

TRAITÉ
DES MATIÈRES COLORANTES
ORGANIQUES ARTIFICIELLES

CET OUVRAGE EST ACCOMPAGNÉ DE
31 FIGURES INÉDITES
ET DE
261 ÉCHANTILLONS TEINTS OU IMPRIMÉS
sur soie, laine, coton, papier et cuir
FABRIQUÉS SPÉCIALEMENT POUR CETTE ÉDITION
SOUS LA DIRECTION DE L'AUTEUR

Droits de traduction et de reproduction réservés.

TRAITÉ
DES
MATIÈRES COLORANTES

ORGANIQUES ARTIFICIELLES
DE LEUR PRÉPARATION INDUSTRIELLE
ET DE LEURS APPLICATIONS

PAR

LÉON LEFÈVRE

INGÉNIEUR (E. I. R.)
PRÉPARATEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PRÉFACE DE

ÉDOUARD GRIMAUX

Membre de l'Institut (Académie des sciences)

TOME SECOND

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.
120, Boulevard Saint-Germain

1896

TRAITÉ

DES MATIÈRES COLORANTES

ORGANIQUES ARTIFICIELLES

II

Les couleurs que nous avons étudiées jusqu'ici ne pouvaient être rattachées à un carbure fondamental, et nous les avons classées en tenant compte, dans la limite du possible, de leurs groupes chromophoriques qui renfermaient tous de l'azote. Les colorants qui vont suivre peuvent, pour la plupart, être considérés comme dérivant d'un carbure et, dès lors, leur classification sera facile.

Les principaux groupes de ces couleurs sont :

- XIII. — Couleurs dérivées du naphthalène.
- XIV. — — des bases quinoléiques.
- XV. — — du diphénylméthane et homologues.
- XVI. — — du triphénylméthane et homologues.
- XVII. — — de l'anthracène et homologues.

Les couleurs qui viennent après celles d'anthracène sont les *o*-quinone-oximes qui ne dérivent pas d'un carbure unique, mais ont de commun, avec les précédentes, leur caractère quinonique et la position *ortho* des groupes OH qu'elles renferment :

- XVIII. — Quinone-oximes (isonitrosophénols).

Puis viendront le chapitre des indigos et un dernier groupe qui

réunira les couleurs diverses n'appartenant à aucune série ou de constitution inconnue :

XIX. — Groupes des indigos.

XX. — Couleurs artificielles diverses.

Ces grandes divisions comporteront un assez grand nombre de subdivisions que nous indiquerons en tête des chapitres.

CHAPITRE XIII

COULEURS DÉRIVÉES DU NAPHTALÈNE

Il ne s'agit, ici, que des colorants préparés directement avec les dérivés du naphthalène, en dehors des nitro-naphtylamines et des nitro-naphtols, décrits aux couleurs nitrées.

Au point de vue historique, nous rappellerons les essais tentés, au début des matières colorantes artificielles, pour tirer parti des réactions colorées que l'on produisit avec les dérivés du naphthalène.

Sous le nom de *naphtaméïnes, violets* ou *écarlates de naphtylamine*, on désigna des couleurs violet rouge obtenues par l'action, sur la naphtylamine ou ses sels, d'un grand nombre de corps comme le perchlorure de fer (Piria, *A. ch.* (3), 31, 217), le chlorure stanneux (Roussin, *C. R.* 1861, 52, 798), le nitrate ou les oxydes de mercure (Scheurer-Kestner et Richard, *B. M.* juil. 1861; du Wildes, *Rép. chim. ap.*, 1861, 172), etc.

D'autres couleurs furent obtenues dans la réduction du dinitro-naphthalène; par exemple, avec H^2S et l'alcool ammoniacal bouillant, on eut la *ninaphtylamine* (Wood et Hofmann, *Rép. chim. ap.*, 1859, 515; Perkin, *Chem. N.*, 1861, 352). Carey Lea (*Am. Journ.*, 1861, 213) opérait avec le sulfite d'ammoniaque; Troost, avec les sulfures (*Bul.*, 1861, 74), etc. (Comparer Kopp, *M. S.* 1861, 561, 606, 637).

Toutes ces couleurs n'avaient ni éclat ni solidité; elles ne furent jamais très employées.

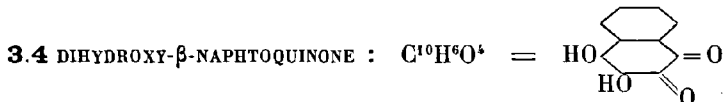
La même année 1861, Roussin fit une découverte qui eut un certain retentissement. En réduisant un dinitronaphtalène, il obtint une couleur teignant sur mordant et, trompé par certaines propriétés voisines de celles de l'alizarine, il crut avoir réalisé la synthèse de cette dernière. Il fut bientôt détrompé et Kopp proposa d'appeler le nouveau corps *naphazarine*, pour rappeler et son origine et ses propriétés. Néanmoins les recherches continuèrent sur les dérivés analogues à la naphazarine; on étudia particulièrement un corps que l'on supposait pouvoir donner de l'alizarine: l'ac. chloroxynaphtalique.

Breveté, en 1865, par Casthelaz (B. F. 67592), il fut obtenu industriellement par les frères Depouilly, dans la préparation de l'ac. phtalique. Il n'eut pas d'emploi, malgré ses propriétés tinctoriales.

Des corps précédents, les seuls ayant aujourd'hui un intérêt industriel appartiennent au groupe de la naphazarine de Roussin.

Cette couleur est une dihydroxy- α -naphthoquinone. L' α et la β -naphthoquinone sont, en effet, des chromophores dont certains dérivés hydroxylés teignent les mordants, quand ils possèdent un OH en *ortho* par rapport au groupe quinonique. Peut-être les dérivés renfermant 2(OH) en *ortho*, dans l'autre noyau, teignent-ils aussi les mordants; on n'en connaît pas encore.

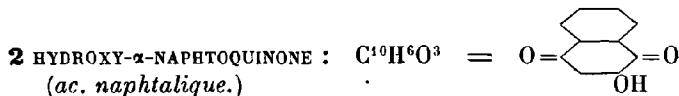
COULEURS DÉRIVÉES DE LA β -NAPHTOQUINONE



Isonaphazarine. — On agite 33 gr. $(ClO)^2Ca$ avec 135 gr. H^2O , laisse reposer une heure et ajoute à ce mélange 26 gr. CO^2K^2 dissous dans 40 gr. d'eau. On décante au bout de 2 h., ajoute 20 gr. BoO^3H^3 , en agitant jusqu'à dissolution, et laisse reposer 1 h. On filtre pour séparer le borate; au liquide filtré, on mêle 2^{gr},5 β -naphthoquinone en poudre très fine. Après 8 à 10 minutes, on ajoute HCl et fait bouillir; quand la liqueur devient rouge, on cesse de chauffer. Il se sépare, au bout de peu de temps, des lamelles orangées et des cristaux de BoO^3H^3 ; on filtre et reprend par l'eau bouillante pour dissoudre ce dernier; l'isonaphazarine presque insoluble reste en suspension.

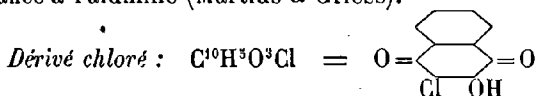
L'isonaphazarine fond à 276° C., elle se dissout dans l'acétone, le chloroforme, l'alcool; sa solution sulfurique est rouge cerise foncé et ses solutions alcalines bleues, tandis qu'elle se dissout en violet dans AzH^3 et les carbonates alcalins. Ses sels sont colorés et teignent les mordants métalliques en nuances fugaces à la lumière (23, 25).

COULEURS DÉRIVÉES DE L' α -NAPHTOQUINONE

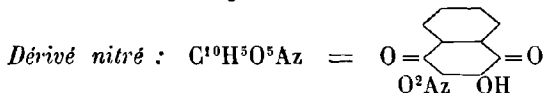


On l'obtient en chauffant, à 120-130° C., avec HCl ou SO^2H^2 dilué: 1° L'oxy-imino- β -naphthol (7); 2° le diimino- α -naphthol (8); 3° l' α - ou la β -naphthoquinonaniline (10) ou, à 180° C., le diamino- α -naphthol (15).

L'hydroxy- α -naphtoquinone est en aiguilles jaunes insolubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool et l'éther. Elles se subliment et fondent à 191° C. Ce corps fonctionne comme un acide assez énergique; ses sels, rouge sang, sont solubles dans l'eau avec la même couleur. Ils teignent en jaune la laine et la soie, mais ne se fixent pas sur le coton mordancé à l'alumine (Martius & Griess).

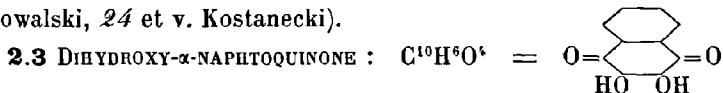


C'est l'ac. chloroxynaphtalique de Laurent (*A. ch.*, 74, 26). P. et E. Depouilly l'obtiennent en oxydant, par AzO^3H , le tétrachlorure de naphthalène chloré et traitant par KOH alcoolique la dichloronaphtoquinone formée. Les solutions de ses sels sont rouge sang et teignent la laine et la soie en rouge très sensible aux alcalis.

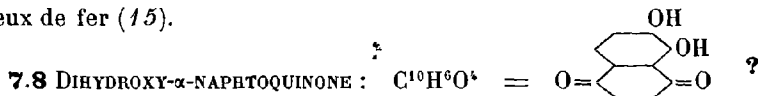


On traite par AzO^3H fumant l'hydroxy- α -naphtoquinone dissoute dans 10 p. SO^4H^2 . Le produit formé fond à 157° C.; par réduction ménagée, il fournit l'amino-hydroxy- α -naphtoquinone (15).

Le juglon ou *nucine*, qui se forme par oxydation du dihydrojuglon existant dans le brou de noix, est une 8 hydroxy- α -naphtoquinone (16, 17, 18, 19, 20, 21, 22). Ses sels sont colorés, mais ils ne teignent pas les mordants. Oxydé, le juglon donne une dihydroxynaphtoquinone qui teint les mordants (Mylius, 17, 19, 20; Kowalski, 24 et v. Kostanecki).



On chauffe, à 170-180° C., avec HCl dilué, le produit de réduction du dérivé nitré précédent. Le corps formé renferme 2(OH) et donne des solutions rouges dans l'alcool, l'ac. acétique, l'éther et le benzène. Ses sels teignent en violet les mordants d'alumine et en bleu foncé ceux de fer (15).



Naphtazarine. — Roussin (1), en chauffant, vers 200° C., un mélange de dinitronaphtalène et de SO^4H^2 , et y projetant du zinc en

grenaille, eut un corps qui teignait les mordants métalliques et qu'il crut être l'alizarine. Mais bientôt Persoz (*C. R.* 52, 1178) et Jacquemin (*C. R.* 52, 1180) démontrèrent la différence qui existe entre les deux matières colorantes, et Kopp (*M.S.* 1861, 638) proposa pour ce nouveau colorant le nom de *naphazarine* qui lui est resté.

La naphazarine de Roussin se dissout dans l'éther et dans l'alcool. Elle se sublime entre 215-240° C. en donnant des aiguilles rouge foncé se dissolvant en bleu pourpre dans les alcalis, d'où les acides les précipitent en flocons orangés. Avec les mordants d'alumine, on obtient des violets; avec les mordants de fer, des gris. Ces nuances se dégradent au savon bouillant et finissent même par disparaître.

La naphazarine donne une dioxime qui ne teint pas les mordants. Par réduction et acétylation elle fournit une tétracétyldihydroxy- α -naphtohydroquinone (9, 11, 26). Dans la réaction de Roussin, il se forme aussi une trihydroxynaphtoquinone (12). La naphazarine est restée sans emploi industriel jusqu'au jour où l'on a eu l'idée d'utiliser sa combinaison bisulfite.

Préparation. — Le dinitronaphtalène employé se prépare, d'après Roussin, en traitant 1 partie de naphthalène par 3-4 p. AzO^2H monohydraté; il faut éviter le dégagement de vapeurs nitreuses. Le tout se prend en masse que l'on filtre, lave et sèche. Le produit formé est un mélange de dérivés dinitrés peu soluble dans l'alcool, l'éther, fondant à 185° C. et dans lequel domine le 1.4 dinitronaphtalène.

