérivés. — Action des réducteurs. — Action des oxydants . . . . .	78
Diazotation des dérivés amidoazoïques . . . . .	79
Propriétés tinctoriales . . . . .	80
Groupes amidés auxochromes et basiques. — Salification. — Liaisons des groupes amidés avec le chromophore . . . . .	82
<b>Tableau des principales couleurs amidoazoïques . . . . .</b>	<b>84-91</b>
Nos 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 . . . . .	84-91
1 <sup>er</sup> Type de préparation : Amidoazobenzène (chlorhydrate) . . . . .	92
2 <sup>e</sup> Type de préparation : Orangé IV . . . . .	95
<b>b. — Matières colorantes oxyazoïques . . . . .</b>	<b>97</b>
Modes de formation. — Influence des substitutions. . . . .	97
Formation des corps bisazoïques avec les polyphénols . . . . .	98
Cas des composés tanniques. — Influence de la position de l'oxyhydrile. Faits relatifs aux hypothèses sur la structure des composés orthoxyazoïques . . . . .	99
Réactions des composés oxyazoïques. — Impression et enlèvement des dérivés oxyazoïques. — Dissolution dans l'acide sulfurique. — Sulfo- nation . . . . .	100
Couleur et propriétés tinctoriales des oxyazoïques . . . . .	105
Emploi des oxyazoïques en impression. — Teinture par diazotation directe sur fibre . . . . .	106
Éthérisation de l'oxyhydrile. — Solubilisation par le bisulfite de soude. Remarques sur les matières colorantes azoïques dérivées des naphhtols, des dioxynaphhtalines, des naphhtylamines et des amidonaphhtols . . . . .	107
Tableau des dérivés monosulfoconjugués de l' $\alpha$ naphhtylamine . . . . .	108
— — disulfoconjugués . . . . .	111
— — trisulfoconjugués . . . . .	112
Tableau des dérivés monosulfoconjugués de la $\beta$ naphhtylamine . . . . .	113
— — di et trisulfoconjugués . . . . .	114

	Pages
Tableau des dérivés monosulfoconjugués de l' $\alpha$ naphтол . . .	114
— — disulfoconjugués — . . .	115
— — trisulfoconjugués — . . .	116
Tableau des dérivés mono et di sulfoconjugués du $\beta$ naphтол . . .	116
— — trisulfoconjugués — . . .	117
Tableau des dioxynaphталines monosulfoconjuguées . . .	117
— — di et tétrasulfoconjuguées . . .	118
Tableau des amidonaphталols monosulfoniques . . .	119
— — disulfoniques . . .	120
Tableau des diamidonaphталols et de leurs sulfoconjugués . . .	121
— amidodioxynaphталines. . .	122
— diamidodioxynaphталines . . .	122
— éthers de la naphталine employés dans la fabrication des couleurs azoïques. . .	122
Azoïques dérivés des dioxynaphталines . . .	124
<b>Tableau des principales matières colorantes oxyazoïques. . .</b>	<b>126-143</b>
N <sup>os</sup> 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80. . .	126-143
<b>Type de préparation : Ponceau 2 R. . .</b>	<b>144</b>
<b>c. — Matières colorantes azoïques teignant les mordants métal- liques. . .</b>	<b>145</b>
Généralités. — Groupements conférant la propriété de teindre les mordants . . .	147
<b>Tableau des principales matières colorantes azoïques pour mordants . . .</b>	<b>148-151</b>
N <sup>os</sup> 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90. . .	148-151
<b>Type de préparation : Chromotrope dérivé du diazobenzène . .</b>	<b>153</b>
<b>d) Matières colorantes polyazoïques dérivées des corps azoïques. . .</b>	<b>154</b>
Division . . .	155
<b>1<sup>o</sup> Couleurs polyazoïques dérivées des corps amidoazoïques diazotés . .</b>	<b>155</b>
Modes d'obtention. — Historique. . .	155
Pouvoir colorant. — Diazotation. . .	156
Action de la chaleur. — Action de l'acide sulfurique concentré. . .	157
<b>Tableau des principales matières colorantes polyazoïques dérivées des corps amidoazoïques diazotés . . .</b>	<b>158-173</b>
N <sup>os</sup> 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127. . .	158-173
Propriétés tinctoriales. — Couleurs pour mordants . . .	174
<b>2<sup>o</sup> Couleurs polyazoïques dérivées des monamines diazotées. . .</b>	<b>175</b>
Modes d'obtention. — Cas d'azoïques symétriques. — Fixation de deux chaînes azoïques. — Propriétés tinctoriales. . .	175

	Pages
<b>Tableau des principales matières colorantes polyazoïques</b>	
dérivées des monamines diazotées. . . . .	176-179
N° 128, 129, 130, 131, 132, 133. . . . .	176-179
Type de préparation : <i>Noir azoïque</i> . . . . .	180
e) <b>Matières colorantes polyazoïques dérivées des diamines.</b> . . . .	182
Division . . . . .	182
1° <u>Couleurs dérivées des diamines renfermant les amidogènes dans le même</u>	
<u>noyau.</u> . . . . .	182
Diazotation des diamines dérivées du benzène. . . . .	182
— — — naphthalène . . . . .	183
2° <u>Couleurs dérivées des diamines renfermant les amidogènes dans 2 noyaux</u>	186
Préparation . . . . .	186
Copulation respective de chaque groupe azoïque. . . . .	187
Bisazoïques mixtes. — Durée de la copulation. . . . .	188
Nuance des couleurs diamines. — Sensibilité aux acides. . . . .	189
Préparation des couleurs triazoïques. . . . .	190
— — quatérazoïques . . . . .	191
Décomposition d'un dérivé polydiazooamidé par l'acide naphthionique.	192
Copulation des tétrazoïques avec les amidonaphtols . . . . .	193
Diverses théories de fixation directe des couleurs diamines sur coton	
— Relation entre la structure moléculaire et la propriété substantive	194
Propriétés des couleurs diamines non substantives. . . . .	196
Cas d'une seule substitution ortho. — Substitution commune aux	
2 noyaux. — Couleurs substantives avec le métadiamidodiphényle.	
— Position des groupes amidogènes et propriété substantive. . . . .	197
Bases diverses donnant des couleurs substantives. — Relation entre	
la constitution et la propriété substantive. . . . .	198
Colorants substantifs dérivés du diamidostilbène. . . . .	199
Dérivés de l'azoxyaniline. — Dérivés de la diamidodiphénylurée . . . . .	200
Condensation des bases diphényliques avec la formaldéhyde. — Ac-	
tion de l'acide sulfurique. . . . .	201
Propriétés tinctoriales . . . . .	202
<b>Tableau des principales bases diamines employées dans la</b>	
<b>  fabrication des couleurs polyazoïques.</b> . . . .	206-209
<b>Tableau des principales couleurs polyazoïques dérivées des</b>	
<b>  diamines renfermant les amidogènes dans le même</b>	
<b>  noyau</b> . . . . .	210-213
N° 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141 . . . . .	210-213
<b>Tableau des principales couleurs polyazoïques dérivées des</b>	
<b>  diamines : Benzidine et ses dérivés</b> . . . . .	214-247
Nos 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155,	
156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169,	
170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183,	
184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197,	
198 . . . . .	214-24

	Pages
<b>Tableau des principales couleurs polyazoïques dérivées des diamines : Bases diverses.</b> . . . . .	248-255
N <sup>os</sup> 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212 . . . . .	248-255
<i>Colorants polyazoïques dérivés des diamines n'ayant qu'un intérêt scientifique</i>	
<u>ou d'un emploi très restreint</u> . . . . .	256-259
N <sup>os</sup> 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266 . . . . .	256-259
1 <sup>er</sup> Type de préparation : <i>Rouge Congo</i> . . . . .	260
2 <sup>me</sup> Type de préparation : <i>Noir diamine et Violet diamine</i> . . . . .	261
 <b>Appendice aux couleurs azoïques. — Formation directe des azoïques sur fibre</b> . . . . .	
	266
1 <sup>o</sup> Par diazotation sur fibre des colorants amidouzoïques et copulation avec les amines ou les phénols. . . . .	266
2 <sup>o</sup> Par précipitation sur fibre des couleurs azoïques insolubles. — Bleu de dianisidine. . . . .	267
3 <sup>o</sup> Par vaporisation des fibres imprégnées de nitrosamines et de phénols. — Rouge de nitrosamine. . . . .	268
4 <sup>o</sup> Par l'action de la lumière sur les fibres imprégnées de diazo et tétrazosulfites alcalins additionnés de phénols ou d'amines . . . . .	270
Formation d'un rouge avec les tétrazosulfites . . . . .	271
5 <sup>o</sup> Divers procédés basés sur la décomposition des azoïques par la lumière. . . . .	272

---

#### 4<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES HYDRAZONIQUES

---

Définition. — Principales hydrazones colorantes. — Hydrazones dérivées de l'acide dioxytartrique. . . . .	273
Hydrazones mixtes. — Formation du dérivé dihydrazonique. — Analogie entre les hydrazines et les composés oxyazoïques. . . . .	274
Hydrazoïnes . . . . .	275
Type de préparation : <i>Tartrazine (N<sup>o</sup> 266 bis)</i> . . . . .	275

## 5<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES NITROSÉES OU QUINONES OXIMES

	Pages
Historique. — Identité des dérivés nitrosés avec les quinones oximes . . . . .	278
Position des groupes carbonyles. — Teinture des mordants métalliques . . . . .	279
Cas des orthodioximes. — Nitrosophénols dérivés de la quinoléine . . . . .	280
Modes de formation . . . . .	281
Propriétés. — Action des sels métalliques. — Séparation du nickel et du cobalt. — Combinaisons avec le bisulfite de soude. . . . .	282
Action de l'hydrosulfite de soude. — Introduction du groupe NOH dans les colorants oxyazoïques. . . . .	283
Action des diazoïques sur les nitrosophénols. — Nouveaux azoïques nitrosés. . . . .	284
Propriétés tinctoriales . . . . .	284
Tableau des principales matières colorantes nitrosées ou quinones oximes . . . . .	286 à 289
N <sup>os</sup> 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274 . . . . .	286 à 289
Type de préparation : <i>Chlorine</i> . . . . .	290

## 6<sup>e</sup> Classe. — OXYQUINONES. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE

Historique. . . . .	292
Généralités. — Pouvoir colorant des quinones. . . . .	294
Oxyquinones et oxydes métalliques. . . . .	295
Oxyquinones teignant les mordants. . . . .	295
Oxyquinones de la série naphthalique. . . . .	296
Oxyquinones dérivées de l'anthracène. — Relation entre la position des groupes et le pouvoir tinctorial . . . . .	297
Substitution d'oxyhydriles dans le noyau alizarique. . . . .	298

	Pages
<u>Méthodes générales de préparation.</u> — Premier procédé . . . . .	298
Deuxième et troisième procédé. . . . .	300
Quatrième procédé. . . . .	304
Cinquième procédé. — Propriétés des oxyquinones . . . . .	302
Propriétés tinctoriales des oxyquinones. . . . .	305
<b>Tableau des principales oxyquinones et de leurs dérivés de substitution</b> . . . . .	310
Monoxy et dioxyanthraquinones . . . . .	310
Trioxanthraquinones. . . . .	312
Tétraoxanthraquinones . . . . .	314
Penta et hexaoxyanthraquinones. . . . .	315
<b>Tableaux des principales couleurs oxyquinoniques. (Dérivées de l'anthracène)</b> . . . . .	316-325
N° 267 bis, 268 bis, 269 bis, 270 bis, 271 bis, 272 bis, 273 bis, 274 bis, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290 . . . . .	316-325
1 <sup>er</sup> Type de préparation : <i>Alizarines pour rouge.</i> . . . .	326
2° — — — — — <i>Anthragallol</i> . . . . .	329
3° — — — — — <i>Quinalizarine</i> . . . . .	331
4° — — — — — <i>Orangé d'alizarine</i> . . . . .	333
5° — — — — — <i>Bleu d'alizarine R</i> . . . . .	332

## 7<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU DI ET DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Groupe chromophore . . . . .	337
------------------------------	-----

### A. — DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE

Diamidodiphénylméthane . . . . .	338
Synthèse des dérivés du diphénylméthane . . . . .	338
Cas des amines primaires et secondaires . . . . .	339
Tétraméthylamidobenzophénone. — Hydrol. . . . .	340
Transformation de l'hydrol en bleu d'hydrol. . . . .	340
Hydroléine . . . . .	341
Auramine. — Constitution de l'auramine. — Propriétés. — Divers modes de formation. . . . .	342

	Pages
Leucoauramine. — Formation du violet hexaméthylé. —	
Auramines substituées. . . . .	344
Pyronines. — Xanthène. — Modes de formation des pyronines . .	345
Constitution des pyronines. — Propriétés. — Thiopyronine. . . .	345
Couleurs dérivées de l'acridine. — Oxycétones et Xanthonnes. . . .	346
Propriétés tinctoriales . . . . .	347
<b>Tableau des principales couleurs dérivées du diphénylméthane</b>	
N <sup>o</sup> 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298. . . . .	348-350
<b>Type de préparation : Auramine O.</b> . . . . .	350

### B. — DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

Historique. — Détermination de la constitution de la rosaniline . .	354
Constitution des sels de rosaniline . . . . .	356
Arguments en faveur de la formule de Rosenstiehl. . . . .	358
— contre la formule de Rosenstiehl. . . . .	359
Basicité énergique de la rosaniline — Combinaison de la rosaniline	
avec l'ammoniaque. — Présence de trois groupes amidogènes. —	
Hypothèse de H. Weil . . . . .	360
Conclusions. — Conditions nécessaires pour qu'un dérivé du triphé-	
nylméthane soit un colorant . . . . .	361
Influence de la substitution du groupe NH <sup>2</sup> . — Colorants mono et	
diparamidés. . . . .	362
Colorants triparamidés. . . . .	363
<u>Modes de formation et préparation des dérivés de la Rosaniline</u>	
1 <sup>o</sup> Méthodes par oxydation . . . . .	365
Oxydation des amines méthylées . . . . .	367
2 <sup>o</sup> Méthodes par condensation . . . . .	369
Synthèse des divers violets méthylés. . . . .	371
3 <sup>o</sup> Procédés divers de formation des dérivés du triphénylméthane .	372
Propriétés chimiques des couleurs de rosaniline. . . . .	373
Action physiologique et propriétés tinctoriales . . . . .	375
Emploi en impression . . . . .	376
Caractères analytiques. . . . .	377