On ajoute, peu à peu, 40 gr. de ce produit à un mélange de 400 p. SO^2H^2 et 40 p. SO^2H^2 fumant, chauffé à 200° C., puis on jette, par petites portions de 5 à 10 gr., du zinc en grenaille. L'opération doit être conduite avec beaucoup de prudence, la température étant maintenue entre 195-205° C. Quand une tête, bouillie avec de l'eau et filtrée, donne un liquide coloré se prenant en gelée par refroidissement, on arrête l'opération et verse le tout dans 5000 p. d'eau. On fait bouillir et filtre; la naphazarine se dépose par refroidissement (Roussin, *B. F.* 49692, et Liebermann, 9, 10, 11; voyez aussi Tichborne, *Chem. N.* 1861, 197).

On a également obtenu la naphazarine en attaquant le 1.5 dinitronaphtalène, par SO^2H^2 à 60° B., en présence d'agents réducteurs, comme les métaux, les amines aromatiques (*D. R. P.* 76922) ou en traitant l' α -nitronaphtalène par S^2O^3 (*B. F.* 224739).

Noir d'alizarine S. [B.]. — C'est la combinaison bisulfite de la naphazarine; elle s'obtient en traitant une pâte de naphazarine

à 10 % par 2-3 fois son poids de bisulfite de sodium à 30-40° B. Le mélange, bien remué, est laissé quelques jours à 50-70° C. On filtre, pour séparer la matière qui n'est pas attaquée, et le liquide, évaporé à sec ou précipité par NaCl, donne le noir que l'on vend à l'état sec ou en pâte (D. R. P. 41518). Il résiste aux acides, même à l'ébullition, mais les alcalis ou leurs carbonates le détruisent. Il se dissout dans l'eau en brun, avec une fluorescence bleu vert.

Surmordant de chrome, on a des nuances allant du gris au noir roux et d'une grande solidité. Il existe un grand nombre de marques : R, S, SW, qui teignent le coton, la soie, mais servent surtout à la teinture des draps de laine et des feutres. Elles s'allient très bien aux couleurs d'alizarine.

Aujourd'hui le noir d'alizarine bisulfité est remplacé par d'autres marques également solubles mais non bisulfitées.

Laine. — On emploie surtout la marque *WR* qui n'est pas bisulfitée et teint en un seul bain. Pour 100 k. de laine, l'eau étant corrigée,



N° 121. — Noir d'alizarine *WR* sur laine.

on ajoute la quantité voulue de colorant (25 à 50 % du noir en pâte) délayé dans 5 fois son poids d'eau et tamisé; on entre à 30° C. et monte à l'ébullition en une 1/2 heure et l'on s'y maintient 1 h. On ajoute de l'eau pour abaisser la température à 70° C., et introduit peu à peu 1,5 % de $\text{Cr}^2\text{K}^2\text{O}^7$. On monte de nouveau à 100° C. et, après 1 h., on rince avec soin. Ce noir, exposé un mois à l'air, ne change pas. (Échantillon n° 121.)

Coton. — On teint avec la marque *R* sur mordant de chrome alcalin (p. 437) en bain concentré (eau : 30 fois le poids du coton) additionné de 3 lit. ac. acétique par 1000 lit. d'eau et 25 % NaCl. On entre

à froid et monte, à l'ébullition en 1 h.; on y reste 2 h., rince et savonne. Un noir nourri exige 40 % de couleur en pâte; pour abattre son ton roux, on mêle au bain de teinture un peu de céruléine S en pâte. On peut, d'ailleurs, nuancer avec d'autres couleurs d'alizarine.

Pour l'impression, on prend la marque S; 250 gr. de ce noir en pâte, 50 c. c. ac. acétique à 6° B. et 50 c. c. acétate de chrome sont mélangés à 650 gr. d'épaississant. On vaporise, lave et savonne.

Soie. — On la mordance en la laissant 12 h. dans une solution de chlorure de chrome à 20° B., on lave à grande eau et passe à froid 1/4 d'heure en silicate à 1° B. On lave et teint dans un bain concentré renfermant 7 p. de noir en pâte SW ou SRW pour 100 p. d'eau. On monte à l'ébullition en 3/4 d'heure et on y reste 1 heure, puis tord, lave, savonne, etc. On peut nuancer avec une couleur d'alizarine.

BIBLIOGRAPHIE DES COULEURS DÉRIVÉES DES NAPHTOQUINONES

1. ROUSSIN.....	C. R.	1861	52	1034	15. DIEHL & MERZ..	11	1314
2. DUSART.....	—	—	—	1183	16. BERNTHSEN.....	17	1945
3. TROOST.....	Bl.	1861	74		17. MYLIUS.....		2411
4. DEPOULLY.....	—	1865	10		18. BERNTHSEN & SEMPER.....	18	203
5. PIRIA.....	A. ph.		78	62	19. MYLIUS.....		463
6. —.....			101	92	20. MYLIUS.....		2567
7. MARTIUS & GRIESS.....	A.	1865	134	375	21. BERNTHSEN & SEMPER.....	19	164
8. GRÄBE & LUDWIG		1870	154	321	22. BERNTHSEN & SEMPER.....	20	934
9. LIEBERMANN.....			162	328	23. BAMBERGER & KITSCHMELT....	25	133
10. LIEBERMANN & JACOBSON.....		1882	241	80	24. KOWALSKI.....		1658
11. LIEBERMANN.....	B.	1870	3	905	25. ZINCKE.....		3599
12. DE AGUIAR & BAYER.....		1871	4	251	26. SCHUNCK & MAR- CHLEWSKI.....	27	3462
13. PETERSEN.....				301			
14. DE AGUIAR & BAYER.				438			

BREVETS RELATIFS AUX COULEURS DÉRIVÉES DES NAPHTOQUINONES

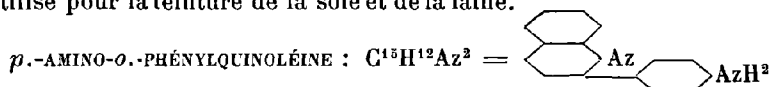
- B. F.**
 49692. — 16 mai 1861 (expiré). ROUSSIN.
 Préparation d'une couleur rouge.
 67592. — 1865 (expiré). J. CASTHELAZ.
 Préparation de l'ac. chloroxynaphtalique.
 224739. — 5 oct. 1892. FARBENFABRIKEN VORM F. BAYER & Co.
 Préparation de la naphthazarine. — M. S. 1893, 152, 278.
- D. R. P.**
 41518. — 3 avril 1887. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Préparation de combinaisons solubles de la naphthazarine et des sulfites,
 et teinture en tons noirs ou gris au moyen de cette combinaison ou de
 la naphthazarine. — M. S. 1887, 1227.
 71386. — Voir B. F. 224739.
 76922. — 10 oct. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Préparation de naphthazarine par le 1.8 dinitronaphtalène. — M. S. 1895, 22.
 79406. — 1^{er} fév. 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Préparation de naphthazarine avec le 1.8 dinitronaphtalène. — Ad. à 76922.

En général, les couleurs préparées avec les tétrahydroquinoléines ne diffèrent pas, comme nuances, de celles préparées avec les amines ordinaires. Celles correspondantes au triphénylméthane sont violettes et bleues. Avec le phénylchloroforme et la méthylhydroquinaldine $C^{10}H^{13}AzCH^3$, on a un vert analogue au vert malachite. La quinaldine seule ne réagit pas dans ces conditions (5, 15, 22, 23).

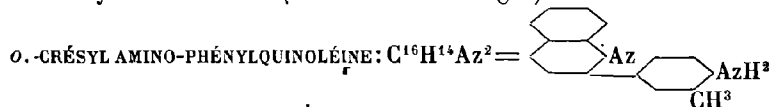
Avec l'ac. phtalique, les bases quinoléiques engendrent des matières jaunes appelées *phtalones* et dont certaines sont des matières colorantes; l'une d'elles a un intérêt industriel, c'est le *jaune de quinoléine*.

Outre ces couleurs, dont la constitution est plus ou moins bien établie, il en est d'autres sur la composition et la formule desquelles on est moins fixé; ce sont les bleus à l'aldéhyde, découverts par Lauth, et leurs dérivés soufrés verts. Enfin, d'autres colorants, encore moins connus comme constitution, se rattachent aussi aux bases quinoléiques: ce sont les cyanines.

De toutes les couleurs de quinoléine, la seule qui soit employée pour la coloration des fibres textiles est le *jaune de quinoléine* très utilisé pour la teinture de la soie et de la laine.

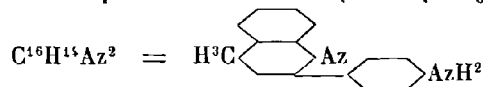


On oxyde, par un courant d'oxygène, un mélange de quinoléine et de chlorhydrate d'aniline (Weidel & Bamberger).



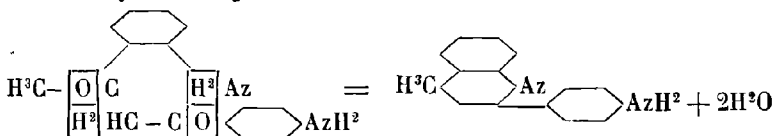
Pseudoflavaniline. — Cet isomère de la flavaniline se prépare en oxydant, à 180-190° C., par un courant d'oxygène, un mélange de quinoléine et de chlorhydrate d'*o.* toluidine (Weidel & Bamberger, *M.* 9, 99). Par l'ac. nitreux, il donne le *pseudoflavénol* $C^{16}H^{13}AzO$.

p.-AMINO-*o.*-PHÉNYL-*p.*-MÉTHYLQUINOLÉINE (*amino-phényl-lépidine*):



Flavaniline. — Cette matière colorante se forme dans un certain nombre de réactions: 1° en chauffant, à 250° C., de l'acétanilide, soit seul (18), soit avec $ZnCl^2$ (7), ou $ZnCl^2$ et $C^8H^5.AzH^3HCl$ (D. R. P. 19766); 2° en chauffant les dérivés acétylés des ac. aminobenzoïques

avec $ZnCl^2$ (D. R. P. 21682); 3° en chauffant, à 100° C., du chlorure d'acétyle et du sulfate d'aniline (8); 4° en chauffant, à 230° C., l'*o.*-amino-acétophénone avec $ZnCl^2$, il se forme de la flavaniline, mais la réaction n'est pas nette; elle le devient si on condense au bain-marie 1 mol. d'*ortho* et 1 mol. de *para* amino-acétophénone (19). Cette dernière synthèse a permis d'établir la constitution de la flavaniline :



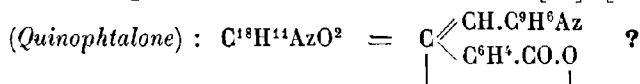
La formation à l'aide de l'acétanilide reste inexpiquée.

La flavaniline est une poudre cristalline rouge orangé, son chlorhydrate est soluble en jaune dans l'eau. La base cristallise dans le benzène en prismes fusibles à 97° C. Elle donne un dérivé diazoïque qui, décomposé par l'eau bouillante, se transforme en un phénol, le *flavénol*, dont les sels alcalins, jaune intense, se dissolvent dans l'eau également en jaune, et teignent les fibres textiles.

Sur coton mordancé au tannin, la flavaniline donne de belles nuances ne résistant pas à la lumière, ce qui, joint à son prix de revient élevé, empêche son emploi industriel. Par sulfonation, elle donne un dérivé sulfoné appelé **flavaniline S**. [M.] — il n'est pas non plus dans le commerce —, qui, sur bain acide, teint la laine en jaune vert, doué d'une fluorescence verte.

PHTALONES. — Jacobsen & Reimer (10) appellent ainsi les couleurs qu'ils ont obtenues par condensation de l'anhydride phtalique avec les quinoléines et les pyridines qui ont un groupe méthyle placé en *ortho* par rapport à l'azote.

Jaune de quinoléine soluble à l'alcool [A.]. [B.]. [By.].



On chauffe, 3 à 6 h., à 130° C., 1 mol. d'anhydride phtalique avec 2 mol. quinaldine et 1 mol. $ZnCl^2$. On reprend par l'eau et enlève l'excès de base par la vapeur d'eau. Le produit insoluble qui reste est purifié par cristallisation dans l'ac. acétique glacial (D. R. P. 23188).

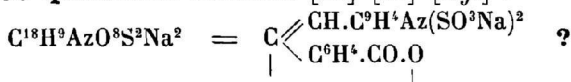
Jacobsen & Reimer avaient d'abord assigné au produit formé la formule $\text{C}^{17}\text{H}^9\text{AzO}^2$ (10) et le considéraient comme identique au

corps obtenu par Traub dans l'action de l'anhydride phtalique sur la quinoléine (9). Mais, dans un autre mémoire (12), ils lui attribuent la formule $C^{18}H^{14}AzO^2$. Ils constatèrent, de plus, que la quinoléine pure ne donne pas de couleur, mais qu'en prenant la quinaldine on a un rendement quantitatif en jaune.

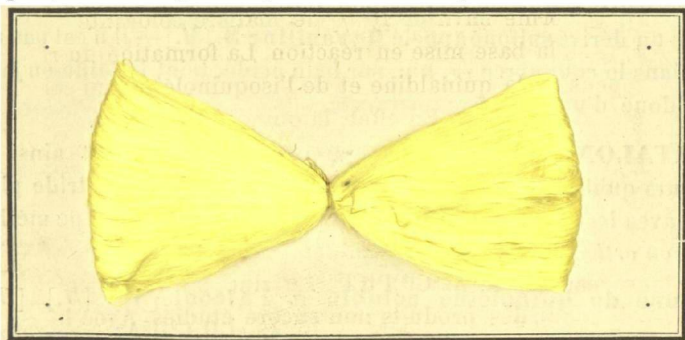
Le jaune de quinoléine est une poudre jaune insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble en jaune rouge dans SO^4H^2 et dans les acides, et en orangé dans les alcalis. Il sert, paraît-il, à la coloration des cires et à la préparation des vernis.

Traité 48 h., à $200^\circ C.$, par un excès d'alcool ammoniacal, la quinophtalone donne un dérivé basique $C^{18}H^{12}Az^2O$, appelé *quinonaphthaline*, insoluble dans les alcalis (D. R. P. 27785) et fournissant des sels solubles dans l'eau en jaune intense avec une fluorescence verte.

Jaune de quinoléine soluble. [A.] [B.] [By.] :

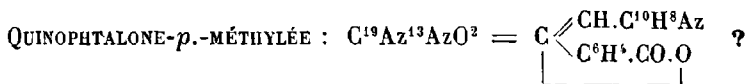


On l'obtient par sulfonation de la quinophtalone (D. R. P. 23188, 25144). Le produit commercial est le sel de sodium d'un ac. disulfonique ; c'est une poudre jaune soluble en jaune dans l'eau et dans

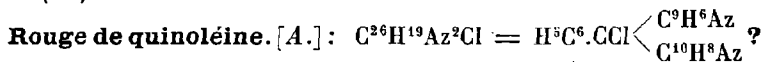


N° 122. — Jaune de quinoléine soluble.

l'alcool et en jaune rouge dans SO^4H^2 . Cette dernière solution devient jaune par dilution. Ses solutions aqueuses se décolorent par HCl et deviennent plus foncées par NaOH. Sur bain acide, il teint la laine et la soie en jaune très vert résistant bien au savonnage, au foulon, aux acides et particulièrement à la lumière. (Échantillon n° 122.) Il faut cinq semaines d'exposition à l'air pour que la teinte s'affaiblisse et se ternisse. Le jaune de quinoléine est très employé pour la teinture.

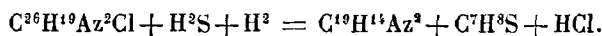


On chauffe, à 200° C., un mélange d'anhydride phtalique, de ZnCl² et de *p.* méthylquinaldine (action de l'aldéhyde sur la *p.* toluidine; la base fond à 50° C. et bout à 259-261° C.). La masse reprise par HCl laisse une poudre jaune que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient de longues aiguilles jaunes d'or, p. f. à 203° C. teignant la laine et la soie en jaune semblable au jaune de quinoléine (16).



On chauffe, au bain-marie, 100 p. de quinoléine du goudron de houille bouillant à 235-240° C., 25 p. ZnCl², et on ajoute, goutte à goutte, 40 p. phénylchloroforme, en agitant énergiquement. Le mélange s'échauffe fortement. La température ne doit pas dépasser 130-140° C. Après 3-4 h., on sature par CaO et enlève l'excès des bases par la vapeur d'eau. On filtre, acidifie par HCl et laisse refroidir. La couleur se dépose en petits cristaux renfermant du zinc très difficile à enlever, aussi est-il préférable de se dispenser de ZnCl², en opérant à 150° C. Il se forme environ 10 % de matière colorante et on retrouve 50 % de la base mise en réaction. La formation du rouge se fait aux dépens de la quinaldine et de l'isoquinoléine qui sont dans la quinoléine du goudron. En effet, la quinoléine seule ou mélangée de quinaldine ne donne que des traces de rouge, tandis qu'un mélange équimoléculaire de quinaldine et d'isoquinoléine a donné jusqu'à 12 % de son poids en couleur rouge (20, D. R. P. 40420).

Le rouge de quinoléine C²⁶H¹⁹Az²Cl donne un chloroplatinate insoluble dans l'eau (C²⁶H¹⁹Az²Cl²)PtCl⁴. Le zinc et HCl décolorent le rouge en donnant des produits non encore étudiés. Avec le sulfure d'ammonium, on a eu un corps C¹⁹H¹⁴Az² fondant à 231° C., et du benzylmercaptan :



A 220° C., avec HCl, le rouge se transforme en dérivés basiques et en aldéhyde benzoïque. Distillé avec de la poudre de zinc, il fournit des produits très complexes. Traité par les alcalis, il donne un précipité soluble dans l'eau. Les acides agissent de même. La base obtenue à l'aide de l'oxyde d'argent, est soluble en rouge dans l'eau.

Le rouge de quinoléine se dissout dans l'alcool en rouge, avec une fluorescence orangée. Il cristallise en beaux prismes. Le produit commercial est en petites aiguilles rouge-brun à éclat bronzé, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. Sa solution sulfurique est incolore ; elle devient rouge par dilution.

Cette couleur teint la laine et la soie en rose fluorescent ; la couleur disparaît à la lumière. Elle sert à rendre isochromatiques les plaques au gélatinobromure, grâce à sa sensibilité aux rayons jaunes, vert-jaune et orangés (12, 20. — D. R. P. 19306, 23967, 40420).

Les mélanges de bases qui suivent, traités par le phénylchloroforme et $ZnCl^2$, ne donnent pas de couleurs (20).

o.	crésylquinoléine	+	isoquinoléine	} Pas de couleur.
p.	—	+	—	
o.	—	+	quinaldine.	
p.	—	+	—	
	Diméthylquinaldine	+	isoquinoléine.	

Violet et bleu à l'aldéhyde. — Lauth (déc. 1860) a découvert ces corps en traitant une solution alcoolique de rosaniline par un acide minéral et une aldéhyde ; selon la durée de la réaction, on a des violets ou des bleus (*M. S.* 1861, 339).

On ne connaissait pas encore de couleurs dérivant de la fuchsine, la réaction de Lauth ouvrit une voie neuve en montrant que la rosaniline pouvait elle-même être la source de nouvelles matières colorantes de nuances tout à fait différentes. De plus, Lauth réalisait ainsi le premier un procédé de synthèse qui devait plus tard acquérir une si grande importance, en chimie organique, grâce aux travaux de Wurtz, de Skraup et de tant d'autres.

Le violet et le bleu à l'aldéhyde sont solubles dans l'eau et l'alcool. En teinture et en impression ils donnent des nuances pures mais très peu solides à la lumière. Le bleu à l'aldéhyde traité par l'hyposulfite de sodium donne un vert renfermant du soufre (vert Cherpin).

Gattermann & Wichmann (21) ont préparé un bleu d'aldéhyde en laissant digérer 24 h., à froid, 10 gr. rosaniline C^{19} , 20 gr. paraldéhyde, 25 gr. HCl et 16 gr. d'eau. Par distillation ce bleu fournit une triquinaldine $(C^{20}H^9Az.)^3$, et il aurait pour formule, d'après les auteurs :



En opérant avec la rosaniline, sans HCl, les auteurs ont eu un bleu

analogue au précédent, dont il ne diffère que par CH^2 . Distillé, il donne une odeur de quinoléine et de triquinaldine.

Ces bleus ne se transforment pas en vert par l'hyposulfite de sodium, mais il se forme, dans leur préparation un bleu qui est plus soluble dans l'eau salée et qui, lui, fournit un vert avec l'hyposulfite (21). D'après v. Miller & Plöchl (23), le bleu de Gattermann ne serait pas un dérivé quinaldique, mais une anhydrotrialdol *p.*-rosaniline.

Le bleu à l'aldéhyde est employé à la coloration de certaines préparations microscopiques.

La rosaniline traitée, à 50-60° C., par l'acroléine donne également un violet dit d'acroléine.

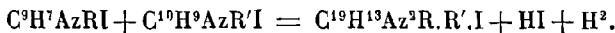
Vert au soufre, vert d'aniline, vert Usèbe. — Cherpin, chimiste chez Usèbe, manufacturier à Saint-Ouen, en cherchant à rendre solide à la lumière le bleu à l'aldéhyde de Lauth, fut amené, sur le conseil d'un photographe de ses amis, à le traiter par l'hyposulfite de soude. Il eut un vert dont Usèbe breveta la préparation (B. F. 56109, M. S. 1867, 349, 486; 1868, 365).

On préparait ce vert en dissolvant 150 gr. de sulfate de rosaniline dans 450 gr. de SO^2H^2 dilué (3 p. d'acide et 1 p. d'eau); on ajoutait, en remuant, 225 gr. d'aldéhyde. Quand le mélange, chauffé au bain-marie, devenait vert foncé, on versait dans 30 litres d'eau bouillante et on additionnait de 50 gr. d'hyposulfite de soude dissous dans le moins d'eau possible. Après une ébullition de quelques minutes, le vert se formait et restait en dissolution (M. S. 1864, 362, 435).

Lucius modifia ce procédé en remplaçant l'hyposulfite par H^2S ou SO^2 . D'après lui, le vert existe dans la solution de rosaniline traitée par l'aldéhyde [on a constaté depuis que le vert formé dans l'action de l'aldéhyde sur la rosaniline, en présence d'acide, a une constitution analogue au vert soufré, mais il ne renferme pas de S (22)]; l'hyposulfite n'agirait qu'en séparant ce vert des substances bleues et violettes qui l'accompagnent (ce qui est vrai, mais en même temps il y a fixation de S sur le vert (23)). (E. P. 200, 23 janv. 1864, et 301, 5 févr. 1864).

Lauth signala, le premier, la présence du soufre dans le vert d'Usèbe (Schutzenberger, *Traité des mat. col.*, Paris, 1867, chez Masson) et, en 1865, il prépara ce vert en traitant une solution acide de bleu d'aldéhyde par le foie de soufre (B. F. 69848). Hofmann attribua à ce corps

ils ont appelé cyanine le radical $C^{14}H^{13}Az^2$, obtenu en traitant par la potasse un mélange d'iodo-alcoylate de quinoléine et de lépidine :



Ils ont préparé une série de dérivés de la cyanine, en traitant, par la potasse, des mélanges d'iodométhylate ou éthylate de lépidine et de quinoléine, de toluquinoléine, etc.

Les solutions alcooliques des cyanines sont bleues par réflexion et violettes par transparence. Certaines de ces couleurs sont insolubles dans l'eau, d'autres s'y dissolvent un peu en bleu rouge. Ces solutions aqueuses sont décolorées par les acides, même par l'ac. carbonique. Si on ajoute juste assez d'acide pour obtenir la décoloration, la solution se recoloré à l'ébullition, ou par refroidissement à $-25^{\circ} C.$, pour se décolorer à nouveau par refroidissement ou par échauffement.

La constitution des cyanines est inconnue. La *cyanine* proprement dite, $C^{29}H^{36}Az^2I$ (iodure d'amyle sur un mélange de quinoléine et de lépidine, et action ultérieure de la potasse) est employée en photographie pour sensibiliser les plaques.

BIBLIOGRAPHIE DES COULEURS DÉRIVÉES DES BASES QUINOLÉIQUES

1. HOFMANN.	<i>C. R.</i> 1862	53	849	14. LADENBURG...	2062
2. HOOGEWERF & v. DORP.....	<i>R.</i>	2	28	15. DÖBNER & v. MILLER.....	2464
3. WILLIAMS.....	<i>Chem.N.</i> 1860	2	219	16. JACOBSEN & REIMER.....	2602
4. WILLIAMS.....	<i>Soc.</i> (2)	3	75	17. O. FISCHER & TAUBER.....	1884 17 2925
5. BAMBERGER...	<i>A.</i> 1890	257	1	18. NOELTING & WEINGÄRTNER	1885 18 1340
6. HOFMANN.....	<i>B.</i> 1870	3	761	19. O. FISCHER...	1886 19 1036
7. O. FISCHER & RUDOLPH.....		1882	45 1500	20. HOFMANN... ..	1887 20 4
8. BESTHORN & O. FISCHER...		1883	46 68	21. GATTERMANN & WICHMANN...	1889 22 227
9. TRAUB.....			297	22. v. MILLER & PLÖCHL.....	1891 24 1700
10. JACOBSEN & REIMER.....			513	23. V. MILLER & PLÖCHL.....	1715
11. TRAUB.....			878		
12. JACOBSEN & REIMER.....			1082		
13. SPALTERHOLZ...			1847		

BREVETS CONCERNANT LES COULEURS DÉRIVÉES DES BASES QUINOLÉIQUES

B. F.

56109. — 28 oct. 1862 (expiré).
Préparation du vert à l'aldéhyde.