#### **Tableau des principales matières colorantes amidées dérivées du triphénylméthane**

N <sup>o</sup> 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312,	
313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327,	
328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342,	
343, 344, 345, 346, 347, 348, 349. . . . .	378-399

#### Tableau des matières colorantes amidées dérivées du triphénylméthane d'un emploi très restreint.

N <sup>o</sup> 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363,	
364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373 . . . . .	400-401

	Pages
1 <sup>re</sup> Type de préparation : Condensation avec la benzaldéhyde :	
<i>Vert malachite</i> . . . . .	402
2 <sup>e</sup> — — Condensation avec la formaldéhyde :	
<i>Parafuchsine</i> . . . . .	406
3 <sup>e</sup> — — Condensation avec la paratoluidine :	
<i>Fuchsine ordinaire</i> . . . . .	409
4 <sup>e</sup> — — Condensation d'amines trisubstituées	
avec la formaldéhyde : <i>Violet cristallisé</i> . . . . .	411
5 <sup>e</sup> — — Rosaniline phénylée :	
<i>Bleu d'aniline à l'alcool</i> . . . . .	415

### C. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE ROSOLIQUE

#### *Matières colorantes phénoliques dérivées du triphénylméthane*

Nomenclature. — Constitution . . . . .	417
Modes de formation . . . . .	418
Dérivé tricarboxylé et amido carboxylé de l'aurine . . . . .	420
Homofluorescéine et orcine aurine. — Pittacale ou acide eupittonique	421
Propriétés de l'acide rosolique . . . . .	422
Propriétés tinctoriales. . . . .	423
<b>Tableau des matières colorantes phénoliques dérivées du triphénylméthane (Dérivés de l'acide rosolique)</b>	
N <sup>os</sup> 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385. . . . .	424-426
<b>Type de préparation : Acide rosolique</b> . . . . .	427

### D. — ROSAMINES ET BENZÉINES

Constitution des rosamines. — Modes de formation . . . . .	428
Benzéines . . . . .	429
Diphénylrosamine. — Propriétés tinctoriales . . . . .	430

### E. — PHTALÉINES

Définition. . . . .	430
<u>Constitution des phtaléines</u> : Rapport des phtaléines avec le triphénylméthane . . . . .	431
Rapport des phtaléines avec l'anthracène . . . . .	432
Détermination de la position des oxhydriles phénoliques. — Fluoranes.	433
Relations entre la fluorescéine et le fluorane . . . . .	434
Position des oxhydriles dans la fluorescéine . . . . .	435
Chaîne lactonique et chaîne quinonique . . . . .	436

	Pages
Preuves en faveur de l'existence des chaînes lactonique et quinonique.	437
Chaîne lactonique et chaîne quinonique dans la fluorescéine . . . . .	438
<u>Constitution des rhodamines, de la galléine et de la céruléine . . . . .</u>	442
Classification des phtaléines . . . . .	444
<u>Procédés de formation des phtaléines : 1° Action de l'anhydride phtalique sur</u>	
les phénols . . . . .	445
2° Action de l'anhydride phtalique sur les amines et les amidophé-	
nols . . . . .	446
3° Préparation à partir de la phtalophénone. . . . .	447
4° Condensation des phénols avec l'acide o. benzoylbenzoïque. . . . .	448
5° Action du chlorure de fluorescéine sur les amines . . . . .	448
<u>Propriétés des phtaléines : Action des halogènes. — Eosine . . . . .</u>	449
Action de l'iode. — Erythrosine. — Rapport entre la constitution et la	
coloration des couleurs substituées . . . . .	450
Chloruration avec PCl <sub>5</sub> . — Action des alcoylants. — Ethers des phta-	
léines. — Alcoylation de la rhodamine. — Action des réducteurs :	
Phtaline . . . . .	451
Action des oxydants. — Action de l'acide sulfurique : Phtalidines. . . . .	452
Action des alcalis. — Action de l'aniline . . . . .	453
Citréines, tartréines, maléines, succinéines, sulfuréines. . . . .	454
Propriétés tinctoriales des phtaléines. . . . .	454
<b>Tableau des principales matières colorantes dérivées des phta-</b>	
<b>léines. . . . .</b>	<b>456-466</b>
Nos 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399,	
400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407. . . . .	456-466
<u>Tableau des phtaléines ne présentant qu'un intérêt restreint . . . . .</u>	466
Nos 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415 . . . . .	466
1 <sup>er</sup> Type de préparation : <i>Fluorescéine</i> . . . . .	467
2° — <i>Eosine</i> . . . . .	468
3° — <i>Rhodamine B.</i> . . . . .	469

## 8<sup>e</sup> Classe. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINONE IMIDE

### A. — INDAMINES ET INDOPHÉNOLS

Historique . . . . .	473
Constitution . . . . .	474

	Pages
<b>a) Indamines</b> . . . . .	475
Modes de formation . . . . .	475
Propriétés . . . . .	480
<b>b) Indophénols</b> . . . . .	481
Constitution . . . . .	481
Modes de formation . . . . .	483
Propriétés . . . . .	484
Indophénols hydroxylés. — Propriétés tinctoriales . . . . .	485
<b>Tableau des principales indamines et indophénols</b> . . . . .	486-487
N° 416, 417, 418, 419 . . . . .	486-487
Type de préparation : <i>Indophénol ordinaire</i> . . . . .	488

## B. — THIAZINES ET THIAZONES

Historique . . . . .	490
Constitution . . . . .	491
<b>a) Thiazines</b> . . . . .	492
Modes de formation . . . . .	492
Propriétés . . . . .	497
Oxythiazine. — Gallothionine . . . . .	498
<b>b) Thiazones</b> . . . . .	499
Amidothiazones. — Mode de formation . . . . .	499
Propriétés tinctoriales . . . . .	500
Action physiologique. — Emploi en micrographie . . . . .	501
<b>Tableau des principales matières colorantes dérivées des thiazines et thiazones</b> . . . . .	502-508
N°s 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436 . . . . .	502-508
Type de préparation : <i>Bleu méthylène</i> . . . . .	509
1 <sup>er</sup> Procédé de préparation . . . . .	509
2 <sup>e</sup> Procédé de préparation . . . . .	511

## C. — OXAZINES ET OXAZONES

Constitution . . . . .	513
<b>a) Oxazines</b> . . . . .	514
Historique . . . . .	514
Modes de formation . . . . .	515
Propriétés . . . . .	518
Action des amines grasses ou aromatiques . . . . .	519
Action des phénols. — Propriétés tinctoriales . . . . .	521

	Pages
b) Oxazones . . . . .	522
Oxazones amidées. — Oxazones hydroxylées . . . . .	522
Résorufine . . . . .	523
Propriétés. . . . .	524
Résazurine. — Orcirufine. — Résorufamine . . . . .	525
Oxazones hydroxylées dérivées des oxyquinones. — Naphthophénoxazine et naphthophénoxazone. . . . .	526
Naphtorésorufine. — Naphthophénoxazones hydroxylées et amidées. — Triphénodioxazine, triphénazine oxazine. . . . .	527
Propriétés tinctoriales . . . . .	529
<b>Tableau des principales matières colorantes dérivées des oxazines et oxazones . . . . .</b>	<b>530-539</b>
N <sup>os</sup> 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459. . . . .	530-539
<u>Tableau des oxazines et oxazones n'offrant qu'un faible intérêt technique.</u> . . . . .	540
N <sup>os</sup> 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468 . . . . .	540
Type de préparation : <i>Gallocyanine</i> . . . . .	541

#### D. — AZINES

a) Eurhodines et eurhodols . . . . .	542
Constitution . . . . .	542
Relations entre les indamines et les eurhodines . . . . .	543
Hypothèse de Kehrman . . . . .	544
<u>1<sup>o</sup> Eurhodines.</u> — Modes de formation . . . . .	545
Propriétés. . . . .	549
<b>Tableau des principales couleurs dérivées des azines : Eurhodines et Eurhodols. . . . .</b>	<b>550-551</b>
N <sup>os</sup> 469, 470, 471, 472, 473, 474 . . . . .	550-551
<u>2<sup>o</sup> Eurhodols.</u> — Modes de formation. — Propriétés . . . . .	552
Type de préparation : <i>Rouge de Toluylène</i> . . . . .	553
b) Safranines . . . . .	555
Historique. — Constitution . . . . .	555
Arguments en faveur de la formule symétrique . . . . .	556
Formule des safranines la plus vraisemblable . . . . .	562
Constitution des sels de safranine. . . . .	562
Relation entre les safranines et les indulines. — Nomenclature des dérivés phénaziniques d'après Jaubert. . . . .	565
Classification des dérivés phénaziniques d'après Fischer et Hepp. — Relation entre les dérivés du triphénylméthane, les indulines et les safranines . . . . .	567
<u>Mode de formation des safranines.</u> . . . . .	568
Propriétés des safranines. . . . .	572
Propriétés tinctoriales. — Caractères analytiques . . . . .	574-575

	Pages
<b>Tableau des principales couleurs dérivées des azines : Safranines</b> . . . . .	576-583
N <sup>os</sup> 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491 . . . . .	576-583
<u>Tableau des safranines n'ayant qu'un faible intérêt technique.</u> . . . . .	584-585
N <sup>os</sup> 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504 . . . . .	584-585
<b>Type de préparation : Fuchsia (Diméthylphénosafraniné).</b> . . . . .	586
<b>c) Indulines.</b> . . . . .	587
Historique . . . . .	587
Constitution . . . . .	588
Modes de formation. . . . .	589
Propriétés. . . . .	593
Indulones. . . . .	594
Propriétés tinctoriales . . . . .	595
<b>Tableau des principales couleurs dérivées des azines : Indulines.</b> . . . . .	596-603
N <sup>os</sup> 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525. . . . .	596-603
<u>Tableau des indulines n'ayant qu'un faible intérêt technique</u> . . . . .	604-605
N <sup>os</sup> 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541 . . . . .	604-605
<b>Type de préparation : Indulines 3 B et 6 B à l'alcool</b> . . . . .	606
<b>d) Quinoxalines.</b> . . . . .	607
Définition . . . . .	607
Procédés de formation. — Hydroquinoxalines. . . . .	608
Hydroquinoxalines substituées dans l'azote. . . . .	609
Flavinduline. — Propriétés. — Propriétés tinctoriales . . . . .	610
<b>e) Fluorindines</b> . . . . .	611
Définition. — Procédés de formation et constitution . . . . .	611
Chlorophénylfluorindine et méthylphénylfluorindine. — Formation de la phénylfluorindine d'après Kehrman et Bürgin . . . . .	612
Propriétés . . . . .	613

## 9<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'INDIGOTINE

Historique . . . . .	614
<b>Indol et ses principaux dérivés. — Constitution de l'indigo bleu.</b> . . . . .	616

	Pages
Tableau des principaux dérivés de l'indol présentant un intérêt pour l'établissement de la formule de constitution de l'indigo .	617
Indigo bleu (indigotine). — Etat naturel. — Extraction. — Teneur de l'indigo brut en indigotine . . . . .	624
<b>Synthèses de l'indigotine</b> . . . . .	625
1° Synthèses à partir de l'indol, de l'indoxyle, de l'acide indoxylque et de l'éther éthylindoxylque. . . . .	625
2° Synthèses à partir de l'isatine . . . . .	625
3° Synthèses à partir de l'acide cinnamique . . . . .	627
4° Synthèses à partir de l'orthonitrobenzaldéhyde . . . . .	629
5° Synthèse à partir de la benzylidène acétone . . . . .	631
6° Synthèse à partir de l'orthoamidoacétophénone . . . . .	632
7° Synthèse à partir de la bromacétanilide . . . . .	633
8° Synthèses à partir du phénylglycolle . . . . .	633
<b>Propriétés de l'indigotine.</b> . . . . .	635
Propriétés physiques . . . . .	635
Propriétés chimiques. — Indigo mono et disulfonique. — Carmin d'indigo . . . . .	636
Isatine . . . . .	637
Indigo blanc . . . . .	638
Carmin d'indigo. — Cuves d'indigo . . . . .	639
Solidité de l'indigo. — Impression sur coton . . . . .	640
<b>Type de préparation : Indigo artificiel (Procédé Heumann)</b> . . . . .	641
<b>Tableau des principaux dérivés de l'indigotine présentant un intérêt scientifique</b> . . . . .	644 à 646

## 10° Classe. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DES OXYCÉTONES ET XANTHONES

<b>a) Oxycétones.</b> . . . . .	647
Constitution. — Modes de formation . . . . .	647
Propriétés . . . . .	648
Oxyxanthones . . . . .	649
Jaune pour laine . . . . .	650
Phlorétine . . . . .	651
<b>Tableau des principales matières colorantes oxycétoniques</b>	
N <sup>os</sup> 542, 543, 544, 545, 546, 547 . . . . .	652 à 655
<b>b) Xanthones</b> . . . . .	656
Constitution. — Modes de formation — Euxanthone . . . . .	656
<b>Type de préparation : Jaune d'Alizarine A</b> . . . . .	658

## 11<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA QUINOLÉINE ET DE L'ACRIDINE

	Pages
a) Couleurs dérivées de la quinoléine . . . . .	659
Dérivés amidés et hydroxylés de la quinoléine . . . . .	659
Couleurs quinoléiques renfermant plusieurs chromophores . . . . .	660
Modes de formation. — Flavaniline. Amidophénylméthyl quinoléine	660
<u>Jaune de quinoline (quinophtalone)</u> . . . . .	662
<u>Homologues du jaune de quinoline. — Rouge de quinoline</u> . . . . .	662
<u>Cyanines.</u> . . . . .	663
<u>Violet et bleu à l'aldéhyde.</u> . . . . .	664
<u>Vert à l'aldéhyde (vert Usebe).</u> . . . . .	665
Tableau des principales matières colorantes dérivées de la quinoléine . . . . .	666-668
N <sup>o</sup> 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561 . . . . .	666-668
1 <sup>er</sup> Type de préparation : <i>Jaune de quinoline à l'alcool</i> . . . . .	669
2 <sup>e</sup> Type de préparation : <i>Rouge de quinoléine</i> . . . . .	670
b) Couleurs dérivées de l'acridine et de la phénylacridine. . . . .	673
Constitution. . . . .	673
Modes de formation . . . . .	674
Propriétés. — Propriétés tinctoriales . . . . .	677
Tableau des principales matières colorantes dérivées de l'acridine et de la phénylacridine . . . . .	678-683
N <sup>o</sup> 561 bis, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569 . . . . .	678-683
Type de préparation : <i>Benzoflavine</i> . . . . .	684