USÈBE.

L. LEFÈVRE. — MAT. COLOR. — II.

54

69848. — 28 déc. 1865 (expiré). CH. LAUTH.
Préparation du vert à l'aldéhyde.
- 28 nov. 1866 (expiré). SCHLUMBERGER.
Préparation et emploi d'une couleur verte dérivée de la toluidine. — *M. S.* 1869, 209, 248.
- D. R. P.
19306. — 14 févr. 1882-juin 1886. D^r ÉMILE JACOBSEN.
Procédé de préparation de couleurs rouges et violettes avec le phénylchloroforme et les bases pyridiques ou quinoléiques. — *M. S.* 1882, 496.
19766. — 10 déc. 1881-avril 1885. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de matières colorantes, en chauffant des bases acétylées avec des agents déshydratants. — *F. I.*, 164.
21682. — 6 avril 1882-avril 1885. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de matières colorantes en chauffant des bases acétylées avec des agents déshydratants. — *M. S.* 1883, 152. — Add. à D. R. P. 19766.
23188. — 4 nov. 1882. D^r E. JACOBSEN, cédé à L'ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation d'une couleur jaune avec les bases pyridiques et quinoléiques. — *M. S.* 1883, 331.
23967. — 16 déc. 1882-juin 1886. D^r E. JACOBSEN.
Perfectionnement à la préparation des couleurs rouges des bases pyridiques et quinoléiques de la patente 19306. — *M. S.* 1883, 557. — Add. à D. R. P. 19306.
25144. — 18 avril 1883. D^r ÉMILE JACOBSEN, cédé à L'ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Nouveau procédé de préparation d'une couleur jaune avec les bases pyridiques et quinoléiques. — *M. S.* 1883, 916. — Add. à D. R. P. 23188.
27785. — 20 nov. 1883. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de matières colorantes jaunes, de propriétés basiques, par l'action de l'ammoniaque ou des amines organiques sur la quinophtalone, ses homologues et ses produits de substitution. — *M. S.* 1884, 337.
27948. — 3 juil. 1883-nov. 1886. H. BAUM.
Couleurs obtenues par la réaction des anhydrides d'ac. organiques sur les sels halogènes des monamines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1884, 345.
28323. — 10 nov. 1882-oct. 1884. D^r MAJERT.
Préparation de couleurs jaunes par la transformation des amidines aromatiques en dérivés de la quinoléine. — *F. I.*, 165.
40420. — 2 nov. 1886-mars 1888. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation d'une couleur rouge avec l'isoquinoléine. — *M. S.* 1887, 720.

CHAPITRE XV

COULEURS DÉRIVÉES DU DIPIHÉNYLMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES

Généralités. — L'intérêt du diphenylméthane est purement scientifique; mais ses dérivés *p.* diaminés ont acquis une importance industrielle, tant par les synthèses des couleurs du triphenylméthane qu'ils permettent de réaliser, que par les matières colorantes intéressantes qui en dérivent directement, comme les auramines.

La préparation de ces dérivés *p.* aminés, par réduction des produits *p.* nitrés du diphenylméthane, n'est pas utilisée industriellement; on a recours à des méthodes détournées, qui consistent à souder, par certains artifices, deux molécules d'amines aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires, sur un reste méthanique fourni par différents corps, comme l'oxychlorure de carbone, l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde formique, etc.

De même, la tétraméthyl-diaminodiphenylméthanone (tétraméthyl-diaminobenzophénone), qui peut s'obtenir par oxydation du dérivé correspondant du diphenylméthane, se prépare pratiquement par l'action de COCl_2 sur 2 mol. de diméthylaniline. Par hydrogénation, cette cétone conduit à l'hydrol, qui est une belle couleur bleue.

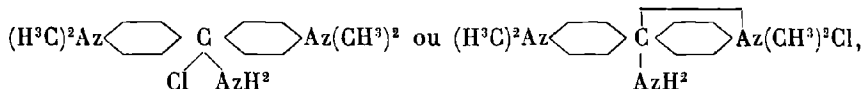
La tétraméthyl-diaminodiphenylméthanone, chauffée avec du sel ammoniac, en présence de ZnCl_2 , fournit l'auramine. Le bleu d'hydrol et l'auramine se rattachent directement au diphenylméthane.

Dans ces couleurs, quel est le chromogène? Il est difficile de préciser. Si l'on écrit l'auramine: $(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{AzH} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{Az}(\text{CH}^3)^2\text{HCl} \end{array}$,

on peut supposer que c'est la présence du groupe cétone-imine $\text{C}=\text{AzH}$. En admettant que la cétone soit elle-même un chromogène, ce serait un faible chromogène, car ses dérivés aminés, s'ils sont colorés un peu en jaune, ne sont pas des matières colorantes. Par contre, certains de ces dérivés hydroxylés ayant un OH en *ortho*

par rapport au carbone cétonique ou 2OH en *ortho*, teignent les mordants métalliques.

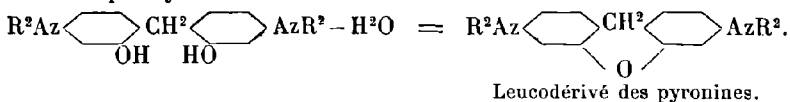
Si, au contraire, avec Rosenstiehl et Storck on écrit l'auramine :



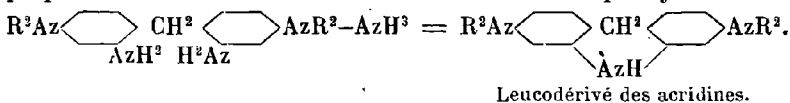
on ne voit pas nettement quel est le groupe chromophorique. Nous retrouverons cette difficulté dans beaucoup d'autres cas, par exemple dans le bleu d'hydrol. C'est une confirmation de l'insuffisance de la théorie de Wittl, que nous avons déjà constatée (p. 4).

A côté des couleurs précédentes, viennent s'en ranger d'autres qui dérivent de groupes rattachés au diphenylméthane.

Les *pyronines* dont le groupe : $R \left\langle \begin{array}{c} CH \\ O \end{array} \right\rangle R'$, a aussi reçu le nom de *xanthène* se préparent en enlevant H^2O aux dérivés *o.* dihydroxylés du diphenylméthane :

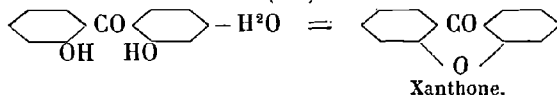


Les *acridines* dérivent du groupe hydro-acridique : $R \left\langle \begin{array}{c} CH^2 \\ AzH \end{array} \right\rangle R'$, préparé en enlevant AzH^3 aux dérivés *o.* diaminés du diphenylméthane :



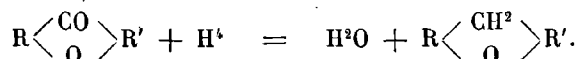
Une série parallèle à la précédente dérive de la diphenylméthanone (benzophénone). Celle-ci donne elle-même des dérivés colorants; ses dérivés *o.* hydroxylés teignent les mordants métalliques.

En enlevant H^2O aux dérivés *o.* hydroxylés de la cétone, on a un nouveau groupement, la *xanthone*, dont certains dérivés *o.* hydroxylés montent sur mordants (46) :

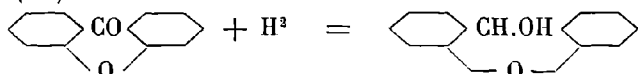


Inversement, la xanthone, à 180° C., par la KOH alcoolique s'hydrate en dihydroxycétone. D'autres hydroxyxanthones ne sont pas des colorants, mais ils le deviennent par leur combinaison avec certains corps: l'euxanthone combiné à l'ac. glycuronique forme le *jaune indien*.

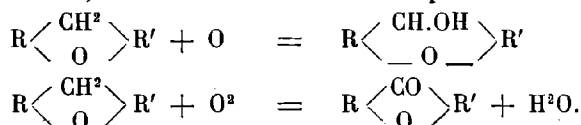
Distillées avec Zn, les xanthonnes se transforment en xanthènes (55):



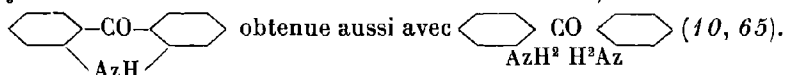
Par une réduction ménagée (Zn et NaOH), la xanthonne donne un hydrol (56) se transformant facilement en xanthonne :



Il peut se faire que les pyronines, oxydées, donnent d'abord un alcool puis une cétone, comme nous le verrons en parlant de ces corps :



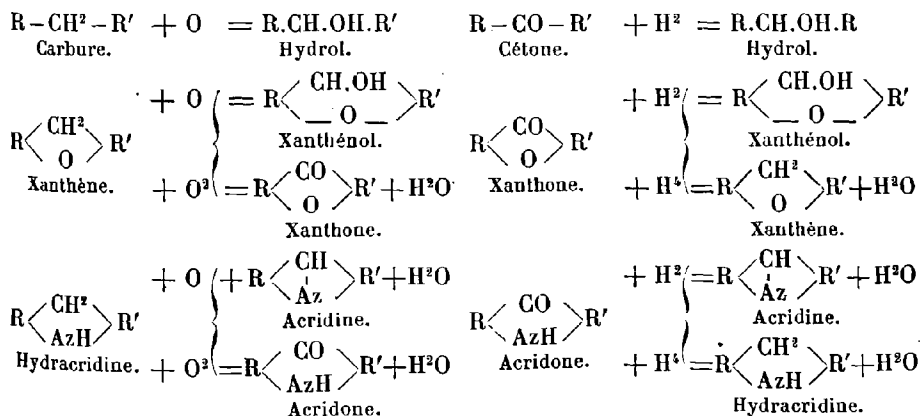
L'acridine, traitée par HCl, ou oxydée, donne un corps en aiguilles jaunes (p. f. 354° C. cor.), dont les solutions alcoolique ou acétique jaunes sont douées d'une fluorescence bleu intense; c'est l'acridone



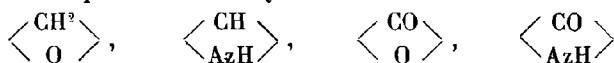
L'acridone chauffée au rouge avec du zinc se retransforme en acridine.

On connaît encore peu de dérivés aminés ou hydroxylés de ces corps, il est vraisemblable qu'un certain nombre sont des colorants; la 1.2 dihydroxy 3.4 naphthobenzacridone ne se comporte pas comme une couleur tirant sur mordant (63).

En résumé, les couleurs dérivées du diphenylméthane forment deux séries parallèles se rattachant aux noyaux suivants :



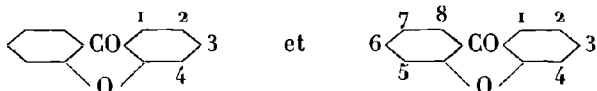
Tous ces corps sont excessivement fluorescents; on attribue cette propriété à la présence des noyaux en *ortho* :



On sait que la fluorescéine et ses dérivés si fluorescents renferment le groupe xanthone.

Nomenclature. — Nous désignerons par B_1 et B_2 les deux noyaux du diphénylméthane; le toluène, le xylène, etc., étant considérés comme du benzène substitué par CH^3 .

On a proposé pour les groupes xanthone et acridine différentes classifications. Graebe désigne les xanthonnes par :



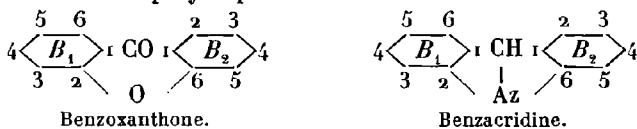
Ortho, méta, para, ana pour les dérivés monosubstitués.

Pour les dérivés disubstitués.

C'est déjà une complication.

Berthsen, pour l'acridine, appelle *mésodérivés* les produits substitués dans le groupe CH et *benzodérivés* les corps substitués dans les noyaux. Il numérote de la même façon que Graebe.

Il nous a semblé plus simple et plus facile à retenir, d'appliquer à ces corps une même nomenclature et nous nous servirons de celle que nous avons employée pour les azines. Nous aurons donc :



Benzoxanthone.

Benzacridine.

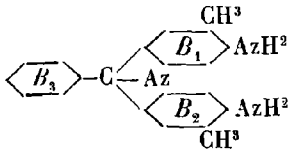
Dans les acridines substituées, les deux noyaux sont désignés par la première lettre de leur nom avec un indice indiquant leur place.