## 12<sup>e</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES THIAZOLIQUES OU THIOBENZÉNYLIQUES

Généralités . . . . .	687
Modes de formation . . . . .	688
<u>Primuline.</u> — Constitution . . . . .	689
Propriétés . . . . .	690
Propriétés tinctoriales . . . . .	692

<b>Tableau des principales matières colorantes thiobenzényliques et azothiazoliques . . . . .</b>	694 à 701
N <sup>os</sup> 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588. . . . .	694 à 701
<b>Type de préparation : Base de la primuline . . . . .</b>	702
Formation directe d'azoïques sur fibre avec la primuline . . . . .	704

---

## 13<sup>e</sup> Classe MATIÈRES COLORANTES NON CLASSÉES

---

### NOIR D'ANILINE

Historique . . . . .	703
Modes de formation . . . . .	706
Propriétés . . . . .	707
Constitution. . . . .	708
Propriétés tinctoriales. . . . .	709
<u>Formation du noir d'aniline sur fibre</u> . . . . .	710
Verdissement du noir. . . . .	712
<b>Type de préparation : Noir d'aniline par teinture sur coton.</b> . . . .	713

### MATIÈRES COLORANTES DE CONSTITUTION INCONNUE RENFERMANT DU SOUFRE

(GENRE CACHOU DE LAVAL)

Modes de formation . . . . .	714
Propriétés. — Propriétés tinctoriales. — Solidité. — Emploi en impression . . . . .	715
<b>Tableau des matières colorantes de constitution inconnue renfermant du soufre . . . . .</b>	716-719
N <sup>os</sup> 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598 . . . . .	716-719

### MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA COUMARINE

	Pages
N° 599 Dibromodioxy $\beta$ méthylcoumarine (Jaune d'alizarine). Préparation. — Propriétés . . . . .	720 720
N° 600 Orthodioxyanthracoumarine. — Styrogallol. . . . .	721 721

### CÉRULIGNONE ET SES DÉRIVÉS

N° 601 Cérulignone. — Préparation. — Propriétés. . . . .	722 723
Constitution. . . . .	723 723
<u>Dérivés de la Cérulignone.</u> — Action des amines . . . . .	723 724
N° 602 Galloflavine. — Préparation. — Propriétés. . . . .	724 725
N° 603 Canarine. — Préparation. — Propriétés. . . . .	725 726
N° 604 Orcéine. — Préparation. — Propriétés . . . . .	726 727
N° 605 Lakmoïde. — Préparation. — Propriétés . . . . .	727 728
N° 606 Francéines. . . . .	728 728
N° 607 Violetts de morphine et de Codéine. . . . .	728 728

### MATIÈRES COLORANTES OBTENUES PAR L'ACTION DE L'ACIDE NITREUX SUR LES PHÉNOLS

Constitution . . . . .	730
------------------------	-----

MATIÈRES COLORANTES OBTENUES PAR OXYDATION DES PHÉNOLS ET DES AMIDOPHÉNOLS. . . . .	731
--	-----

## TABLE DES MATIÈRES (Additions)

---

### 1<sup>re</sup> Classe. — DÉRIVÉS NITRÉS

---

	Pages
<u>Tableau des couleurs nitrées</u> (additions) . . . . .	732
N° 608. . . . .	732

---

### 3<sup>me</sup> Classe. — DÉRIVÉS AZOÏQUES

---

<u>Composés diazoïques.</u> — Isomérisie des composés diazoïques. — Combinaisons diazoïques stables. . . . .		732
a) <b>Matières colorantes amidoazoïques</b> . . . . .		733
Migration des groupes diazoïques . . . . .		733
Transformation d'une matière colorante azoïque en une autre. — Action de la formaldéhyde et des amines secondaires sur les colorants azoïques . . . . .		734
<b>Tableau des couleurs amidoazoïques (additions)</b> . . . . .		734
N° 609 . . . . .		734
b) <b>Matières colorantes oxyazoïques</b> . . . . .		735
Matières colorantes orthoxyazoïques obtenues avec l' $\alpha$ naphthol. — Constitution des colorants oxyazoïques. . . . .		735
<b>Tableau des couleurs oxyazoïques (additions)</b> . . . . .		736
N°s 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624 . . . . .		736
c) <b>Matières colorantes monoazoïques pour mordants</b> . . . . .		737
<b>Tableau des couleurs (additions)</b> . . . . .		737
N° 625, 626, 627 . . . . .		737
d) <b>Matières colorantes polyazoïques dérivées des corps amidoazoïques diazotés</b> . . . . .		737
<b>Tableau des couleurs (additions)</b> . . . . .		737
N°s 628, 629, 630, 631. . . . .		737

	Pages
<b>e) Matières colorantes polyazoïques dérivées des monamines diazotées</b> . . . . .	738
Matières colorantes polyazoïques dérivées des amido-naphtols et des dioxynaphtalines sulfonées . . . . .	738
<b>Tableau des couleurs (additions)</b> . . . . .	739
N° 632 . . . . .	739
<b>f) Matières colorantes polyazoïques dérivées des diamines</b> . . . . .	739
Nouvelles diamines . . . . .	739
Formation de bisazoïques par oxydation de couleurs monoazoïques. . . . .	740
<b>Tableau des couleurs (additions)</b> . . . . .	740-741
N°s 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642. . . . .	740-741

---

#### 4<sup>me</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES HYDRAZONIQUES

---

Action des diazoïques sur les hydrazones . . . . .	742
Matières colorantes azoïques renfermant le chromophore hydrazonique . . . . .	742

---

#### 5<sup>me</sup> Classe. — MATIÈRES COLORANTES NITROSÉES

---

Matières colorantes azoïques renfermant le groupe nitrosé. . . . .	743
<b>Tableau des couleurs (additions)</b> . . . . .	743
N°s 643, 644. . . . .	743

---

#### 6° Classe. — OXYQUINONES. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE

---

Modes de formation. — Action de l'acide sulfurique fumant sur les oxyquinones. — Action de l'ammoniaque sur les oxyanthraquinones. — Action des amines sur les polyoxyanthraquinones . . . . .	744
<b>Tableau des couleurs (additions)</b> . . . . .	745
N°s 645, 646, 647, 648, 649 . . . . .	745

## 7° Classe. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU DI ET DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

### B. — DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

	Pages
Constitution des sels de rosaniline. — Bases colorées du triphénylméthane . . . . .	746
Influence de la position du groupe sulfonique sur la solidité aux alcalis des dérivés du triphénylméthane. . . . .	747
Tableau des matières colorantes dérivées de la rosaniline (additions) . . . . .	749
N° 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657 . . . . .	749

### E. — PHTALÉINES

Constitution de la fluorescéine et de l'éosine. . . . .	750
Phtaléines isomères. — Homologues de la fluorescéine. — Analogues des phtaléines . . . . .	751
Action des amines sur les phtaléines. — Condensation des rhodamines avec les phénols. — Matière colorante jaune dérivée de la nitrofluorescéine. . . . .	752
Action de l'aniline sur la dinitrofluorescéine . . . . .	753

## 8° Classe. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINONE IMIDE

### B. — THIAZINES ET THIAZONES

Thiazones teignant les mordants . . . . .	753
---	-----

### C. — OXAZINES ET OXAZONES

Oxazones teignant les mordants. . . . .	754
---	-----

### D. — AZINES

b) Safranines. . . . .	755
Constitution des safranines . . . . .	755
Action de l'ammoniaque sur les bases azonium . . . . .	757
Rapport des bases azonium aux safranines . . . . .	758

**9° Classe. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'INDIGO**

---

<u>Tableau des principaux dérivés (additions)</u> . . . . .	Pages 758
---	--------------

---

**10° Classe. — OXYCÉTONES ET XANTHONES**

---

Action des aldéhydes sur les oxyacétophénones chlorées ou bromées.	759
--	-----

---

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES COLORANTES

**Colonne A :** Numéros affectés aux couleurs dans les tableaux.

**Colonne B :** Page où se trouve indiqué le type de préparation de la couleur.

**Colonne C :** Page où se trouvent indiquées les propriétés de la couleur.

## ABRÉVIATIONS

- (A) *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation*, Berlin SO.  
 (B) *Badische Anilin und Sodafabrik* : Ludwigshafen-sur-Rhin, succursale à Neuville-sur-Saône (Rhône).  
 (Bi) *Bindschedler*, à Bâle.  
 (BK) *Leipziger Anilinfabrik Beyer et Kegel*, à Lindenau, Leipzig.  
 (BS) *Brooke Simpson et Spiller*. Limited, Atlas Works à Hackney Wick Londres.  
 (By) *Farbenfabriken vorm Fried. Bayer et C<sup>o</sup>* à Elberfeld, succursale à Flers, Roubaix.  
 (C) *Leopold Cassella et C<sup>o</sup>* à Frankfort-sur-le-Main (Allemagne).  
 (Cl) *The Clayton Aniline Comp.* à Manchester (Angleterre).  
 (D) *Dahl et C<sup>o</sup>* à Barmen (Allemagne).  
 (DH) *Durand et Huguenin*, à Bâle, succursale à Saint-Fons (Rhône).  
 (F) *Alfred Fichesser et C<sup>o</sup>*, à Lautterbach près de Mulhouse (Alsace).  
 (G) *J.-R. Geigy*, à Bâle (Suisse).  
 (I) *Société pour l'industrie chimique*, à Bâle (Suisse).  
 (K) *Kalle et C<sup>o</sup>* à Biebrich-sur-le-Rhin (Allemagne).  
 (KB) *Küchler et Buff* à Créfeld (Allemagne).  
 (Ki) *Kinzlberger et C<sup>o</sup>* à Prague.  
 (L) *A. Léohardt et C<sup>o</sup>* à Mulheim près Francfort (Allemagne).  
 (Lev) *Levinstein*, limited, Crumpsall Vale, près de Manchester (Angleterre).  
 (LP) *Lucien Picard*, à Saint-Fons (Rhône), succursale de l'Actiengesellschaft.  
 (M) *Farbwerke vorm Meister Lucius et Brüning* à Höchst-sur-le-Main (Allemagne).  
 (MLy) *Manufacture lyonnaise des matières colorantes*, à Lyon (Rhône).  
 (GM) *Société chimique des usines du Rhône*, anciennement *Gilliard, Monnet et Cartier*, à Saint-Fons (Rhône) et La Plaine (Suisse).  
 (Ne) *Carl Neuhaus*, à Elberfeld, Koenigstrasse, 365.  
 (N) *Farb. Griesheim-Netzel Istel et C<sup>o</sup>* à Griseim-sur-le-Main (Allemagne).  
 (O) *K. Ehlert et C<sup>o</sup>* à Offenbach-sur-le-Main (Allemagne).  
 (P) *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis*, anciennement *A Poirrier et Dalsace*, Saint-Denis (Paris), 105, rue Lafayette.  
 (R) *J. Ruch et fils*, à Pantin (Seine).  
 (S) *Sandoz et C<sup>o</sup>* à Bâle (Suisse).  
 (SB) *Sevoz et Boasson*, Lyon-Vaise (France).  
 (Sch) *The Schœllkopf Anilin and chemical Company* à Buffalo (États-Unis).  
 (TM) *Ter Meer*, à Uerdingen-sur-le-Rhin près Créfeld (Allemagne).  
 (X) Signifie n'est pas dans le commerce.

(NOTA) Les noms de matières colorantes non suivis des abréviations ci-dessus se rapportent à des couleurs encore dans le commerce mais qui ne sont plus désignées sous le nom indiqué.

	A	B	C		A	B	C
<b>A</b>							
Acide anthraflavique . . . . . X			312	Anilidoisonaphtytrosinduline X	532		604
» chrysamique . . . . . X			311	Anisoline . . . . . (GM)	388		456
» eupittonique . . . . . X	381		426	Anthragallol . . . . .	274 bis	329	318
» indigodicarbonique . . . . . X			644	Anthrapurpurine . . . . .	278	326	320
» indoxylrique . . . . . X			617	Anthrarufine . . . . . X			311
» isatique . . . . . X			618	Anthrachrysonne . . . . . X			314
» isoanthraflavique . . . . . X			312	Aposafarine . . . . . X	492		584
» oxyanthraflavique . . . . . X			313	Aposafranone . . . . . X	495		584
» oxyrufigallique . . . . . X			315	Arnica mine . . . . . X	296		350
» pararosolique . . . . . X	374		424	Archil red . . . . .	53		132
» picrique . . . . . (DH) (LP)	1		42	Auramine O . . . . . (B) (I) (G) (M)	291	350	358
» rosolique C <sup>19</sup> . . . . . X	374		424	» I . . . . . (B) (I)	291		348
» » C <sup>20</sup> . . . . . X	375	427	424	» II . . . . . (B) (I)	291		348
» rufigallique . . . . . X			315	» G . . . . . (B) (I)	292		348
Alizarine . . . . .	269 bis	326	316	Aurantia . . . . . X	6	49	44
» n° 1 . . . . . (M)	269 bis		316	Auréoline . . . . . (DH)	572		604
» n° 6 . . . . . (M)	275		318	Auréosine . . . . . X	499		466
» n° 10 . . . . . (N)	276		320	Aurine . . . . . (LP)	374		424
» GI . . . . . (B)	276		320	Aurotine . . . . . (CI)	413		466
» GD . . . . . (B)	278		320	Azaléine . . . . . X	315		384
» OG . . . . . (By)	270 bis		316	Azamine 4B . . . . . (B)	167		230
» OR . . . . . (By)	270 bis		316	Azarine S . . . . . (M)	80		142
» RF . . . . .	278		320	Azobordeaux . . . . . (By)	64		136
» 3RF . . . . .	278		320	Azoblu . . . . . (By)(A)(L)	170		232
» 5RD . . . . . (I)	276		320	Azoblu noir . . . . . (O)	180		236
» RX . . . . . (M)	278		320	Azocarmine BX . . . . . (B)	486		580
» S . . . . . (B)	271		318	» G . . . . . (B)	485		580
» 2S . . . . . (B)	278		320	Azochromine . . . . . (G)	83		148
» 3S . . . . . (B)	277		320	Azococcine G . . . . . (A)	46		128
» SDG . . . . . (M)	276		320	» 7B . . . . . (A)	91		158
» SX . . . . . (B) (By) (N)	278		320	» 2R . . . . . (A)	612		736
» X . . . . . (By)	276		320	Azocochenille . . . . . (By)	616		736
» Bordeaux B . . . . . (By)	280	331	320	Azocorinthe . . . . . (O)	262		259
» cardinal . . . . . (By)	273 bis		318	Azoéosine . . . . . (By)	60		134
» cyanine R . . . . . (By)	281		322	Azoflavine . . . . . (B)	28		86
» » G . . . . . (By)	282		322	Azofuchsine B . . . . . (By)	77		142
» en poudre W . . . . . (By)	271 bis		318	» G . . . . . (By)	76		142
» » WS . . . . . (By)	271 bis		318	Azomaube B . . . . . (O)	242		258
» orangé A . . . . . (B)	270 bis		316	» R . . . . . (O)	156		222
» » G . . . . . (M)	645		745	Azoorseille . . . . . (MLy)	485		580
» » N . . . . . (M)	270 bis		316	Azoorseille . . . . . (By)(A)	214		256
» pour violet . . . . .	269 bis		316	Azoparme . . . . . (DH)	264		259
Amarante . . . . . (P) (M) (C)	69		138	Azopurpurine 4B . . . . . (DH)	211		254
α Amidoalizarine . . . . .	273 bis		318	Azorésorufine . . . . . X	465		540
β Amidoalizarine . . . . .	272 bis		318	Azorubine A . . . . . (C) (MLy)	72		140
Amidophénosafranine . . . . . X	498		584	» acide . . . . . (R)	72		140
Aniléine . . . . . X	506		596	» 2B . . . . . (D)	69		138
Anilidoaposafranine . . . . . X	528		604	» S . . . . . (A)	72		140
Anlidonaphtinduline . . . . . X	540		605	Azoviolet . . . . . (By) (A) (L)	189		240
				Azuline . . . . . X	368		401
				Azur de méthylène . . . . . X	430		508
				Azurine . . . . . X	463		540

	A	B	C		A	B	C
<b>B</b>							
Benzéines . . . . .		429		Bleu Blackley . . . . . X	366		401
Benzoazarine G . . . (By)(A)(L)	187	240		» brillant d'alizarine C . . (By)	427		506
» 3 G . . . (By)(A)(L)	188	240		» » » R . . (By)	428		506
Benzobleu 3 B . . . . (A)	178	234		» Capri . . . . . (L)	437		530
» pur . . . . . (By)	192	242		» carmin surfin breveté. (M)	310		382
» indigo . . . . . (By)	636	741		» de Célestine . . . . . (By)	442		532
» noir G . . . . . (By)	163	228		» de Chine . . . . . (A)(By)	348		398
» noir 5 G . . . . . (By)	637	741		» » pour soie. (A)(By)	346		398
» noir R . . . . . (By)	247	258		» au chrome . . . . . (G)	377		424
Benzobrun B . . . . . (By)	233	257		» sur chrome . . . . . (Scher)	384		426
» J . . . . . (By)	234	257		» Collin . . . . . X	365		401
» 5 R . . . . . (By)	581	698		» Congo 3 B . . . . . (A)	178		234
Benzoflavine . . . . . (O)	564	684	680	» coton . . . . . (O)	348		398
Benzogris R . . . . . (By)	160	226		» coton R . . . . . (P)(B)	452		536
Benzoolive . . . . . (By)	235	257		» cyanol . . . . . (MLy)(C)	313		382
Benzoorangé R . . . (By)(A)(L)	144	214		» dauphin . . . . . (S)	439		530
Benzopurpurine B . . (By)(A)(L)	168	230		» diamine B . . . . . (MLy)(C)	182		236
» 4 B . (By)(A)(L)	167	230		» » 2 B . . . . . (MLy)(C)	155		222
» 5 B . (By)(A)(L)	237	257		» » 3 B . . . . . (MLy)(C)	178		234
» 6 B . (By)(A)(L)	237	257		» » BX . . . . . (MLy)(C)	157		224
» 7 B . (By)(A)(L)	237	257		» » 6 G . . . . . (MLy)(C)	127		172
» 10 B . (By)(A)(L)	253	257		» » 3 R . . . . . (MLy)(C)	181		236
Benzylfluorescéine . . . . . X	408	466		» de dianisidine . . . . .		267	267
Bleu CB . . . . . (D)	507	596		» diazine . . . . . (K)	490		582
» alcalin (P)(DH)(B)(A)(G)(L)(K)(M)(O)	344	396		» de diphenylamine à l'alcool. (DH)	341		396
» D . . . . . (A)	343	396		» direct . . . . .	341		396
» » GX . . . . . (M)	654	749		» » B . . . . . (I)	193		244
» alcool . (P)(K)(B)(D)(L)(G)	342	396		» disulfo . . . . .	346		398
» à l'aldéhyde . . . . . X	558	668		» à l'eau 6 B . . . . . (A)	346		398
» d'acétine . . . . . (B)	509	596		» fluorescent . . . . . (I)	458		538
» d'aniline à l'alcool . . (K)	342	415	396	» foulon . . . . . (K)	520		600
» » à l'eau . . . . .	344	396		» de gallamine . . . . . (G)(DH)	441		532
» acide d'alizarine 2 B . (M)	649	745		» gallantique . . . . . (DH)	443		532
» » » GR . (M)	649	745		» de gentiane 6 B . . (A)(LP)	342		396
» d'alizarine G W . . . (By)	284	322		» glacier . . . . . (I)	312		381
» » R . . . . . (By)	284	333	322	» glycine . . . . . (K)	635		740
» » S . . . . . (B)	285	324		» d'Helvétie . . . . . (G)	349		398
» » SNG . . . . . (B)	283	322		» de Hesse . . . . . (L)	342		396
» » SWN . . . . . (B)	283	322		» de Hoechst nouveau . . (M)	370		401
» » WX . . . . . (B)	284	322		» indigo d'alizarine . . (B)	388		324
» » brillant . . . . . (A)	284	333	322	» » » S . . . . . (B)	389		324
» d'anthracène WR . . . (B)	283	322		» indigo sur laine chromée . (A)			754
» d'azodiphényle . . . X	527	604		» indogène . . . . . (By)	509		596
» d'anisol . . . . . X	432	508		» indoïne . . . . . (B)	490		582
» de Bavière à l'alcool . (A)	341	396		» Java . . . . . X	367		401
» » DBF . . . . . (A)	347	398		» » . . . . . (DH)	410		486
» » DSF . . . . . (A)	345	398		» » . . . . . (P)	490		582
» de Bâle R . . . . . (DH)	517	600		» lumière . . . . . (TM)	342		396
» » 2 B . . . . . (DH)	518	600		» » . . . . . (A)(LP)	348		398
» » S . . . . . (DII)	519	600		» marine . . . . . (I)(G)	346		398
» de benzidine . . . . . X	216	256		» » extra verdâtre. (G)(By)	348		398
				» » solide . . . . . (O)(K)	452		536
				» de Meldola . . . . .	452		536
				» » anilidé . . . . . X	460		540

	A	B	C		A	B	C
Bleu métamine BG. . . . . (L)	452		536	Bleu de Toluyène B . . . (O)	533		604
» métaphénylène 2B (MLy) (C)	513		598	» trisulfo. . . . .	348		398
» » R (MLy) (C)	514		598	» Urania. . . . . (D)	541		605
» méthyle MBJ . . . . . (O)	347		398	» verdâtre . . . . . X	365		401
» » . . . . . (B)	347		398	» vert d'alizarine . . (B)	287		324
» de méthylidiphénylamine X	369		401	» » pour coton (D) (C)	347		398
» méthylène B. . . (B) (M) (R)	420	509	502	» Victoria B . . . . . (B) (I)	333		392
» » 2B . (B) (M) (A)	420	509	502	» » R . . . . . (B) (I)	332		392
» » 4B . . . . . (P)	420	509	502	» » 4R . . . . . (B) (I)	334		392
» » 4BE . . . . . (P)	420	509	502	» » nouveau B . . . (By)	336		392
» » BG . . . . . (B)	420	509	502	Bordeaux B. . . . . (A) (M) (LP)	65		136
» » MSZI . . . . . (DII)	420	509	502	» BL . . . . . (C) (MLy)	65		136
» » nouveau 2G (MLy) (C)	455		536	» BX . . . . . (By)	112		168
» » N. (MLy) (C)	426		508	» COV. . . . . (A)	215		256
» de Mulhouse . . . . . X	373		401	» DH . . . . . (DH)	69		138
» de naphazine . . . . . X	530		604	» G. . . . . (D)	65		136
» de naphol R. . . . .	452		536	» G. . . . . (By)	110		166
» naphyle 2B. . . . . (B)	194		244	» NBX. . . . . (By)	113		168
» de naphyle sulfoné . (K)	520		600	» R extra. . . . . (M)	65		136
» naphylène R. . . . . (By)	452		536	» S . . . . . (A)	69		138
» Nicholson. . . . .	344		396	» extra. . . . . (By)	215		256
» neutre. . . . . X	531		604	» pour coton . . . (B)	197		246
» de Nil 2B . . . . . (B)	453		536	» de Hesse . . . . . (L)	639		741
» » 2N. . . . . (B)	454		536	» d'alizarine B . . . (By)	280.	331	320
» » diméthylé . . . . X	455		536	» d'anthrachrysoné . X			315
» » phénylé . . . . . X	460		540	» d'anthragallol . . X			315
» nouveau. (I) (R) (By) (C) (D)	452		536	» anthraflavique . . X			313
» » solide p <sup>r</sup> coton (D)	512		598	» d'anthrapurpurine . X			314
» noir solide 2B . . . . (M)	521		600	» d'anthrarufine . . X			313
» de nuit . . . . . (G)	342		396	» de flavopurpurine . X			315
» » . . . . . (B) (I)	335		392	» isoanthraflavique . X			313
» opale. . . . . (MLy) (C)	342		396	» d'isopurpurine . . X			315
» » pour coton. (MLy) (C)	348		398	» de quinizarine . . X			314
» d'oxamine 3R . . . . . (B)	177		234	» d'oxychryszazine . X			314
» para . . . . . (N)	534		605	Bronze diamine G. . . (MLy) (C)	161		228
» de paraphénylène R. . (D)	512		598	Brun AS. . . . . (DH)	657		749
» patenté . . . . . (M)	310		382	» PM. . . . . (GM)	609		734
» » A . . . . . (M)	650		744	» acide . . . . . (D)	40		126
» phénylène . . . . . X	416		486	» » . . . . . (D)	131		178
» » . . . . . (BK)	452		536	» » 3B . . . . . (A) (LP)	130		176
» pour impression (A) (C) (M)	509		596	» » G. . . . . (A) (LP)	128		176
» pur diamine A . . . . (MLy) (C)	192		242	» anglais . . . . .	23		86
» » FF. . (MLy) (C)	192		242	» d'aniline . . . . .	23		86
» de quinoline . . . . . (G)	551		666	» d'anthracène . . . (B)	274 bis		318
» solide MR . . . . . (P)	452		536	» Bismark . (A) (O) (K) (MLy) (TM)	23		86
» » IIR . . . . . (S)	452		536	» » R. (A) (O) (K) (MLy) (TM)	134		210
» » 2R . . . . . (M)	452		536	» » EE . . . . . (MLy)	135		210
» » 3R . . . . . (MLy)	508		508	» cachou . . . . .	134		210
» » 6G . . . . . (MLy)	521		600	» cannelle . . . . . (B)	23		86
» » en cristaux pour coton (A)	452		536	» Congo G. . . . . (A)	165		228
» » Coupier . (M) (DH)	521		600	» » R. . . . . (A)	166		228
» Thionine GO. . . . . (M)	424		504	» cuir. . . . . (M)	565		680
» de toluidine . . . (B) (M) (A)	425		504	» pour cuir. . . . . (P)	23		86
» Toluyène. . . . . X	418		486	» pour drap rougeâtre (By) (L)	223		256