Ainsi, l'acridine : sera la méthylbenzacridine;

tandis que sera la benzacridine : B_2 4 mé-

thylé; la phosphine : sera la phényl-benzacridine:

B_1 3 amino, B_2 5 aminé; son homologue, la benzoflavine :



sera la phénylolu-acridine : B_1 3 mé-

thyle 4 aminé, B_2 5 méthyle 4 aminé.

Naturellement il y aura les benzonaphtacridines, les naphto-benzacridines, les naphtacridines, pour lesquelles on emploiera la même nomenclature.

Division du chapitre. — Elles sont au nombre de trois, savoir :

1^{re} partie : couleurs dérivées du diphénylméthane.

2^e — — — phénylnaphtylméthane,

3^e — — — dicrésylméthane.

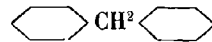
PREMIÈRE PARTIE

COULEURS DÉRIVÉES DU DIPHÉNYLMÉTHANE

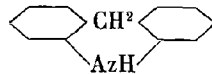
Elle forme six paragraphes :

§ 1^{er}. — Dérivés du diphénylméthane servant ou pouvant servir de matières premières ;

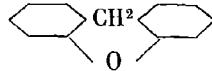
§ 2. — Couleurs dérivées directement du diphénylméthane, bleu d'hydrol, auramine :



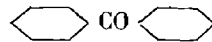
§ 3. — Acridines dérivées du noyau :



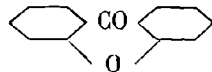
§ 4. — Pyronines dérivées du noyau :



§ 5. — Couleurs dérivées de la cétone :



§ 6. — Xanthones renfermant le noyau :



Pour les noms des corps qui servent de titres, nous nous conformerons, autant que possible, aux décisions du congrès de Genève et nous appellerons :

<i>Méthanal</i>	L'aldéhyde formique.
— <i>benzène</i>	— benzoïque.
<i>Diphénylméthanone</i>	La benzophénone.
<i>Diphénylméthanethione</i>	La thiobenzophénone.
<i>Diphénylméthanol</i>	Le benzhydrol.
<i>Diphénylméthanethiol</i> , etc....	Le thiobenzhydrol.

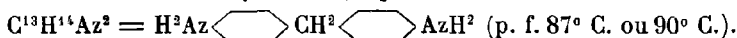
Dans le courant du texte nous emploierons indifféremment l'un ou l'autre de ces noms.

Les dérivés diaminotétraméthylés de ces derniers corps étant souvent mentionnés, nous les appellerons, parfois, pour abrégé, la cétone ou l'hydrol de Michler, du nom du chimiste qui les a découverts, ou même la cétone et l'hydrol tout court.

§ 1^{er}. — DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE SERVANT DE MATIÈRES PREMIÈRES

I. — Dérivés du carbure.

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINÉ :

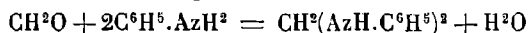


Par nitration directe du diphénylméthane, on a obtenu plusieurs dérivés dinitrés, dont l'un α donne, par réduction, un dérivé diaminé fusible à 85° C., et qui est en *para* (Doer 18).

On obtient un *p.* dinitro en chauffant, 24-36 h., à 40 - 50° C., 24 p. nitrobenzène, 75-125 p. SO^4H^2 et 9 p. méthanal à 34% (D. R. P. 67001).

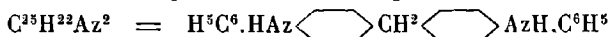
Outre les moyens de préparation que nous avons indiqués p. 358 (D. R. P. 55848), nous ajouterons l'action, à 100° C., du méthanal (50 p.) sur l'aniline (excès) et son chlorhydrate (90 p.) (D. R. P. 53937 et 55565; 32; B. 6, 220, 25, 2020; G. 44, 351, Bl. 43, 1895, 392).

En chauffant, à 100° C., 186 p. d'aniline, 30 à 50 p. KOH et 50 p. d'alcool, et introduisant lentement, en agitant, 77 p. d'une solution de méthanal à 39% , il se forme deux couches; la supérieure se concrète en cristaux fusibles à 64 - 65° C. Ces cristaux chauffés avec de l'alcool se transforment en feuillets blancs ou aiguilles fusibles à 139° C., constituées par le corps : $\langle \text{hexagon} \rangle AzH.CH^2.HAz \langle \text{hexagon} \rangle$ qui prend naissance d'après l'équation :



Cette base est soluble à froid dans l'éther et dans l'alcool en se décomposant légèrement. Elle distille à 209 - 210° C., et passe avec la vapeur d'eau. Chauffée avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, elle se transpose en diaminodiphénylméthane (59).

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 4 AMINOPHÉNYLÉ, B_2 4 AMINOPHÉNYLÉ :



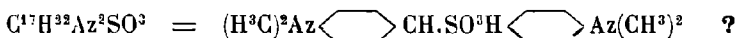
On chauffe, à 60° C., 100 p. diphénylamine, 200 lit. d'alcool, 22 p. 2 de méthanal à 40% et 5 p. HCl à 20% . La base est peu

soluble dans les solvants neutres, insoluble dans les acides dilués et soluble dans SO^3H^2 concentré (D. R. P. 58072).

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :
 $\text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{Az}^2 = (\text{H}^3\text{C})^2\text{Az} \langle \text{CH}^2 \rangle \text{Az}(\text{CH}^3)^2$ (p. f. 90-91° C).

On l'obtient par un grand nombre de procédés, décrits dans la littérature. Le procédé industriel consiste à faire agir le méthanal sur la diméthylaniline en solution acide.

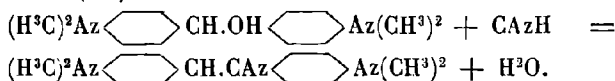
DIPHÉNYLMÉTHANE-*exosulfonique* : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



On chauffe, au réfrigérant ascendant, 20 p. tétraméthyl-diamino-méthanol avec 150 p. d'une solution à 30 % bisulfite de soude. Après dissolution complète, on sature par NaCl et laisse refroidir (58, D. R. P. 67434). Au lieu de bisulfite, on peut prendre l'ac. sulfureux libre (P. A. F. 6324).

DIPHÉNYLMÉTHANE-*exocyanure* : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ : $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{Az}^3 = (\text{H}^3\text{C})^2\text{Az} \langle \text{CH} \cdot \text{CAz} \rangle \text{Az}(\text{CH}^3)^2$

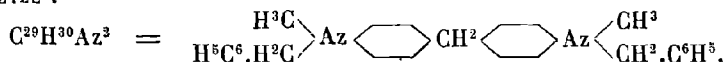
On ajoute à une solution alcoolique de tétraméthyl-diamino-diphénylméthanol une solution aqueuse concentrée de CAzH. Il se forme, au bout de quelque temps, des cristaux fusibles à 124° C. de l'exocyanure (58) :



Oxydé par PbO^2 , il se transforme en exocyanure du benzhydrol fondant à 90° C. (D. R. P. 75334).

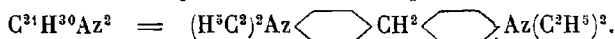
TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLMÉTHANESULFONE. — On traite, à 150° C., 10 p. tétraméthyl-diaminodiphénylméthane par 50 p. SO^3H^2 , à 20 % SO^3 . La sulfone cristallise dans l'alcool en petits feuillets incolores fondant à 216° C. (D. R. P. 54621).

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 4 AMINOMÉTHYLBENZYLÉ, B_2 4 AMINOMÉTHYLBENZYLÉ :



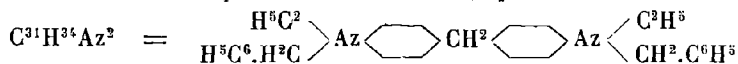
On chauffe, à 170-175° C., 1 mol. de tétraméthyl-diaminodiphénylméthane avec 2 mol. de chlorure de benzyle, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlorure de méthyle (P. A. G. 7591).

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 4 AMINODIÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIÉTHYLÉ :



Action du méthanal sur la diéthylaniline.

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 4 AMINO-ÉTHYLBENZYLÉ, B_2 4 AMINO-ÉTHYLBENZYLÉ :



Action de 2 mol. de chlorure de benzyle sur le tétréthyl-diamino-diphénylméthane (P. A. G. 7591).

Dérivé sulfonique. — On sulfone, à 180° C., 22 p. éthylbenzylaniline, avec 88 p. SO^4H^2 à 67° B. On étend de 500 p. d'eau, neutralise avec 25 p. NaOH et acidule à nouveau avec 20 p. HCl concentré. On ajoute alors 5 p. méthanal à 30 % et fait bouillir une demi-heure (D. R. P. 59811).

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 3 ÉTHOXY 4 AMINÉ, B_2 4 AMINO 5 ÉTHOXYLÉ :



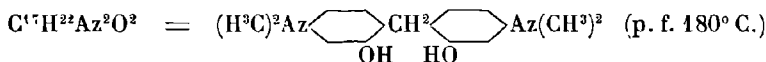
On condense 2 mol. *o.* phénétidine avec 1 mol. de méthanal (P. A. F. 6497; pour les détails voir D. R. P. 53937).

Divers autres brevets réservent les produits de condensation du méthanal avec les *o. m.* ou *p.* nitrophénol ou nitrophénétol, en présence de SO^4H^2 . Voici les points de fusion des corps formés :

Méthanal	+	<i>o.</i> nitro-phénol	Point de fusion du	D. R. P. 72490.
—	+	<i>o.</i> — phénéto	produit de condensation.	—
—	+	<i>m.</i> — phénol	110° C.	D. R. P. 73951.
—	+	<i>m.</i> — phénéto	85-90° C.	—
—	+	<i>p.</i> — phénol	230° C.	D. R. P. 73946.
—	+	<i>p.</i> — phénéto	217-218° C.	—

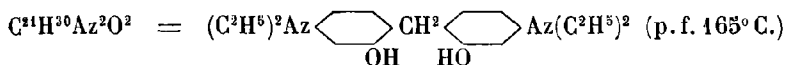
En réduisant ces corps, on a des isomères du dérivé précédent.

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 2 HYDROXY 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ 6 HYDROXYLÉ :



On dissout 28 p. diméthyl-*m.*-aminophénol dans 60 litres d'alcool; on ajoute 3 p. méthanal à 30 %. La liqueur s'échauffe et le produit finit par cristalliser (D. R. P. 58955). Au lieu d'alcool, on peut prendre de l'eau : 14 p. diméthyl-*m.*-aminophénol, 100 litres d'eau, 11 p. SO^4H^2 à 66° B., 3 p. 8 méthanal à 40 %, et même remplacer SO^4H^2 par 12 p. NaOH à 33° B. (D. R. P. 63081; B. 27, 2887).

DIPHÉNYLMÉTHANE : B_1 2 HYDROXY 4 AMINODIÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIÉTHYLÉ 6 HYDROXYLÉ :



On dissout 33 p. diéthyl-*m.*-aminophénol dans 70 litres d'alcool méthylique et 10 litres HCl concentré; on ajoute 3 p. méthanal à 30 % et laisse le tout à lui-même. On sépare le corps en ajoutant une solution de 15 p. acétate de sodium dans 30 litres alcool méthylique, filtre et fait cristalliser (D. R. P. 58955).

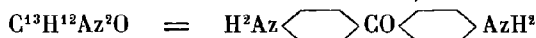
II. — Dérivés de la diphénylméthanone.

Les trois dérivés monaminés (benzoylanilines) sont connus : l'*ortho* fond à 105-106° C. (35); le *méta* fond à 87° C. (35); le *para* fond à 124° C. (7, 24, 25, A. 1881, 240, 266).

Le dérivé diméthylé de cette dernière (benzoyldiméthylaniline) a été préparé par Fischer (6), en traitant, à 180-200° C., 1 mol. ac. benzoïque et 1 mol. diméthylaniline par Ph^2O^6 . Il fond à 38-39° C.

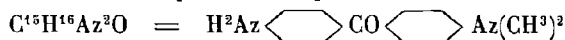
Le dérivé diéthylé (benzoyldiéthylaniline) s'obtient par l'action de HCl, à 180° C., sur le tétréthyldiaminotriphénylcarbinol. Il fond à 78° C. (Döbner, A. 212, 265).

DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANONE :



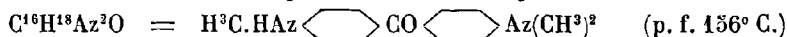
L'ac. nitrique sur la cétone donne deux dérivés nitrés, dont l'un α est en position *para*. Par réduction on a un dérivé diaminé que Städel (A. 218, 344) indique fusible à 172° C., et qui, d'après Wichelhaus, fondrait à 237° C., et serait identique au corps qu'il a retiré de l'action, à 210° C., de HCl sur la rosaniline (37, B. 22, 988).