	A	B	C		A	B	C
<b>D</b>				Écarlate d'éosine . . . . . (C)(M)	411		466
Dahlia impérial. . . . . X	359		400	» d'induline . . . . . (B)	484		578
Deltapurpurine G . . . . . (By)(A)(L)	231		257	» Palatin . . . . . (B)	55		132
» 5 B . . . . . (By)(A)(L)	173		232	» pour laine R . . . . . (Sch)	614		736
» 7 B . . . . . (By)(A)(L)	174		232	» pour drap R . . . . . (K)	629		737
Dianthine B. . . . . X	398		462	» pour soie . . . . . (M)	622		736
» G. . . . . X	399		462	» solide . . . . . (B)	98		160
Diazorésorcine . . . . . X	467		540	» » . . . . . X	167		230
Diazorésorufine . . . . . X	465		540	» d'Ulrich . . . . . X	372		401
Diazurine. . . . . (By)	254		258	Éosine ADH . . . . . (DH)	394	468	460
Diéthylcyanine. . . . . X	556		668	» A extra . . . . . (B)	394		460
Diéthylindigo . . . . . X			644	» P. . . . . (B)	394		460
Diisatogène . . . . . X			618	» B. . . . . X	411		466
Diméthylcyanine . . . . . X	555		668	» BN . . . . . (B)	411		466
Diméthylindigo . . . . . X			644	» BW . . . . . X	411		466
Diméthylsafraninone . . . . . X	494		584	» 3J . . . . . (L)	394		460
Dinitrophénosafranine . . . . . X	497		584	» 4J extra . . . . . (L)	394		460
Dioxindol . . . . . X			617	» à l'alcool . . . . . (TM)	394		460
Dioxine . . . . . (L)	270		286	» à l'eau . . . . . (M)	394		460
Dioxyanthragallol. . . . . X			315	» à l'ode B . . . . . X	398		462
Dioxychryszazine . . . . . X			314	» bleuâtre . . . . . (DH)	398		462
Diphénylosamine . . . . . X			430	» jaunâtre. . . . . (B)(A)(K)	394		460
				Érika B . . . . . (A)(R)	587		700
				Érioglaucine . . . . . (G)	651		749
				Érythrine . . . . . (B)	396		460
				» X . . . . . (B)	97		160
				Érythrobenzine . . . . . X	315		384
				Érythrosine. . . . . (DH)(B)(L)(M)(GM)	398		462
				» B. . . . . (A)(I)	398		462
				Érythrosine D. . . . . (MLy)(C)	398		462
				» jaunâtre . . . . . (B)	399		462
				Érythroxyanthaquinone . . . . . X			310
				Euxanthone. . . . . X			656
				Essaétine . . . . . X			283
<b>E</b>				<b>F</b>			
Écarlate G . . . . . (By)	54	132		Flavaniline . . . . . X	552		668
» GT. . . . . (By)	47	128		Flavaurine . . . . . X	7		46
» R . . . . . (By)	52	132		Flavéosine . . . . . X	415		466
» 2R. . . . . (By)	57	134		Flavine diamant G . . . . . (By)	627		737
» T . . . . . (M)	48	128		Flavophénine . . . . . X	146		216
» de Bleibrich R . . . . . (K)	100	162		Flavopurpurine . . . . . X	276	326	320
» » R . . . . . (K)	100	162		Fluorescéine . . . . . (DH)(GM)	392	467	460
» » 2R. . . . . (K)	100	162		Fluorindines . . . . . X			611
» Cinabre . . . . . (Leip)	642	741		Francéines . . . . . X			606
» de cochenille G . . . . . (M)	45	128		Fuchsine. (P)(DH)(By)(O)(M)(By)(K)(MLy)(L)	315	409	384
» » R . . . . . (Sch)	45	128		» NJ . . . . . (DH)	314		384
» » 2R . . . . . (Sch)	51	128		» AS . . . . . (P)	322		388
» » 4R . . . . . (Sch)	613	736		» MLB. . . . . (M)	337		394
» de crocéine B. (By)(K)	99	160		» S. . . . . (B)	322		388
» » 2B. (By)(K)	99	160		» acide. . . . . (DH)(L)(M)(D)	322		388
» » 3B. (By)(K)	99	160		» nouvelle . . . . . (O)	337		394
» » 4B. . . . . (K)	75	140					
» » 7B. . . . . (Hy)	111	169					
» » 8B. (By)(K)	111	166					
» » G . . . . . (K)	75	140					
» pour coton R . . . . . (B)	95	158					
» » 3B concentré (K)	95	158					
» diamine B. . . . . (MLy)(C)	147	216					
» double R . . . . . (Lev)	612	736					
» double brillant . . . . . (K)	98	160					
» » G. . . . . (A)	622	736					
» » 3R. . . . . (A)	623	736					



	A	B	C		A	B	C
Jaune azo. . . . . (I)(M)(K)	28		86	Jaune d'Orient . . . . . X	399		462
» d'aniline . . . . . (K)(P)	21		84	» Persan . . . . . (G)	625		737
» d'aniline . . . . .	27		86	» de Philadelphie G. (A)	565		680
» anglais . . . . .	2		42	» polyazoïque . . . . . (DH)	265		259
» brillant . . . . . (B)(Sch)	5		44	» primuline . . . . . (By)	572		694
» » . . . . . (L)(By)(A)	206		250	» de quinoline à l'alcool (B)(A)(R)	548	669	666
» » S . . . . . (B)	30		88	» » extra (B)(A)(R)	549	669	666
» de carbazol . . . . . (B)	196		246	» résistant au savon. (P)	85		148
» Congo en pâte . . . . . X	219		256	» de résorcine . . . . . (A)(K)	39		126
» chloramine . . . . . (By)	574		694	» de salicyl A. . . . . X	8		46
» Clayton. . . . . (Cl)	576		696	» » B. . . . . X	9		46
» pour coton G . . . . . (B)	200		248	» saricine. . . . . (S)	291		348
» » R . . . . . (B)	579		698	» soleil. . . . . X	13		46
» crème . . . . .	39		126	» » . . . . . (G)(L)(A)(By)	17	55	52
» de crésotine G . . . . . (O)	148		218	» solide . . . . .	27		86
» » R . . . . . (O)	241		257	» » . . . . . (M)	28		86
» de crocécine . . . . . X	15		46	» » G . . . . . (K)	22		84
» de Crumpsall. . . . . (Lev)	626		737	» » R . . . . . (B)	23		84
» cuir . . . . . (DH)(L)(D)(M)	565		680	» de thiazol. . . . . (By)	576		696
» diamant G. . . . . (By)	84		148				
» » R . . . . . (By)	84		148				
» diamine N . . . . . (MLy)(C)	186		240				
» de diphenylamine . . . . .	27		86				
» direct . . . . . (A)	250		258				
» empereur . . . . . X	6		44				
» extra . . . . . (By)	22		84				
» de fleurs DH. . . . . (DH)	393		460				
» foulon . . . . . (D)	86		150				
» d'Heligoland . . . . . (N)	641		741	Lachsroth . . . . . (N)	640		741
» de Hesse . . . . . (By)(L)(A)	209		252	Lakmoïde . . . . . X	605		727
» Indien . . . . . (GM)(MLy)(C)	28		86	Lutécienne . . . . . X	412		466
» » . . . . . X			656	Lutéoline. . . . . (P)	32		88
» pour laine. . . . . (B)	90		150	Lydine. . . . . X	506		596
» de Manchester . . . . . (Lev)	3		42				
» de Martius . . . . . (BK)	3		42				
» Mékong. . . . . (DH)	265		259				
» de mélanile (DH)(B)(G)(O)(K)(A)(By)	29		88				
» » S . . . . . X	30		88				
» Mikado . . . . . (L)	18		52	Magenta . . . . .	315		384
» naphtol. . . . . (B)	4		44	Mandarine . . . . . (A)(BK)	41		126
» » - S(B); DH)(By)(I)(SB)(MLy)	4		44	» GR . . . . . (A)	50		130
» » RS . . . . . (By)	5		44	» à l'alcool. . . . .	397		460
» de naphtol . . . . . (SB)	4		44	Mauvéine. . . . .	506		596
» de naphthaline . . . . . (C)(D)	3		42	Mauvindon . . . . . X	539		605
» de naphtylamine . . . . . (K)	3		42	Maïs . . . . .	17		52
» de nitrazine . . . . . X			274	Marron d'alizarine . . . . . (B)	272 bis		318
» nouveau . . . . . (FM)	28		86	Métazurine B . . . . . (DH)	263		259
» » L . . . . . (K)	22		84	» brillante. . . . . (DH)	212		264
» d'or . . . . . (DH)(MLy)	3		42	Métaxylylindigo . . . . . X			645
» » . . . . .	17		52	Méthyléosine . . . . . (I)(GM)	397		460
» » . . . . . (By)	39		126	Méthylérythrine . . . . . (B)	397		460
» d'or diamine. . . . . (MLy)(C)	140		212	Méthylphosphine . . . . . (L)	567		682
» d'or Mikado . . . . . (L)	608		732	Méthylorange . . . . .	26		86
» Oriol. . . . . (G)	579		698	Mimosa . . . . . (G)	575		696
				Muscarine . . . . . (DH)	456		536

	A	B	C		A	B	C
<b>N</b>							
Naphtazarine . . . . . X				Nouveau bleu de Hoechst . . (M)	370		401
Naphtazarine . . . . . (O)	179		296	» vert Victoria . . . . (B)	304		378
Naphtine S . . . . . (P)	272		236	Nouvelle coccine . . . . (A)(M)	75		140
Naphtindone . . . . . (MLy)	490		288				
Naphtocyanine . . . . . (O)	217		582	<b>O</b>			
Naphtorubine . . . . . (M)(By)	71		256	Orangé I . . . . . (P)(DH)(M)(K)(By)	40		126
Naphtylindigo α . . . . . X			138	» II . . . . . (P)(DH)(B)(I)(K)(MLy)(R)	41		126
» β . . . . . X			645	» III . . . . . . . . . . (P)	27		86
Nankin . . . . . . . . . .	565		645	» IV . . . . . (P)(B)(DH)(G)(MLy)(M)	26	95	86
Nigramine . . . . . (N)	530		680	» EVL . . . . . . . . . . (MLy)	42		128
Nigrisine . . . . . (P)	524		605	» G . . . . . . . . . . (B)(A)(M)	43		128
Nigrosine W . . . . . (B)	522		600	» G . . . . . . . . . . (BK)	41		128
» à l'eau (B)(A)(G)(DH)(K)(I)	521		600	» GG en cristaux . . (MLy)	43		128
α Nitroalizarine . . . . . X			600	» GS . . . . . . . . . . (R)	27		86
β Nitroalizarine . . . . . . . . . .	270	333	310	» GRX . . . . . . . . . . (B)	42		128
Nitrophénine . . . . . (Cl)	577		316	» 4 GB . . . . . . . . . . (A)	42		128
Noir CN . . . . . . . . . . (P)	523		696	» GT . . . . . . . . . . (By)	47		130
Noir d'alizarine P . . . . . (M)	646		600	» J . . . . . . . . . . . . . .	43		128
» » R . . . . . . . . . . (B)	267		745	» MN . . . . . . . . . . (I)	29		88
» » S . . . . . . . . . . (B)	267		316	» N . . . . . . . . . . . . . . (B)(I)	27		86
» » S . . . . . . . . . . (M)	647		316	» N . . . . . . . . . . . . . .	31		88
» » SRW . . . . . . . . . . (B)	267		745	» N . . . . . . . . . . . . . .	39		126
» » SW . . . . . . . . . . (B)	267		316	» R . . . . . . . . . . (DH)(I)(C)	50		130
» » WR . . . . . . . . . . (B)	268		316	» 2R . . . . . . . . . . (I)(B)	56		132
» d'aniline . . . . . . . . . .		713	316	» RN . . . . . . . . . . . . . . (C)	47		130
» anthracite B . . . . . (MLy)(C)	121		705	» T . . . . . . . . . . . . . . (K)	50		130
» azoïque O . . . . . . . . . . (M)	126	180	170	» d'acridine . . . . . (L)	561		678
» bleu B . . . . . . . . . . (B)	126	180	172	» » R extra . . . . . (L)	562		678
» » 12 B . . . . . (MLy)(C)	133		172	» d'alizarine . . . . . (B)(By)(M)	270	333	316
» » diamine E . . . . . (MLy)(C)	184		178	» d'aniline . . . . . . . . . . X	2		42
» brillant B . . . . . . . . . . (B)	123		238	» » . . . . . . . . . . . . . . X	6		44
» diamant . . . . . . . . . . (By)	119		172	» Brahma . . . . . . . . . . X	228		257
» diamine BH . . . . . (MLy)(C)	158		170	» Chicago . . . . . . . . . . (G)	643		743
» » BO . . . . . (MLy)(C)	183		224	» pour coton G . . . . . (B)	580		698
» » RO . . . . . (MLy)(C)	150	262	238	» » R . . . . . . . . . . (B)	583		698
» jais R . . . . . . . . . . (By)	117		218	» de crocéine (By)(K)(BK)	42		128
» pour laine . . . . . (P)(R)(A)	102		168	» pour drap . . . . . (By)(L)	222		256
» naphтол B . . . . . (MLy)(C)	123		162	» direct 2R . . . . . (K)	624		736
» » 3B . . . . . (MLy)(C)	124		172	» d'éosine . . . . . . . . . . X	395		460
» » 6B . . . . . (MLy)(C)	125		172	» foulon . . . . . . . . . . (D)	628		737
» » 12B . . . . . (MLy)(C)	133		172	» mikado . . . . . . . . . . (L)	18		52
» naphtylamine D . . . . . (MLy)(C)	120		178	Orangé de naphтол n° 1 . . . . (A)	40		126
» » 4 B . . . . . (MLy)(C)	120		170	Orangé d'or . . . . . . . . . . (By)(D)	41		126
» nouveau . . . . . . . . . . (P)	122		170	» Palatin . . . . . . . . . . X	12		46
» phénylène . . . . . . . . . . (P)	122		170	» polyazoïque . . . . . (DH)	266		259
» solide B . . . . . . . . . . (B)	596		170	» pyramine . . . . . . . . . . (B)	198		246
» » BS . . . . . . . . . . (B)	597		718	» de pyronine . . . . . . . . . (C)	298		350
» Victoria B . . . . . . . . . . (By)	118		718	» de salicyle . . . . . . . . . . X	10		46
» Vidal . . . . . . . . . . (P)	591		168	» au tannin R . . . . . (MLy)(G)	79		142
» » S . . . . . . . . . . (P)	592		716	» Toluyène G . . . . . (O)	175		234
				» » R . . . . . . . . . . (O)	176		234

	A	B	C		A	B	C
Orangé Victoria . . . . . X	406		42	Ponceau G . . . . . (C)	54		132
» de xylydine . . . . .	2		132	» 2G . . . . . (A)(B)(M)	44		128
Orcelline n° 4 . . . . .	56		138	» 3G . . . . . (I)	59		134
Orcéine . . . . . X	67		726	» 3G . . . . .	62		136
Orcéineaurine . . . . . X	604		429	» cristallisé GR . . (MLy)	66		136
Orseilline 2B . . . . . (By)	385		166	» J . . . . . (MLy)	53		132
Orthotoluindigo . . . . . X	109		644	» 2J . . . . . (MLy)	44		128
Orcirésorufine . . . . . X			540	» N2R . . . . . (P)	55		132
Oxindol . . . . . X	466		617	» 2R . . . . . (P)(M)(A)(B)	53	144	132
Oxyanthragallool $\alpha$ . . . . . X			314	» 2R . . . . . X	93		158
» $\beta$ . . . . . X			314	» RT . . . . . (M)	49		130
Oxyflavopurpurine . . . . . X			314	» 3R . . . . . (B)(A)(M)	57		134
Oxynaphtine . . . . . (P)			853	» 3R . . . . . (M)	58		134
Oxyphénine . . . . . (Cl)	459		694	» 2RB . . . . . (A)	57		134
Oxypurpurine . . . . . X	574		314	» 3RB . . . . . (A)	100		162
Oxyxanthopurpurine . . . . . X			314	» 4R . . . . . (M)	63		136
		616		» 4RB . . . . . (A)	90		160
				» 5R . . . . . (M)	97		160
				» 6R . . . . . (M)	619		731
				» 6RB . . . . . (A)	111		166
				» en cristaux 6R(MLy)(DH)	66		136
				» S . . . . . (A)	95		158
				» S extra . . . . . (A)	101		162
				» 2 S extra . . . . . (A)	96		160
				» acide . . . . . (S)	74		140
				» brillant GG . . . . . (C)	44		128
				» » 4R. (By)(MLy)	623		736
				» » p' soie . . . . . (DH)	74		140
				» solide B . . . . . (B)	100		162
				» » 2B . . . . . (B)	101		162
				» pour coton . . . . . (N)	642		741
				Pourpre de Hesse D . . (L)(A)(By)	258		257
				» » N . . . . . (L)(A)(By)	208		252
				» » P . . . . . (L)(A)(By)	257		259
				» » brillant B (L)(A)(By)	256		258
				» de Spiller . . . . . X	362		401
				Primerose . . . . . (DH)	366		460
				» à l'alcool . . . . . (DH)	397		460
				» soluble . . . . . (DH)	398		462
				Primuline . . . . . (B)(By)(MLy)(C)(K)	572	701	694
				Prune O . . . . . (S)	440		530
				Pseudo mauvéine . . . . . X	505		596
				Pseudo purpurine . . . . .			313
				Purpurine . . . . . (B)(By)	275		318
				» d'indigo . . . . . X			646
				Purpuroxanthine . . . . . X			311
				Purpurogalline . . . . . X			731
				Pyronine G . . . . . (L)(By)	293		348
				» B . . . . . (L)(By)	294		348
				Pyrosine B . . . . . (GM)	398		462
				» J . . . . . (GM)	399		462
				Pyrophtalone . . . . . X	554		668
Parafuchsine . . . . . (K)			384				
Parasulfurine S . . . . . X	314		256				
Paratoluindigo . . . . . X	213		645				
Parme R en pâte . . . . . (S)			530				
Patent fustine . . . . . (Bed)	440		150				
Péonine . . . . . X	90		264				
Phénamine . . . . . X	378		596				
Phénocyanine B . . . . . (DH)	506		534				
» R . . . . . (DH)	451		534				
» TB . . . . . (DH)	451		534				
» V . . . . . (DH)	450		534				
» VS . . . . . (DH)	451		534				
Phénoflavine . . . . . (O)	618		731				
Phénomauvéine . . . . . X	505		596				
Phénosafranine . . . . . (B)	475		576				
Phénylrosindullne . . . . . X	500		585				
Phosphine. (P)(B)(O)(M)(MLy)(C)	565		680				
» brevetée G . . . . . (I)	568		682				
» » M . . . . . (I)	568		682				
» » R . . . . . (I)	568		682				
» nouvelle G (MLy)(C)	78		142				
Phloxine . . . . . (DH)(M)(C)	400		462				
» TA . . . . . (GM)	401		462				
» sans iode . . . . . (B)	400		462				
Pioktamine . . . . . E. Merck	316		384				
Pittacale . . . . . X	381		426				
Pipéridinesafranine . . . . . X	502		585				
Polychromine A . . . . . (G)	572		694				
» B . . . . . (G)	210		252				
Ponceau B . . . . . (M)	100		162				
» BO extra . . . . . (A)	95		158				

	A	B	C		A	B	C
<b>Q</b>							
Quinalizarine . . . . .	280	331	320	Rosotoluidine . . . . . X	385		400
Quinophtalone . . . . .	548	669	666	Rouge I . . . . . (MLy)	67		138
Quinophtalonediparaméthylée. X	553		668	» B . . . . . (MLy)	65		136
Quinoxalines . . . . . X			607	» d'acridine 3B . . . . . (L)	297		350
				» alcalin . . . . . (D)	299		257
<b>R</b>							
Regina purple . . . . . X	360		400	» d'aniline . . . . .	315		384
Résaurine . . . . . X	380		426	» d'anol . . . . .	57		134
Résazurine . . . . . X	467		540	» d'alizarine S . . . . . (B)	271		318
» tétrabromée . . . . . X	468		540	» d'anthracine . . . . . (I)	164		228
Résorcine benzéine . . . . . X			429	» Apollon . . . . . (G)	35		90
Résorufine . . . . . X	465		340	» Atlas . . . . . (Br)	582		698
Rhéonine . . . . . (B)	366		680	» azoïque A . . . . . (MLy)(C)	71		138
Rhodamine B . . . . . (B)(I)	386	469	456	» Brahma B . . . . . X	226		256
» 3B . . . . . (B)(I)	388		456	» » 6B . . . . . X	227		257
» G . . . . . (B)(I)	387		456	» Casan . . . . .	293		348
» 6G . . . . . (B)(I)	391		458	» Césarine . . . . . (MLy)(C)	94		158
» S . . . . . (B)(I)	389		458	» de cochenille A . . . . . (B)	75		140
» S . . . . . (By)	390		458	» Congo . . . . . (By)(A)(R)(L)	142	260	214
» imide . . . . . X	415		466	» coton . . . . .	249		258
Rhodaminol . . . . . X			453	» diamine B . . . . . (R)	173		232
Rhodol . . . . . X			453	» » B . . . . . (MLy)(C)	147		216
Rocelline . . . . . (P)(DH)(I)(G)(LP)	67		138	» » 3B . . . . . (R)	174		232
Rosamine . . . . .			428	» » NO . . . . . (MLy)(C)	185		238
Rosaminol . . . . . X			429	» direct . . . . . (A)	251		258
Rosazine en pâte . . . . . (P)	485		580	» » . . . . . (G)	252		258
Rosazurine G . . . . . (By)(L)	171		232	» pour drap B . . . . . (By)(D)	163		162
» B . . . . . (By)(L)	172		232	» » B . . . . . (O)	166		164
Roséine . . . . .	315		384	» » B . . . . . (Cl)	586		700
Rose breveté . . . . . (Ge)	293		348	» » 3B extra (By)	108		164
» Bengale (DH)(GM)(M)(A)	403		464	» » G . . . . . (By)	91		158
» » 3B . . . . . (G)(M)	404		464	» » G . . . . . (O)	105		164
» de benzoyle . . . . . (P)	615		736	» » 3G extra (By)	107		164
» extra 2B à l'alcool . . . . . (I)	396		460	» » extra . . . . . (By)	105		164
» JB à l'alcool . . . . . (I)	396		460	» » R . . . . . (D)	91		158
» de naphthaline . . . . . (DH)	487		580	» de fleurs DH . . . . . (DH)	394		460
» au tétra . . . . . (G)(M)	404		464	» glycine . . . . . (Ki)	633		741
» de Magdala . . . . . (DH)	487		580	» d'indigo . . . . . X			646
Rosinduline . . . . . X	499		585	» pour laine extra . . . . . (K)	69		138
» B . . . . . (K)	485		580	» de méthylène . . . . . X	430		508
» 2R . . . . . (K)	486		580	» naphthol O . . . . . (M)	69		138
» BX . . . . . (K)	486		580	» » S . . . . . (B)	69		138
» G . . . . . (K)	488		582	» naphtylène . . . . . (B)	139		212
» GG . . . . . (K)	489		582	» neutre . . . . . X	470		550
Rosindone . . . . . X	500		585	» de nitrosamine . . . . . (B)		268	268
Rosolane en pâte . . . . . (P)	506		596	» nouveau L . . . . . (K)	100		162
» en poudre . . . . . (M)	505		596	» Orseille A . . . . . (A)	114		168
Rosophtaloline . . . . .	379		426	» d'oxyamidodiphényle(6M)	617		736
				» Palatin . . . . . (B)	71		138
				» de phénétol . . . . .	63		136
				» phénylène . . . . . X	471		550
				» polyazoïque . . . . . (DH)	211		254
				» de quinoléine . . . . . (A)	550	670	666
				» rubis A . . . . . (MLy)	72		140
				» saumon . . . . . (B)	201		248



	A	B	C		A	B	C
Vert d'alizarine G . . . . . (M)	649		745	Vert de nuit . . . . . X	340		394
» alcalin . . . . . X	353		400	» de Paris . . . . . X	355		400
» d'alizarine S . . . . . (B)	286		324	» » . . . . . X	338		394
» » en pâte . . . . . (M)	290		324	» de quinoléine . . . . . X	561		608
» » . . . . .	407		464	« russe . . . . . (L)	267		286
» d'Alsace . . . . . (TM)	267		286	» solide . . . . . X	338		394
» » B . . . . . (TM)	269		286	» » . . . . . (M)	267		286
» » J . . . . . (TM)	268		286	» » B . . . . . (GM)	500		378
» d'anthracène . . . . .	407		464	» » 3B en cristaux . . . . . (I)	350		400
» d'aniline . . . . . X	359		668	» » M . . . . . (DH)	457		538
» diamine B . . . . . (MLy)(C)	162		226	» » en cristaux JJO . . . . . (I)	304		378
» azine . . . . . (L)	515		598	» solide extra bleuâtre . . . . . (By)	309		380
» » S . . . . . (L)	516		598	» sulfo B . . . . . (P)	305		378
» azoïque . . . . . (By)	655		749	» » J . . . . . (P)	306		380
» à l'aldéhyde . . . . . X	557		668	» Usèbe . . . . . X	559		668
» de benzaldéhyde . . . . .	301		378	» Victoria . . . . . (B)	301		378
» benzoylé . . . . .	301		378	» » 3B . . . . . (B)	350		400
» de Bindschedler . . . . . X	417		486	Vésuvine . . . . . (B)(M)	23		86
» brillt (DH)(B)(K)(LP)(A)(P)(M)(By)(MLy)	304		378	» 2R . . . . . (M)	134		210
» au chrome . . . . . (By)	350		400	Viridine . . . . . X	352		400
» diamant . . . . . (By)	631		737	Violamine R <sub>2</sub> . . . . . (M)	390		458
» » P . . . . . (GM)	299		378	Violaniline . . . . . X	526		604
» » G . . . . . (B)	304		378	Violet B . . . . . (KB)	316		384
» émeraude . . . . .	304		378	» 2B . . . . . (KB)	316		384
» à l'essence . . . . .	301		378	» 3B . . . . . (KB)	316		384
» éthyle . . . . . (GM)(A)(LP)	304		378	» 5B . . . . . (By)	321		386
» » étincelle . . . . . (GM)	304		378	» 5BO . . . . . (I)	317		386
» » . . . . . (BK)	339		394	» 6B . . . . . (GM)	317		386
» » . . . . . (GM)	338		394	» 6B . . . . . (GM)	318		386
» foncé . . . . . (B)	267		286	» 6B . . . . . (By)	321		386
» gallanilique . . . . . (DH)	445		532	» 7B . . . . . (GM)	318		386
» de Guinée B . . . . . (LP)(A)	307		380	» C . . . . . (P)	317		386
» » BV . . . . . (LP)(A)	308		380	» R . . . . . (GM)	319		386
» Helvétia . . . . . X	351		400	» 2R . . . . . (GM)	319		386
» à l'iode . . . . . X	340		394	» 5R . . . . . (By)(K)	319		386
» italien . . . . . X	398		718	» 5R extra . . . . . (B)	320		386
» lumière . . . . . X	340		394	» acide . . . . . (D)	364		401
» » S . . . . . (GM)	306		380	» » 2B . . . . . (B)	325		388
» » SF bleuâtre . . . . . B	305		378	» » 4B extra . . . . . (By)	326		388
» » SF jaunâtre . . . . . B	306		380	» » 4BN . . . . . (B)(I)	325		388
» liquide . . . . . (P)(By)(GM)(R)	303		378	» » 6B . . . . . (By)	325		388
» pour laine SX . . . . . B	653		749	» » 6B . . . . . (A)	327		388
» de Lucius . . . . . X	560		668	» » 6B . . . . . (C)	326		390
» Malachite . . . . . (DH)(M)(KB)(A)(LP)	299	402	378	» » 6BN . . . . . (B)(I)	330		390
» » à l'alcool . . . . . (A)	302		378	» » 7BN . . . . . (B)(I)	328		390
» » J . . . . . (B)	304		378	» » 7B . . . . . (L)	325		388
» de méthylaniline . . . . . (P)	338		394	» » 7H . . . . . (B)	652		749
» méthyle . . . . . (P)(K)(A)(By)	338		394	» » 10B . . . . . (By)	331		390
» méthylène B . . . . . (M)	421		502	» » solide A2H . . . . . (M)	390		458
» » G . . . . . (M)	421		502	» alcalin . . . . . (B)	329		390
» Metternich . . . . . X	340		394	» alcool . . . . . X	363		401
» de muscarine . . . . . (DH)	457		538	» à l'alcool . . . . . X	360		401
» naphтол β . . . . . (MLy)(C)	271		288	» d'alizarine . . . . .	406		464
» nouveau GS . . . . . (By)	303		378	» améthyste . . . . . (K)	476		576