DIPHÉNYLMÉTHANONE : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



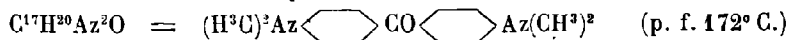
Voir D. R. P. 41751, 42853, 44077 et 44238.

DIPHÉNYLMÉTHANONE : B_1 4 AMINOMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



Wichelhaus (37) l'a obtenu en traitant par HCl le violet pentaméthylé. Voir aussi les brevets précédents.

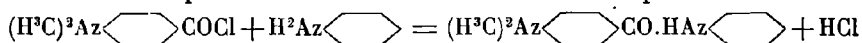
DIPHÉNYLMÉTHANONE : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



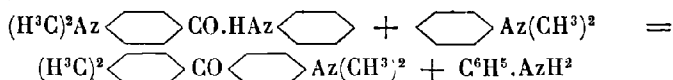
On mélange 1 mol. COCl^2 avec 2 mol. de diméthylaniline; la masse cristallisée obtenue est chauffée longtemps au bain-marie en vase clos. On reprend par l'eau, enlève l'excès de la base, dissout le résidu dans HCl et précipite par NaOH (Michler, 19, 21).

Meister, Lucius & Brüning ont breveté un procédé détourné pour arriver au même résultat. Quand on traite la diméthylaniline par COCl^2 , il se forme un chlorure d'acide :

$(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az} \langle \text{hexagon} \rangle + \text{COCl}^2 = \text{HCl} + (\text{H}^3\text{C})^2\text{Az} \langle \text{hexagon} \rangle \text{COCl}$
 qui réagit, à 50-60° C., sur les amines aromatiques primaires ou secondaires pour donner des amides de l'ac. benzoylique :



Ces amides, décomposés par HCl , en présence d'une amine tertiaire, se scindent en aniline et cétone :

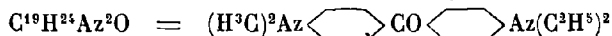


Pratiquement, on n'isole aucun des corps; on sature de COCl^2 le mélange d'aniline et de diméthylaniline; l'anilide se forme vers 60-80° C., sans qu'un excès de diméthylaniline gêne la réaction; les corps cétoniques se forment à une température plus élevée. On enlève l'excès de base, reprend par HCl et précipite l'anilide par NaOH .

On prend 10 p. de cette anilide, 13 p. de diméthylaniline et 8 p. 500 de PhOCl^3 . Quand la réaction se déclare, on refroidit pour ne pas dépasser 120° C., puis on laisse 1 h. ou 2 h. au bain-marie. On verse alors dans 100 p. H^2O et 5 p. HCl à 50° C. Le mélange devient orangé. On neutralise par la soude et filtre. Des eaux-mères on régénère la diméthylaniline en excès et l'aniline formée par la scission de l'anilide (D. R. P. 41751, 42853, 44077, 44238).

Dérivés sulfoniques. — En chauffant, 9 h., au bain-marie, 50 p. de cétone et 200 p. SO^2H^2 à 20 % SO^3 , on a un dérivé monosulfonique qui cristallise dans l'eau ou l'alcool en aiguilles déliées. En employant de l'ac. à 40 % SO^3 , on a un ac. disulfonique insoluble dans l'alcool et cristallisant dans l'eau en prismes allongés, de couleur jaune (D. R. P. 38789).

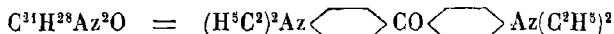
DIPHÉNYLMÉTHANONE : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIÉTHYLÉ :



On chauffe 10 p. diéthylaminobenzanilide, 13 p. diméthylaniline

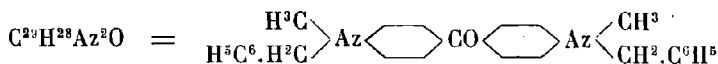
et 8 p. 500 PhOCl³ et opère comme il est indiqué dans la D. R. P. 41751. La cétone fond à 94° C. (D. R. P. 44077).

DIPHÉNYLMÉTHANONE : B₁ 4 AMINODIÉTHYLÉ, B₂ 4 AMINODIÉTHYLÉ :



On part de la diéthylaniline et opère comme pour le dérivé tétraméthylé (21, 22; D. R. P. 27032, 41751, 42853, 44077, 44238).

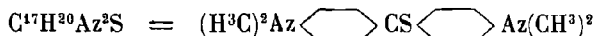
DIPHÉNYLMÉTHANONE : B₁ 4 AMINOMÉTHYLBENZYLÉ, B₂ 4 AMINOMÉTHYLBENZYLÉ :



On chauffe, à 175° C., 2 mol. de chlorure de benzyle et 1 mol. de la cétone de Michler (P. A. B. 13696).

Le dérivé tétrabenzylé s'obtient en prenant 4 mol. C⁶H⁵.CH²Cl.

DIPHÉNYLMÉTHANETHIONE : B₁ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



On fait agir le thioclorure de carbone CSCI² sur la diméthylaniline (D. R. P. 37730; 40, 44) ou H²S, à 60° C., sur une solution alcoolique d'auramine (42, 43). Le corps est en feuillets rouges à reflet bleu, ou en poudre cristallisée à reflet vert fondant à 202° C. très instable et se transformant facilement en la cétone de Michler.

Chauffé au bain-marie avec CH³I, il donne un dérivé soluble dans l'eau en vert bleu foncé et qui teint la soie en vert. Traité par un excès de CSCI², il se transforme en une couleur bleue très fugace.

(Pour la préparation de CSCI², voir Klason, 41, P. A. K. 5430 refus.).

On a encore préparé la thiocétone en traitant, à 160° C., la cétone de Michler par Ph²S⁵ (D. R. P. 39074), ou en réduisant par H²S le dérivé chloré qui prend naissance par l'action de PhOCl³ ou de COCl² sur la cétone de Michler (D. R. P. 40374).

III. — Dérivés du diphenylméthanol.

Le dérivé aminodiméthylé a été préparé par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la diméthylaniline en présence d'un grand excès de HCl (B. 21, 3293). Il ne se colore dans les acides qu'à chaud et d'une façon passagère.

DIPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINÉ, B₂ 4 AMINÉ :

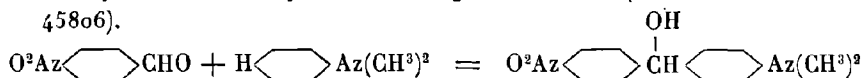


Réduction par l'amalgame de sodium de la cétone correspondante (B. 22, 988). Poudre cristalline jaune se dissolvant en violet dans les acides (2).

DIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



Il s'obtient en oxydant le diméthyl-diaminodiphénylméthane ou en chauffant, 4 h., à 100° C. , 15 p. 1 méthanalbenzène *p.* nitré, 12 p. 1 diméthylaniline et 300 p. HCl à 21° B. puis réduisant (B. 21, 3292; D. R. P. 45806).

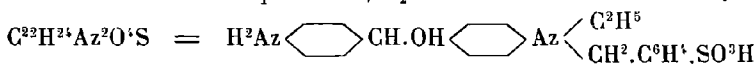


Il se dissout en bleu dans les acides :

Le brevet réserve les produits suivants :

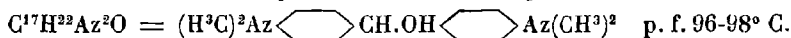
				Point de fusion de l'hydrol.
Méthanalbenzène		+	diméthylaniline	70° C.
— —	<i>m.</i> nitré	+	—	74° C.
— —	<i>m.</i> —	+	diéthylaniline	65° C.
— —	<i>p.</i> —	+	monométhylaniline	108° C.
— —	<i>p.</i> —	+	éthylaniline	99° C.
— —	<i>p.</i> —	+	diéthylaniline	92° C.

DIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINOÉTHYLBENZYL SULFONIQUE :



On chauffe 10 h., à 100° C. , 15 p. aldéhyde benzoïque *p.* nitrée, 29 p. éthylbenzylaniline sulfonique et 200 p. HCl à 20° B. Par réduction on a le dérivé aminé qui est violet. Avec l'aldéhyde *m.* nitrée on a un isomère dont le produit de réduction est incolore (D. R. P. 73147).

DIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



On réduit 100 p. de la cétone correspondante en solution dans 1000 p. d'alcool amylique par 60 p. soude caustique et 8 p. poudre de zinc, en chauffant $120-130^\circ \text{ C.}$ (21, 45, D. R. P. 27032). Après 48 h., il ne doit plus se déposer de cétone et la couleur bleue n'augmente plus par un excès d'ac. acétique. On décante et entraîne l'alcool par la vapeur d'eau. Le résidu, lavé à l'eau, est dissout à froid dans 100 k. HCl ($d=1.18$) et 250 k. d'eau. On filtre, étend à 1500 l. d'eau et précipite par NaOH. Le premier précipité est formé de cétone non attaquée; puis, quand la liqueur, verte au début, a pris une teinte bleu pur, on ajoute un excès de soude, recueille l'hydrol et le purifie. L'hydrol est soluble en bleu intense dans l'ac. acétique, la coloration

Bleu d'hydrol. — Nous avons indiqué plus haut sa préparation.

Propriétés. — Avec l'hydroxylamine il donne une oxime $C^{17}H^{22}Az^3O$ p. f. $154^\circ C.$; avec le bisulfite de sodium, il forme un ac. sulfoné $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2CHSO^3H$, soluble dans l'eau mais ne donnant pas la coloration bleue de l'hydrol dans l'ac. acétique, et ne se condensant pas comme ce dernier avec les corps aromatiques; avec $CAzH$ il forme un nitrile $C^{18}H^{21}Az^3$ fusible à $124^\circ C.$, se dissolvant dans l'ac. acétique sans coloration, et donnant un vert par oxydation. Saponifié, ce nitrile se transforme en ac. carboxylé instable régénérant l'hydrol.

L'ammoniaque s'unit à l'hydrol avec formation d'un corps : $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2CH^3AzH$, fusible à $158^\circ C.$ (58). Ces réactions font supposer à Weil (58) que l'hydrol possède une forme tautomère ou qu'il a la formule cétonique : $(H^3C)^2Az \langle \text{Cyclohexane} \rangle C.O.H \langle \text{Cyclohexane} \rangle HAz(CH^3)^2$ ou $(H^3C)^2Az \langle \text{Cyclohexane} \rangle C.OH = \langle \text{Cyclohexane} \rangle = HAz(CH^3)^2$.

Une solution sulfurique de l'hydrol, chauffée à $125^\circ C.$, dégage SO^2 et on trouve les $2/3$ de la quantité théorique de la cétone correspondante. Oxyde par PbO^2 , l'hydrol se transforme en tétraméthylbenzidine (*Bul.* 13, 1895, 273).

Le monochlorhydrate de l'hydrol est inconnu à l'état de liberté. Rosenstiehl (*B. M.* 1894, 181) a analysé la combinaison $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2CH.Cl.PbCl^2$, qui se dissout dans l'eau en bleu en se décomposant, et le chlorhydrate incolore $[HCl(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2CHCl$ (0).

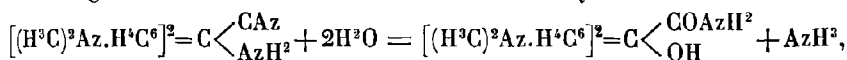
D'après lui, le monochlorhydrate incolore $C^{17}H^{22}Az^3O.HCl$, signalé par Nathansohn & Muller (45), aurait pour constitution : $HCl(H^3C)^2Az.H^4C^6.CH.OH.C^6H^4.Az(CH^3)^2$, ce qui expliquerait son état incolore, en même temps que l'on conçoit sa transformation en chlorhydrine par perte d'eau.

Les réactions colorées de l'hydrol sont très caractéristiques. Avec HCl et un excès d'hydrol, la dissolution est bleue, puis elle se décolore; avec un excès d'acide, la décoloration est immédiate. L'ac. acétique faible dissout l'hydrol à froid avec une coloration bleu violet, qui augmente beaucoup par la chaleur, pour diminuer par le refroidissement, et finalement disparaître à la longue.

V. Meyer (*B.* 20, 1732), pour expliquer cette coloration de l'hydrol dans les acides, a proposé d'attribuer deux formules différentes à l'hydrol incolore et à l'hydrol coloré.