	A	B	C		A	B	C
Violet d'anthracène . . . . .	406		464	Violet de Hesse . . (L)(A)(By)	259		259
» à l'aldéhyde . . . . . X	557		668	» Hofmann R . . . . . (P)	319		386
» benzylé . . . . . (TM)	321		386	» impérial . . . . . X	359		400
» » B . . . . . (B)	356		400	» à l'iode . . . . . X	319		386
» » 2B . . . . . (B)	357		400	» pour laine S . . . . . (B)	37		90
» au chrome . . . . . (G)	376		424				
» » . . . . . (By)	382		426				
» » . . . . . X	383		426	<b>X</b>			
« au chromate . . . . . X	506		596	Xanthopurpurine . . . . . X			311
» de codéine . . . . . X	607		728	Xanthonés . . . . . X			656
» cristallisé . . . . . (B)(I)	317	411	386				
» diamine N . . . . . (MLy)(C)	151	265	220				
» de diméthylaniline . . . . .	316		384	<b>Z</b>			
» direct . . . . .	316		384	Zinaline . . . . . X	11		46
» à l'éthyle . . . . . (B)(I)(G)	318		386				
» formyle S4B . . . . . (MLy)(C)	326		388				

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

## A

	Pages		Pages
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, 112		Amsterdamsche Chininfabrik. . . . .	634
114, 115, 147, 163, 177, 179, 193, 196, 215		Andresen . . . . .	555 et 579
217, 229, 231, 256, 257, 258, 259, 272, 273		Anschütz . . . . .	684 et 695
379, 381, 389, 400, 644, 701, 738, 754.		Armstrong. . . . .	23
Albrecht. . . . .	374	Arnaud . . . . .	6
Alène . . . . .	112	Ashworth . . . . .	289 et 539
Alexejew . . . . .	67 et 206	Auerbach. . . . .	294, 300, 312, 319 et 321
Ambühl. . . . .	58	Auwers. . . . .	735

## B

Badische Anilin Soda Fabrik, 45, 91, 108		Baumann . . . . .	617 et 625
113, 115, 120, 133, 135, 139, 146, 173, 184		Baubigny . . . . .	395
185, 186, 200, 208, 209, 211, 213, 225, 235		Bayer et Cie 103, 113, 116, 117, 118, 120, 121	
245, 247, 249, 258, 273, 275, 294, 296, 300		125, 131, 135, 141, 143, 149, 161, 165, 167	
313, 315, 317, 319, 323, 325, 342, 343, 349		169, 171, 187, 208, 215, 217, 227, 229, 233	
369, 379, 381, 387, 389, 391, 393, 400, 429		241, 243, 245, 256, 257, 258, 294, 302, 303	
442, 447, 457, 459, 461, 490, 494, 503, 505		313, 314, 315, 317, 321, 323, 344, 349, 381	
515, 537, 540, 570, 572, 579, 581, 583, 590		391, 393, 400, 425, 426, 430, 459, 482, 500	
593, 597, 610, 616, 617, 625, 628, 629, 632		507, 521, 527, 584, 618, 626, 695, 697, 701	
634, 635, 644, 645, 653, 655, 676, 677, 681		720, 736, 737, 741, 744, 745, 749, 753.	
699, 715, 719, 724, 728, 740, 749, 751, 752		Bayrac . . . . .	433, 484 et 487
Baeyer, 34, 125, 431, 433, 440, 443, 448, 450		Béchamp. . . . .	33
461, 465, 466, 614, 615, 616, 617, 618, 621		Becker . . . . .	733
622, 626, 627, 629, 630, 631, 632, 637, 645		Bedford . . . . .	131 et 650
646, 730.		Benda. . . . .	742
Ballo . . . . .	43	Bender (F.) . . . . .	43, 115, 282, 593 593 et 679
Bamberger . . . . .	372, 585, 732, 734 et 735	Benedikt. . . . .	523 et 539
Barbier . . . . .	555, 569 et 577	Benoit . . . . .	640
Bardach . . . . .	77	Bernthsen 35, 112, 115, 437, 442, 492, 496, 503	
Bardy. . . . .	368, 400 et 401	508, 514, 531, 537, 551, 555, 577, 579.	
Barth . . . . .	311 et 314	Berzélius. . . . .	421 et 636
Baum . . . . .	129, 131, 133, 135, 137, 139 et 187	Besthorn. . . . .	660

	Pages		Pages
Biedermann . . . . .	616 et 634	Bouchardat . . . . .	466
Bierer . . . . .	517, 535 et 539	Bourgeois . . . . .	395
Bindewald . . . . .	401 et 274	Brack . . . . .	515, 520 et 533
Bindschedler et C <sup>ie</sup> 35, 368, 379, 417, 457, 474 487, 523, 539, 553, 557, 577, 579.		Bretonnière . . . . .	714 et 717
Bischoff . . . . .	298	Brønner . . . . .	91, 113, 294 et 736
Bistrzycki . . . . .	438	Brubach . . . . .	401
Blœm . . . . .	631	Brühl . . . . .	760
Boas Boasson . . . . .	156 et 159	Brunck . . . . .	35, 294, 304, 323 et 325
Bœttiger . . . . .	36, 189, 215 et 294	Brünner . . . . .	197, 311, 319 et 523
Bohn . . . . .	294, 653 et 724	Bucka . . . . .	35 et 443
Bolley . . . . .	33	Bunand . . . . .	463 et 465
Bonnet . . . . .	32, 401, 418, 423, 425 et 426	Burchka . . . . .	465
Borger . . . . .	289	Burgin . . . . .	528 et 612
Bossy . . . . .	513, 519, 520, 537 et 539	Busch . . . . .	368, 379, 523, 539, 585 et 609

## C

Cahn . . . . .	312 et 319	Cherpin . . . . .	33, 665 et 668
Calvert (Crace) . . . . .	705	Chojnacki . . . . .	314
Caro 33, 34, 35, 36, 85, 87, 127, 139, 153, 293 310, 317, 319, 321, 312, 319, 369, 387, 389 419, 420, 423, 425, 461, 490, 503, 587, 597 611, 613, 616, 730.		Chuart . . . . .	311 et 319
Cartier . . . . .	457, 463, 734 et 736	Ciamician . . . . .	651
Casanovas . . . . .	205	Claisen . . . . .	615, 618, 619 et 631
Cassella et C <sup>ie</sup> 35, 113, 114, 117, 120, 121 143, 146, 157, 159, 169, 171, 173, 179, 185 186, 193, 206, 207, 213, 217, 219, 221, 223 225, 227, 233, 235, 237, 239, 241, 243, 289 371, 383, 389, 393, 498, 503, 507, 520, 537 551, 579, 599, 695, 737.		Claus . . . . .	116, 117, 311 et 542
Casthelaz . . . . .	32, 385 et 463	Clavel . . . . .	34, 401, 571 et 581
Cazeneuve 2, 9, 39, 73, 330, 375, 520, 540, 728 732.		Clermont . . . . .	419
Cérésote . . . . .	417 et 437	Clève . . . . .	111, 112 et 115
Chapoteaut . . . . .	683	Clayton Anilin et C <sup>ie</sup> . . . . .	466, 695 et 697
Chappat . . . . .	33, 368 et 385	Collin . . . . .	292, 312, 317, 319 et 401
Charvolin . . . . .	87	C <sup>ie</sup> parisienne des matières colorantes . . . . .	581
		Conrad . . . . .	114
		Coquillon . . . . .	707
		Cordillot . . . . .	33
		Cornélius . . . . .	275
		Coupiet . . . . .	32, 34, 385, 400, 588, 597 et 601
		Crafts . . . . .	431
		Croissant . . . . .	714 et 719
		Crum . . . . .	636

## D

Dahl et C <sup>ie</sup> 112, 113, 116, 119, 141, 151, 199 257, 258, 401, 588, 590, 593, 599, 604, 605 688, 695, 697, 699, 737, 754.		Dechend . . . . .	597
Dale . . . . .	422, 423, 587 et 597	Dehnst . . . . .	311 et 437
Darmstædter . . . . .	43	Delvaux . . . . .	535
		Depierre . . . . .	2 et 89
		Depouilly . . . . .	597

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

815

	Pages		Pages
Diehl . . . . .	256, 257, 313 et 314	Dumas . . . . .	638 et 726
Dietz . . . . .	523, 539 et 540	Dupré . . . . .	555 et 579
Døbner . . . . .	35, 369, 379 et 429	Durand . . . . .	368
Dollfus . . . . .	715 et 719	Durand et Huguenin, 141, 204, 209, 255, 259	
Dower . . . . .	427, 555 et 577	463, 487, 514, 515, 517, 520, 521, 531, 533	
Drewsen . . . . .	616, 630 et 631	535, 537, 539, 577, 583, 593, 601, 640, 736	
Duisberg. . . . .	113, 114, 116, 135 et 720	749.	

E

Eberhardt . . . . .	339	Engler . . . . .	615 et 632
Ehrardt . . . . .	341 et 350	Erbaut . . . . .	308
Eger . . . . .	85	Erdmann 111, 112, 113, 115, 186, 614, 618	
Ehrlich . . . . .	501	636, 637, 638.	
Ehrmann . . . . .	451, 303 et 603	Ernst. . . . .	469
Eichengrün. . . . .	649, 650, 653, 655 et 637	Ewer . . . . .	113, 186 et 256
Emmerling . . . . .	31, 614, 615, 626, 632 et 646		

F

Farb. Chemie (Mannheim) . . . . .	141, 159 et 167	Flüram . . . . .	633
Feer . . . . .	270, 343 et 349	Forrer . . . . .	646
Fischer (Emile) 35, 58, 114, 311, 313, 354, 355		Franc . . . . .	385
337, 368, 385, 387, 461, 751.		Frankiewicz. . . . .	615
Fischer (Otto) 35, 36, 354, 355, 357, 368, 369		Frésenius . . . . .	419 et 425
379, 439, 441, 444, 447, 451, 527, 528, 531		Friedel . . . . .	431
555, 563, 564, 565, 567, 571, 572, 581, 583		Friedlaender 1, 120, 194, 391, 437, 618, 637	
584, 585, 589, 590, 591, 592, 593, 597, 601		759, 760.	
604, 605, 608, 609, 611, 660, 661, 668, 677		Fritzsche. . . . .	705 et 733
681, 732, 736, 750, 755, 757, 758.		Frœlich . . . . .	733
Fischesser et C <sup>ie</sup> . . . . .	752	Frommel. . . . .	419
Fischli . . . . .	307	Fuchs. . . . .	287
Fitz . . . . .	279 et 287	Fühner . . . . .	611
Flateau . . . . .	722 et 723	Fulda. . . . .	411

G

Gahn. . . . .	403 et 660	Geigy et C <sup>ie</sup> 83, 91, 104, 149, 200, 253, 258	
Gans et C <sup>ie</sup> . . . . .	114	343, 349, 374, 391, 399, 420, 425, 505, 514	
Gaüsser. . . . .	715 et 719	533, 583, 697, 699, 737, 742, 743, 749.	
Gattermann. 63, 648, 664, 687, 689, 690, 695		Georgiewics . . . . .	374 et 746
Geiger . . . . .	34, 555, 579, 587, 597, et 604	Gérard . . . . .	292

	Pages		Pages			
Gerber et C <sup>ie</sup> . . . . .	32, 345 et	359	Grandmougin . . . . .	175 et	179	
Gerhardt . . . . .		292	Green. . . . .	37, 113, 116, 688, 689, 695 et	697	
Gessert . . . . .		294 et	Gréville . . . . .		667	
Giesel . . . . .		311	Griess 62, 85, 87, 116, 127, 129, 135, 183, 211		293, 587.	
Gilliard . . . . .	457, 465, 734 et	736	Grimaux. . . . .	387, 401, 421, 426 et	453	
Girard 2, 32, 33, 34, 368, 372, 385, 395, 397		400, 401, 466, 587, 604, 675, 683, 731.	Grossler. . . . .		85	
Glütz. . . . .		43	Grosrenaud. . . . .		401	
Gnehm . . . . .	45 et	742	Growes . . . . .		287	
Göss. . . . .		131 et	Guareschi . . . . .		419	
Goldschmidt . . . . .	77, 101, 102 103, 278 et	287	Guignet . . . . .		33	
Goppelsröder . . . . .		707, 708 et	725	Guinon. 31, 32, 401, 418, 423, 425, 426, 695		465
Græbe, 8, 34, 43, 293, 294, 304, 310, 311, 314		317, 319, 321, 323, 325, 342, 344, 345, 349	419, 423, 425, 433, 649, 650, 653, 655, 656		657, 724.	
			Gurcke . . . . .		294	
			Gutzkow. . . . .		438	
			Guyot . . . . .			