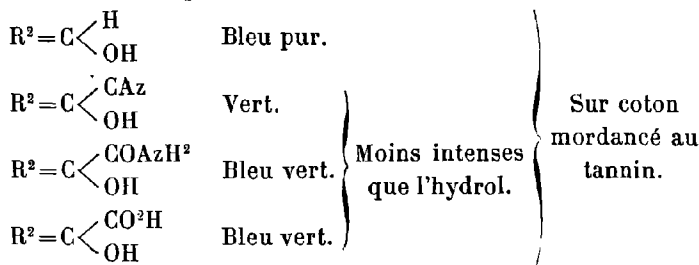
Mais, d'après Rosenstiehl, cette coloration serait simplement due à la formation d'une chlorhydrine ou d'une acétine, trop instables pour pouvoir être isolées. En effet, l'hydrol à chaud et même à froid, avec HCl, se transforme rapidement et presque quantitativement (80 %) en leucobase du violet hexaméthylé et aldéhyde benzoïque-*p*-aminodiméthylée, surtout si la quantité de HCl n'excède pas celle nécessaire à la formation de la chlorhydrine bleue (2, 64, *Bul.* 13, 1895, 275).

L'exocyano-auramine, chauffée au bain-marie avec HCl et ZnCl, change AzH² contre OH et donne l'amide de l'hydrol :



aiguilles dorées fondant à 140-142° C., ou 162-163° C. avec C²H⁶O, et teignant, le coton mordancé au tannin, en bleu plus verdâtre que l'hydrol lui-même. Par saponification de cet amide, on obtient l'acide $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2 = C \begin{matrix} \swarrow \\ CO^2H \\ \searrow \\ OH \end{matrix}$ qui a une nuance bleu vert. Ces dérivés peuvent être considérés comme dérivant de l'ac. diphenyle-glycolique (H⁵C⁶)²COH.CO²H.

On voit donc que l'hydrogène aliphatique de l'hydrol peut être remplacé par d'autres groupes que C⁶H⁵ sans que le corps cesse d'être coloré, et sans que les propriétés chimiques de l'hydrol soient modifiées. En représentant par R le groupe -C⁶H⁴.Az(CH³)², on a la série des corps :

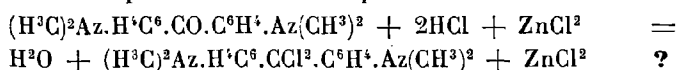


L'hydrol, en solution neutre, teint, en bleu superbe, la laine et le coton mordancé au tannin, mais cette couleur, disparaissant entièrement à la lumière, est restée sans emploi, malgré sa beauté.

Hydroléine. — On a essayé de rendre stable le bleu d'hydrol en l'employant sous la forme de sel double. On dissout à l'ébullition 5 kil. de cétone, 8 k., 5 HCl à 21° B., et 150 lit. d'eau; on réduit avec 3 k. zinc en poudre. Quand la couleur bleue formée diminue, on

filtre, acidifie par HCl, jusqu'à ce que la liqueur soit claire, et précipite la couleur par NaCl et 60 k. d'une solution de $ZnCl^2$ ($d = 1,53$) (P. A. R. 5874). (Voir aussi D. R. P. 79320).

La réaction se passerait suivant l'équation :

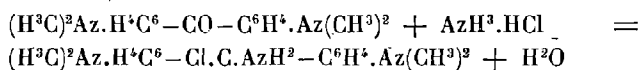


Le colorant se dissout dans l'eau légèrement acétique et teint en bleu le coton mordancé au tannin. Il ne semble pas que ces teintures soient assez résistantes à la lumière pour un emploi industriel.

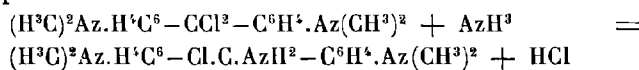
AURAMINES. — *Définition.* — *Méthodes générales de préparation.*

— On définissait autrefois les auramines : des cétone-imines, dérivées des *p.* diaminodiphénylméthanones ; mais leur formule étant remise en question, tout ce que l'on peut dire, c'est qu'elles résultent de la liaison, par l'azote, d'un groupe $H.AzH^2$, $H.AzRH$ ou $H.AzR^2$ au carbone central du diphenylméthane. Leur procédé de préparation découle de cette définition ; il s'agit d'enlever l'hydrogène du groupe $-CH^2-$ pour opérer la soudure avec l'ammoniaque. On y arrive :

1° En transformant $-CH^2-$ en $-CO-$ ou $-CCl^2-$. C'est le procédé de Kern et Caro, qui ont découvert l'auramine en faisant réagir le sel ammoniac sur la tétraméthyl-diaminobenzophénone, en présence de $ZnCl^2$;



L'ammoniaque ne réagit pas directement sur la cétone, mais elle réagit sur le produit dichloré que donne cette dernière quand on la traite par $PhCl^5$:

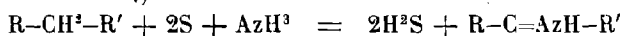


En remplaçant AzH^3 par une amine primaire ou secondaire, on a des auramines substituées que l'on obtient encore en faisant réagir ces mêmes amines sur l'auramine ; dans ce cas, il y a départ d' AzH^3 .

On comprend que les amines tertiaires, qui n'ont plus d'hydrogène remplaçable dans l'azote, se comportent autrement et donnent, dans les mêmes conditions, des dérivés du triphénylméthane (D. R. P. 27032).

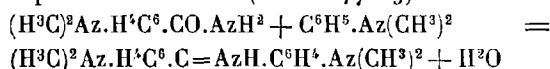
2° Le gaz ammoniac agit directement sur le produit d'oxydation, par le chloranile, du tétraméthyl-diaminodiphénylméthane ou de son hydrol, pour donner de l'auramine (D. R. P. 70908).

3° En enlevant cet hydrogène par le soufre. C'est le procédé de Feer (D. R. P. 53614).



Il doit se former, d'abord, une thioéctone, qui réagit ensuite sur AzH^3 . On peut remplacer le carbure par son hydrol (D. R. P. 58277).

4° En faisant agir la diméthylaniline sur la *p.*-diméthylamino-benzamide en présence de $ZnCl^2$ (D. R. P. 77329).



5° En partant de l'ac. exosulfonique : $R-HC.SO^2H-R'$.

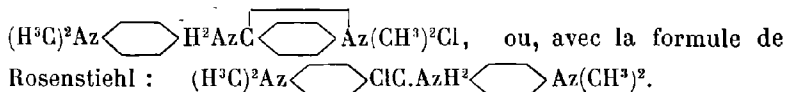
Le sel ammoniacal de cet acide, chauffé, à sec, vers 130-150° C., dégage SO^2 et donne de l'auramine (P. A. W. 8484).



On opère aussi en présence de gaz ammoniac, sans ou avec oxydants, comme le nitrobenzène.

Formules. — D'après Graebe (43), l'auramine aurait pour formule : $(H^3C)^2Az \langle \text{hexagon} \rangle C=AzH \langle \text{hexagon} \rangle Az(CH^3)^2HCl$; son leuco-dérivé serait : $(H^3C)^2Az \langle \text{hexagon} \rangle HC.AzH^2 \langle \text{hexagon} \rangle Az(CH^3)^2$, et la formule générale des auramines substituées : $R-C=AzH''-R'$.

Mais Storck (13), étant parvenu à préparer un dérivé acétylé de la phénylauramine, en a conclu que ces auramines renfermaient un groupe $-AzH-$, et il attribue au chlorhydrate d'auramine une formule analogue à celle des dérivés du triphénylméthane :



Les auramines substituées seraient donc représentées par la formule la plus générale : $R-ClC.AzR''-R'$.

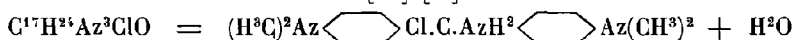
Propriétés. — Les auramines ont des teintes variant du jaune au brun. La coloration dépend de la basicité de l'azote lié au carbone central. Les auramines très basiques renfermant : $=C.AzH^2$, sont jaunes; à mesure que la basicité diminue, elles deviennent jaune-rouge comme la phénylauramine, puis rouges. L'introduction d'un groupement acide fait passer la nuance au bleu violet (Stork). Elles sont très peu stables; l'eau bouillante seule ou, mieux, acidulée les décompose avec régénération de la cétone. Les auramines substituées sont encore plus facilement décomposables que l'auramine or-

dinaire. Les réducteurs faibles les transforment en leuco-dérivés par fixation de H².

L'auramine simple, traitée par les amines secondaires ou primaires, perd de l'ammoniaque et se transforme en auramine substituée.

De toutes les auramines, deux seulement se trouvent dans le commerce; ce sont : l'auramine O (tétraméthyl-diaminodiphénylméthanone et AzH³) et l'auramine G (diméthyl-diaminodicrosyliméthanone et AzH³; voir dicrosyliméthane).

Auramine. Auramine O. [B.] [I.] :



L'auramine fut découverte, en 1884, par Caro (Badische Anilin & Sodafabrik) et Kern (Gesellschaft für Chemische Industrie) (3).

Elle se prépare : 1° en chauffant, 4 à 5 h., à 150-160° C., 25 p. tétraméthyl-diaminobenzophénone, 25 p. sel ammoniac et 25 p. chlorure de zinc (D. R. P. 29060). On peut remplacer le sel ammoniac par l'urée ou l'acétamide (D. R. P. 31936, 38433), et la cétone, par la thiocétone.

2° En chauffant, à 150° C., 25 p. tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, ou 27 p. de son hydrol ou de son thiohydrol, avec 100 p. chloranile, et faisant passer, pendant 8 h., un faible courant de gaz ammoniac (D. R. P. 70908). Au lieu de chloranile on peut oxyder par la quinone ou un dérivé nitré aromatique.

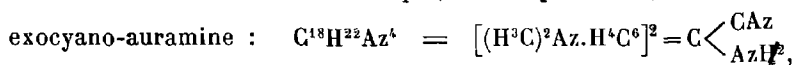
3° En chauffant la diméthyl-*p*-aminobenzamide avec la diméthyl-aniline et ZnCl² (D. R. P. 77329).

4° En chauffant, avec du soufre et du gaz ammoniac, le tétraméthyl-diaminodiphénylméthane (D. R. P. 53614) ou l'hydrol correspondant (D. R. P. 58277). Pour régulariser la réaction, on mélange l'hydrol avec du sel marin et du sel ammoniac.

5° En chauffant, l'ac. exosulfonique du tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, à sec, ou dans un courant de gaz ammoniac (P. A. W. 8484).

Propriétés. — La base de l'auramine, action de l'ammoniaque à froid sur le chlorhydrate, a pour formule C¹⁷H²¹Az³. Elle est incolore, mais à l'air, elle se colore rapidement en jaune. Elle est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fond à 136° C. Ses sels sont jaunes et bien cristallisés.

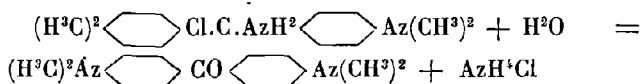
L'auramine, en solution alcoolique, traitée par CAzK, donne une



fusible à 130° C., avec départ de CAzH et régénération d'auramine, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, se transformant, à froid, par HCl ou C²H⁴O² en exocyanure de l'hydrol.

Avec SO⁴H², à 150° C., il y a fixation de H²O et formation de l'amide : $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2 = C \begin{matrix} \swarrow COAzH^3 \\ \searrow AzH^3 \end{matrix}$, aiguilles brillantes fusibles à 170° C., se transformant, à chaud, avec C²H⁴O² cristallisable, en amide de l'hydrol, et donnant, par ébullition avec KOH alcoolique, l'acide : $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2 = C \begin{matrix} \swarrow CO^3H \\ \searrow AzH^3 \end{matrix}$. Cet acide fond à 170° C., oxydé par AzO³H il perd CO² et donne l'auramine; il se dissout en bleu foncé dans C²H⁴O².

Le *chlorhydrate* C¹⁷H²¹Az³.HCl + H²O constitue le produit commercial. A l'état pur, il est en belles lamelles orangées fondant à 267° C.; anhydre il fond à 145-150° C. Il est soluble dans l'alcool, dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose, ainsi que les ac. minéraux à froid, avec formation d'AzH³ et régénération de tétraméthyl-diaminobenzophénone :



L'*iodhydrate* C¹⁷H²¹Az³.HI s'obtient en précipitant les solutions d'auramine par KI. C'est un sel jaune insoluble.

Le *sulfocyanure* C¹⁷H²¹Az³.CAzSH + H²O, peu soluble, fond à 200-210° C.

L'*oxalate* (C¹⁷H²¹Az³)²H²C²O⁴, très peu soluble dans l'eau, fond à 193-194° C., en se décomposant.

Le *picrate* est en lamelles fondant à 230-236° C.

Réactions. — Le sulfure de carbone réagit à froid sur l'auramine pour donner une thiocétone, de l'ac. sulfocyanique et la combinaison de ces deux derniers corps.