## H

Haber . . . . .	758	Hermann. . . . .	.383 et	429	
Haller. . . . .	.359 et	438	Hesse. . . . .	.6, 650 et	689
Hantzsch. . . . .		732	Heumann. . . . .	.37, 616, 633, 634, 644 et	645
Harpe (Ch. de la) 115, 119, 521, 535 et		731	Higgins . . . . .		34
Hartley . . . . .		6	Hinsberg . . . . .		607
Hausdørfer. . . . .		397	Hirsch . . . . .	.207 et	485
Heller . . . . .		435	Hobs . . . . .		727
Henriques . . . . .	.284 et	287	Hofmann 31, 33, 34, 35, 61, 67, 85, 127, 206		289, 385, 387, 395, 397, 422, 426, 461, 535
Hepp 36, 58, 89, 439, 441, 444, 451, 503, 528		551, 553, 555, 564, 565, 567, 571, 581, 583	579, 581, 587, 597, 604, 664, 667, 681, 683		687, 722.
584, 585, 589, 590, 591, 592, 593, 597, 601		604, 605, 611, 732, 736, 750, 755, 757, 758	Hofmeyer . . . . .		433
Herber . . . . .		648	Homolka. . . . .		275

## I

Ilnski . . . . .	281, 282 et	287	Istrati . . . . .		728
------------------	-------------	-----	-------------------	--	-----

## J

Jacobson 339, 662, 667, 668, 687, 695, 721, 735		Jay . . . . .		695	
Jacquemin . . . . .	10 et	317	Jedlicka . . . . .		683
Jænke . . . . .		76	Jellinck . . . . .	.313 et	321
Jaffé . . . . .		315	Jonas . . . . .		527
Janowski . . . . .		207	Juilliard. . . . .		636
Jaubert 479, 535, 538, 539, 560, 561, 564, 565		567, 569, 584, 588, 757.	Julius . . . . .	1, 89, 581 et	721

## K

	Pages		Pages
Kalle et C <sup>ie</sup>	112, 280, 389, 581, 583, 584, 601 605, 631, 736, 737.	Knopp . . . . .	.614 et .617
Kane . . . . .	726	Knorr . . . . .	282
Kassner . . . . .	730	Koch . . . . .	.36 et 151
Kauffmann . . . . .	419	Kœchlin (H.)	35, 306, 308, 474, 483, 487, 514 531.
Kayser . . . . .	33 et 708	Kœhler . . . . .	.281 et 287
Kehrmann	513, 526, 528, 544, 545, 548, 551 552, 555, 563, 572, 589, 611, 612, 755, 757 758.	Kœnig . . . . .	.419
Keisser . . . . .	33 et 395	Kørner . . . . .	385, 387, 607, 677 et 681
Kékulé . . . . .	85 et 615	Kohn . . . . .	.98
Keller (Gerber) . . . . .	.32 et 385	Kolbe . . . . .	.32, 98, 448 et 425
Kendall . . . . .	283	Komarewski . . . . .	.655
Kern	36, 340, 342, 349, 369, 387, 514, 515, 520 531, 539.	Kopp . . . . .	.33, 45, 317 et 706
Kielmayer . . . . .	706	Kortright . . . . .	.60
Kinzberger et C <sup>ie</sup> . . . . .	131, 201 et 710	Kostanecki (de),	37, 103, 145, 278, 281, 283 284, 287, 295, 310, 314, 648, 649, 650, 655 656, 657, 660, 721.
Kintensky . . . . .	438	Krœmer . . . . .	.523
Klobulowski . . . . .	304	Krohn . . . . .	.179
Knecht . . . . .	40	Krügner . . . . .	.737
Knoevenagel . . . . .	60	Kruss . . . . .	.6

## L

Ladenbourg . . . . .	58	Levinstein . . . . .	.131, 133, 401 et 737
Laire (de)	32, 33, 372, 335, 337, 400, 401, 587 604, 675, 683.	Liebermann, 8, 34, 37, 69, 100, 127, 293, 301 310, 311, 314, 317, 319, 321, 419, 426, 638 722, 723, 726, 729, 758.	
Lalande (de) . . . . .	.294, 303, 312 et 319	Léonhardt et C <sup>ie</sup> ,	53, 54, 199, 208, 251, 253 257, 258, 259, 287, 345, 349, 350, 517, 531 593, 599, 676, 679, 732, 741.
Lampach . . . . .	739	Lightfoot . . . . .	.33 et 706
Landshoff . . . . .	.114 et 119	Lifschütz . . . . .	.312
Laurent	31, 32, 43, 112, 292, 385, 514, 614, 618	Lincke . . . . .	.77
Lauterbach . . . . .	45	Løwe . . . . .	.426 et 644
Lauth	6, 32, 33, 78, 368, 385, 387, 395, 400 401, 490, 492, 497, 508, 515, 518, 549, 597 664, 665, 668, 706, 711.	Lucius . . . . .	.665 et 668
Lazarus . . . . .	637	Lumière (Aug. et Louis) . . . . .	.270 et 670
Lefèvre . . . . .	395, 421 et 519	Lunge . . . . .	.59
Lehne . . . . .	4, 89 et 706	Luthringer . . . . .	.375 et 401
Leipziger Anilin Fabrik . . . . .	.199 et 741	Luynes . . . . .	.33
Lepetit . . . . .	.616, 634, 715 et 719		
Lépine . . . . .	.39, et 73		

## M

	Pages		Pages			
Maeckler . . . . .	523, 539 et	540	Mène . . . . .	85, 555 et	577	
Magaz . . . . .		614	Mensching . . . . .	137, 159, 165 et	736	
Majert . . . . .		492	Mertens . . . . .		45	
Mannheim . . . . .		141	Merz . . . . .	209, 542, 664 et	688	
Markownikow . . . . .		725	Messinger . . . . .	526, 565 et	572	
Marnas . . . . .	32, 401, 418, 423, 425, et	426	Meyer (H.) . . . . .		740, 750, et	751
Martius . . . . .	33, 43, 85, 87, 293, et	587	Meyer (R.) . . . . .	273, 434, 436, 676, 750 et	751	
Marx . . . . .		722	Meyer (V.) . . . . .	58, 119, 340 et	433	
Maule . . . . .		85	Milher . . . . .	665 et	668	
Mayer (C.) . . . . .	251, 515, 520 et	533	Miller . . . . .	163 et	724	
Medlock . . . . .		32	Miolati . . . . .		339 et	746
Meimberg . . . . .		734 et	Mittentzwei . . . . .		43	
Meister, Lucius et Brüning, 115, 116, 117, 118			Mœhlau, 1, 58, 194, 207, 474, 481, 487, 515			
120, 125, 129, 131, 133, 135, 137, 139, 143			522, 537.			
151, 159, 161, 169, 293, 311, 325, 383, 385			Mœhler . . . . .	514, 515, 520 et	533	
395, 400, 401, 429, 448, 449, 453, 457, 459			Monnet, 368, 387, 395, 442, 457, 463, 465, 734			
466, 490, 494, 498, 503, 505, 599, 645, 653			736.			
675, 676, 683, 733, 736, 739, 744, 745, 749			Morgan . . . . .		102	
752.			Mulhæuser, 127, 131, 133, 368, 385, 461, 503			
Meldola, 102, 149, 157, 474, 514, 515, 537, 540			508.			
749.			Müller . . . . .	359, 546. et	699	

## N

Nadler . . . . .	664	523, 525, 531, 537, 539, 540, 545, 546, 555			
Nathanson . . . . .	31	557, 560, 561, 563, 564, 569, 574, 577, 579			
Nencki, 419, 421, 426, 615, 625, 653, 655, 657		584, 707, 708, 709, 753.			
Nessler . . . . .	657	Noha. . . . .	301, 311, 314 et	315	
Nicholson . . . . .	32, 85, 374, 397, 399 et	681	Noelting, 1, 35, 36, 62, 76, 98, 175, 179, 195		
Nietzki, 1, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 35, 36			197, 200, 304, 363, 365, 368, 385, 463, 465		
71, 110, 125, 149, 161, 163, 184, 206, 340			531, 537, 660, 706.		
357, 418, 439, 440, 441, 451, 461, 473, 474			Nœtzel et C <sup>ie</sup> . . . . .	605 et	741
478, 479, 485, 487, 498, 508, 515, 519, 520					

## O

Oehler et C <sup>ie</sup> , 89, 147, 211, 219, 223, 235, 237		Orndorff. . . . .	60
257, 258, 259, 274, 503, 604, 676, 681, 736		Ostermaier . . . . .	61
741.		Otto . . . . .	515, 531, 537, 560, 574, 577, 584, 755
Oppelt . . . . .	676		

## P

	Pages		Pages
Pabst . . . . .	2	Pick . . . . .	115, 186 et 256
Paraf . . . . .	34	Plath . . . . .	435
Pechmann . . . . .	720	Flochl . . . . .	665 et 668
Perger . . . . .	319	Poirrier, 33, 35, 91, 185, 209, 219, 251, 368 373, 385, 395, 400, 584.	
Perkin, 31, 34, 293, 294, 303, 310, 311, 312 313, 317, 321, 535, 579, 587, 597, 650, 705	425	Pollak . . . . .	102
Perso . . . . .32, 33, 34, 317, 418 et	727	Polonousky . . . . .	197
Péters . . . . .581, 726 et	294	Prepenbrinck . . . . .	735
Petersen . . . . .	695	Prizbram et C <sup>ie</sup> . . . . .	314 et 319
Pfützing . . . . .114, 116, 687, 689, 690 et	735	Prochoroff . . . . .	725
Pherson . . . . .	325	Prudhomme, 35, 36, 294, 301, 305, 308, 319 323, 360, 364, 371, 387, 418, 444.	
Phillips . . . . .	695		
Picard . . . . .			

## R

Rabot . . . . .	305 et 360	Rosenack . . . . .	542
Rehe . . . . .	315	Rosenheck . . . . .	695
Reichenbach . . . . .	421, 426 et 722	Rosenstiehl, 10, 16, 19, 34, 36, 149, 200, 209 249, 251, 294, 303, 308, 310, 311, 313, 517 319, 340, 341, 344, 349, 358, 360, 361, 362 363, 383, 393, 400, 418, 440, 707, 746.	
Reimer . . . . .	419, 662, 667 et 668	Rossel . . . . .	103
Renard frères . . . . .	32 et 385	Roth . . . . .	503
Renard, Villet et Bunand . . . . .	463 et 465	Roussin, 34, 35, 87, 89, 91, 127, 139, 293, 296, 317.	
Reverdin 111, 115, 119, 368, 387, 395, 466, 531 537, 731.	429	Rudolph . . . . .	660, 668 et 681
Rey . . . . .	339	Runge . . . . .	31 et 705
Richter (von) . . . . .	743	Ruth . . . . .	759
Ris . . . . .	531, 697 et 743		
Robert . . . . .	727		
Robiquet . . . . .	292, 312, 315, 317 et 319		
Rœmer, 302, 310, 311, 312, 313, 319, 321, 744			

## S

Saget . . . . .	307	Schaposchnikoff . . . . .	758
Salvetat . . . . .	33	Schering . . . . .	421 et 426
Sandmeyer . . . . .	62, 63, 346, 747, 748, et 749	Scheurer-Kestner . . . . .	307
Sandoz . . . . .	514, 531 et 539	Schiendl . . . . .	34, 571 et 581
Sarraw . . . . .	514 et 537	Schiff . . . . .	664
Schall . . . . .	111 et 112	Schlumberger . . . . .	31 et 597

Pages	Pages
Schmidt. . . . . 426 et 725	Sieber . . . . . 653
Schmitt, 32, 43, 111, 112, 117, 278, 287, 418 419, 425, 683, 723.	Silber. . . . . 651
Schœffer. . . . . 111, 251 et 401	Simon . . . . . 310
Schœller. . . . . 311	Sisley, 15, 146, 300, 304, 312, 421, 516, 724
Schœllkopf (The), 45, 112, 115, 131, 137, 159 165.	S <sup>te</sup> anon. mat. color. St-Denis, 91, 133, 149 171, 200, 283, 284, 289, 372, 373, 453, 466 531, 603, 714, 717, 719, 736.
Schoopp. . . . . 385	S <sup>te</sup> pour l'industrie chim. Bâle, 146, 147, 208 211, 223, 229, 245, 258, 383, 400, 459, 518 533, 540, 683.
Schorlemmer . . . . . 422 et 423	Société « la Fuchsine » . . . . . 401
Schraub. . . . . 155, 597 et 733	Société Thann et Mulhouse . . . . . 733
Schroter. . . . . 439, 441, 451 et 461	Sommaruga. . . . . 614
Schultz, 1, 89, 112, 115, 184, 187, 199, 207 256, 381, 695, 701.	Spalteholz . . . . . 664, 667 et 668
Schunck, 292, 310, 311, 312, 313, 319, 321, 614, 624, 616.	Specht . . . . . 308
Schütze . . . . . 6	Spiegel . . . . . 101 et 143
Schützenberger . . . . . 2, 293, 311 et 313	Stenhouse . . . . . 287 et 311
Schwartz. . . . . 421, 426 et 638	Storck . . . . . 342
Schwartzner . . . . . 419	Strauss . . . . . 287
Schweitzer . . . . . 551 et 579	Strecker . . . . . 292 et 293
Seltzer . . . . . 278	Streng . . . . . 381
Senhofer. . . . . 311 et 314	Stricker . . . . . 195
Seuberlich . . . . . 294, 301, 312 et 319	Strobel . . . . . 294, 310 et 317
Seyewetz . . . . . 270, 670 et 727	Suida . . . . . 615 et 617
Shadweld . . . . . 615, 618 et 619	

## T

Tafel . . . . . 277	Tiemann . . . . . 419, 617 et 625
Tambor . . . . . 656	Tikhvinski . . . . . 535 et 563
Tauber . . . . . 111 et 247	Tortelli . . . . . 359
Therniac. . . . . 751	Traube . . . . . 667 et 727
Thomas . . . . . 555, 577, 597 et 601	Trautmann . . . . . 660
Thomson. . . . . 727 et 728	Troschke. . . . . 313

## U

Uhlmann. . . . . 206, 515 et 537	Usèbe. . . . . 665 et 668
Ulrich. . . . . 401, 490, 503 et 505	

## V

Verein. Chem. Fabrik. . . . . 196 et 256	Vignon (Léo), 12, 13, 15, 156, 159, 553, 569, 577
Verguin . . . . . 31 et 385	Villon . . . . . 2
Vidal . . . . . 714 et 717	Vinant (de). . . . . 640

## W

	Pages		Pages
Wallach. . . . .	184	Willgerodt . . . . .	311
Walter . . . . . 53, 370, 387, 699	737	Williams. . . . . 127, 577, 663, 664, 667 et 668	
Wanklyn . . . . . 33 et	425	Wilm. . . . . 33, 34, 466, 565, 579 et	597
Weidel . . . . .	662	Wissinger . . . . .	206
Weil (Hugo) . . . . . 344, 360, 374 et	747	Witt, 6, 8, 13, 24, 25, 35, 76, 85, 87, 89, 111	
Weinberg . . . . . 116 et	496	114, 116, 119, 127, 129, 141, 146, 158, 159	
Weith . . . . .	688	197, 215, 474, 479, 480, 483, 487, 515, 520	
Weitz . . . . .	209	537, 540, 544, 545, 547, 548, 551, 555, 562	
Wensen. . . . .	321	577, 579, 581, 588, 591, 597, 601, 604, 609	
Weselsky . . . . . 523, 525, 539 et	540	611, 736.	
Wetter . . . . .	339	Witz . . . . .	706
Weyl (Th.). . . . .	73	Wleügel . . . . .	637
Wichelhaus. . . . . 43, 198, 597, 645 et	731	Wolf. . . . .	292
Wichmann . . . . .	664	Wülz. . . . .	585
Wild . . . . .	62	Würtz. . . . .	2 et 555

## Z

Ziebell . . . . .	145	Zinin. . . . .	206
Zimmer . . . . . 256 et	237	Zinke. . . . . 69, 101 et	274
Zimmermann . . . . .	116	Zulkowsky . . . . . 425, 726, et	727