Par l'action de H²S, à 60° C., sur une dissolution alcoolique de la base de l'auramine, on a la thiocétone : CS [C⁶H⁴.Az(CH³)²]² (p. f. 163-165° C.), qui se dépose par refroidissement.

Les sulfocyanates alcooliques ou de phényle donnent, avec l'auramine, des corps de la formule générale : $[(H^3C)^2Az.H^4C^6]^2C = Az.CSAzHR$. L'auramine, chauffée en solution benzénique, avec l'anhydride ben-

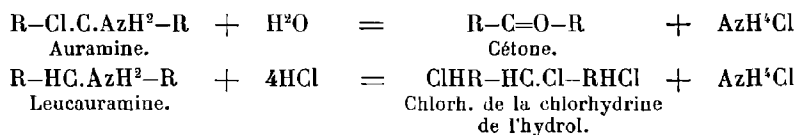
zoïque, se transforme en *benzoylauramine* $[(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az.H}^4\text{C}^6]^2\text{C}=\text{Az.C}^7\text{H}^5\text{O}$ fondant à 179° C. et se colorant, par $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, en bleu intense virant au rouge violet (*J. pr.* 50, 401).

L'amalgame de sodium réduit l'auramine à l'état de leucauramine. L'auramine sèche, chauffée à 130° C., avec de l'aniline, se transforme en phénylauramine avec dégagement d' AzH^3 . Traitée par la diméthylaniline, elle donne le violet cristallisé.

Malgré son instabilité, l'auramine est très employée dans la teinture et l'impression du coton mordancé au tannin; la laque formée est plus stable que la couleur elle-même, car elle résiste assez bien aux acides. Elle sert aussi beaucoup pour la coloration des pâtes à papier.

Leucauramine. — L'amalgame de sodium réduit, à froid, l'auramine en solution alcoolique, en donnant un corps incolore, cristallisant dans l'alcool chaud et fondant à 135° C. On l'obtient aussi en traitant le benzhydroldiaminotétraméthylé par le sel ammoniac (B. F. 228023). Ce leuco-dérivé se dissout en bleu verdâtre dans HCl. La couleur disparaît par addition d'eau. Avec l'ac. acétique cristallisable, la couleur est d'un bleu intense. Le même acide étendu donne une liqueur bleuâtre qui, chauffée, se colore fortement, pour se décolorer en refroidissant et se recolorer si on chauffe à nouveau.

Rosenstiehl (2) a montré que ces réactions sont dues au dédoublement de la leucauramine en hydrol, analogue à la formation de cétone avec l'auramine elle-même.



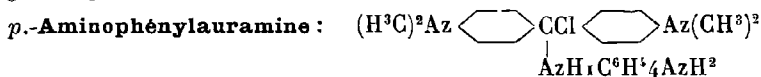
La leucauramine se dissout en bleu dans le phénol (l'auramine s'y dissout en jaune) et ses solutions se colorent en orangé par le chlorure ferrique. Un excès d'oxydant donne de la quinone.

La leucauramine, en solution aqueuse, à 70-90° C., se condense avec 1 mol. diméthylaniline, pour donner la leuco-base du violet hexa-méthylé (P. A. K. 8736), avec dégagement d'ammoniaque.

Au lieu de diméthylaniline, on peut condenser le phénol, ses ac. *o. m.* ou *p.* carboniques, la résorcine, ses ac. carboniques, l'ac. gallique, ses éthers, les ac. naphtolcarboniques, etc. (P. A. K. 10363). Ces réactions s'expliquent par la décomposition de la leucauramine en benzhydrol qui réagit sur les corps en présence.

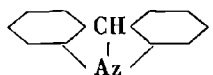


aiguilles jaunes fusibles à 305° C. (*J. pr.* 50, 401).



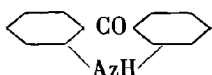
On remplace l'*o.*- par la *p.*-phénylènediamine. La base fond à 222° C. Son chlorhydrate (p. f. 224° C.) est soluble dans l'eau chaude. Avec un excès d'auramine il se forme une *p.*-phénylènediauramine fusible à 312° C. (*J. pr.* 50, 401).

§ 3. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'ACRIDINE.

L'acridine :  est un faible chromophore, dont les

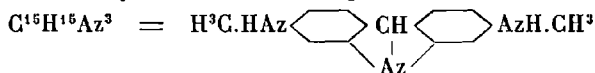
dérivés aminés sont colorés. Cependant ses dérivés hydroxylés connus ne sont pas signalés comme des colorants (47, 52).

On a rapproché la formule de l'acridine de l'anthracène, comme la pyridine se rapproche du benzène et la quinoléine du naphthalène, nous croyons préférable de la rattacher au diphénylméthane. En effet, si l'acridine se produit, en faible quantité, quand on fait agir les ac. gras ou le chloroforme sur la diphénylamine, on a préparé, avec de bons rendements, des couleurs qui en dérivent, en partant des produits aminés du diphénylméthane. Il y a donc autant de raison de faire dériver l'acridine du diphénylméthane, que de faire dériver, comme on l'a fait, la phénylacridine du triphénylméthane.

L'acridine a été l'objet de nombreux travaux, depuis sa découverte dans le goudron de houille, par Graebe et Caro; on les trouvera dans la littérature. Par l'action des acides, elle donne un corps $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{OAz}$ appelé *acridone* :  (51, 53) et que les réducteurs

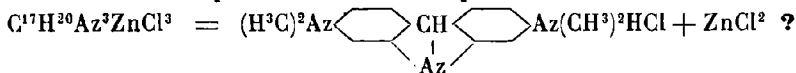
ramènent à l'état d'acridine.

BENZACRIDINE: B_1 4 AMINOMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINOMÉTHYLÉ :

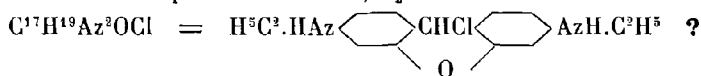


On traite par les acides dilués, sous pression, le diméthyl-diamino-diphénylméthane et l'on oxyde (D. R. P. 70935, 71362).

BENZACRIDINE: B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



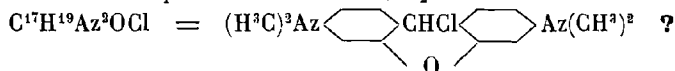
BENZOPYRONINE : B_1 4 AMINO-ÉTHYLÉ, B_2 4 AMINO-ÉTHYLÉ :



Rouge d'acridine 3 B. [*L.*]. — L'oxyde de diéthyl-diamino-diphénylméthane se prépare, comme son homologue diméthylé décrit ci-dessous, en partant de la *m.* hydroxy-mono-éthylaniline. L'oxydation de cet oxyde conduit à la couleur fâcheusement appelée rouge d'acridine et qui est une pyronine.

Le rouge d'acridine 3 B. s'emploie pour la teinture et l'impression du coton. Il donne, sur mordant de tannin, des nuances rouge vif, un peu moins violettes que celles de la *pyronine B.*, et un peu plus jaunes que celles de la *pyronine G.* Sans mordant, on a des nuances rouge clair.

BENZOPYRONINE : B_1 4 AMINO-DIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINO-DIMÉTHYLÉ :



Pyronine G [*L.*]. — Si l'on prend 5 p. de tétraméthyl-diamino-dihydroxydiphénylméthane (D. R. P. 53076), que l'on ajoute peu à peu 25 p. SO^4H^2 , et que l'on chauffe au bain-marie, la nuance devient jaune rouge et se fluidifie. Quand une tâte se dissout dans l'eau en rose fluorescent, et que cette solution, sursaturée par la soude, et filtrée, ne précipite plus par l'ac. acétique, on arrête l'opération. On verse la cuite dans l'eau, précipite par NaOH et filtre le précipité d'oxyde qui s'est formé (P. A. L. 5765, P. A. F. 4146, D. R. P. 54190).

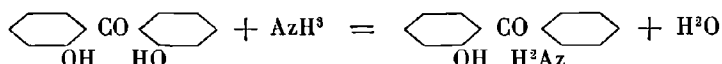
Un homologue de la pyronine G a été obtenu en chauffant, 2 h., à 100° C., avec SO^4H^2 , le tétraméthyl-*p.*-diamino-*o.*-dihydroxydiphénylméthane (éthanol sur diméthyl-*m.*-aminophénol). L'oxyde formé, précipité par NaOH, et oxydé par AzO^3Na , donne la couleur dont la base fond à 187° C. et fournit un chloroplatinate $(C^{18}H^{22}Az^3OCl)^2PtCl^4$ (*B.* 27, 2887).

Une couleur qui est peut-être une pyronine dont -O- est remplacé par -S- a été obtenue en faisant agir S^2O^3 sur le tétraméthyl-diamino-diphénylméthane (D. R. P. 65739).

Pour avoir la couleur, on dissout, à chaud, 2 k. 7 d'oxyde, dans 4 k. HCl et 120 k. d'eau. A la liqueur refroidie et toujours maintenue acide, on ajoute du nitrite de sodium, tant qu'il se produit de la couleur. On peut aussi oxyder, 5 k. d'oxyde dissous dans 4 k. HCl, 4 k. ac. acétique à 50 % et 100 litres d'eau, par du peroxyde de

Ces corps sont dédoublés, par l'ac. sulfurique concentré, ou, mieux, à 130° C., par l'ac. sulfurique dilué, en leurs constituants. Le noyau aromatique non oxygéné ou renfermant le moins d'oxygène se sépare à l'état d'acide, tandis que l'autre noyau repasse à l'état de phénol ou de phénolsulfonique.

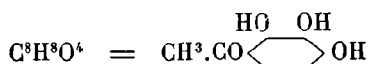
L'ammoniaque alcoolique transforme les *o.* dihydroxydiphénylméthanones en aminohydroxy :



En distillant ce dérivé, il y a départ de AzH^3 et formation de xanthone. L'ammoniaque n'agit pas sur les *para* ou les *ortho-para*-hydroxycétones (9).

Ces cétones donnent des dérivés acétylés fournissant des acétoximes et des hydrazones. Leurs sels, qui se préparent le mieux, renferment un seul atome de métal. Elles donnent facilement des dérivés monoalcoylés, plus difficilement les di, et pas du tout les tri, comme on le constate aussi dans certaines polyhydroxyanthraquinones. Elles se nitrent, se broment (45) et teignent en jaune ou en jaune brun les fibres mordancées. Plusieurs ont un certain intérêt industriel.

MÉTHYLPHÉNYLMÉTHANONE : B_2 , 2.3.4 TRIHYDROXYLÉ (*gallacétophénone*):



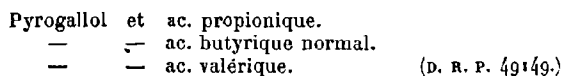
Jaune d'alizarine C. [B.]. — Nous mettons ici ce corps, bien qu'il ne dérive pas de la diphenylméthanone, parce qu'il est seul de sa série et que ses propriétés sont les mêmes que celles de ses homologues.

Nencki & Siébert (11) l'ont obtenu en chauffant l'acide acétique avec le pyrogallol et ZnCl^2 . Le *jaune d'alizarine C* teint en jaune verdâtre les mordants d'alumine ou d'étain, en jaune brun les mordants de chrome et en noir les mordants de fer (D. R. P. 50238).

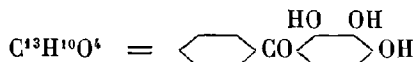
Dérivé chloré. — Le pyrogallol chauffé avec l'ac. chloracétique et PhOCl^3 donne une *gallachloracétophénone* $\text{ClH}^2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3$ (p. f. 167-168° C.), perdant facilement son chlore et possédant un pouvoir colorant moindre que la gallacétophénone (16).

Dérivé bromé. — On opère comme ci-dessus avec l'ac. bromacétique. Le produit formé fond à 139° C. (16).

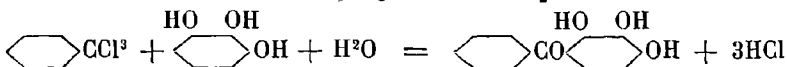
On a aussi préparé des dérivés trihydroxylés homologues en condensant :



DIPHÉNYLMÉTHANONE : B_3 **2.3.4** TRIHYDROXYLÉ :



Jaune d'alizarine A. [B.]. — On chauffe, 3 h., à 145° C., 50 p. ac. benzoïque, 50 p. pyrogallol et 150 p. $ZnCl^2$ (D. R. P. 49149). On peut remplacer les acides par leurs chlorures ou leurs anhydrides (D. R. P. 50451) ou faire arriver, en mince filet, 40 p. $C^6H^5.CCl^3$ dans une solution bouillante de 20 p. pyrogallol dans 40 p. d'eau.



La masse colorée en rouge est versée dans 3000 litres d'eau bouillante ; on filtre à chaud ; par refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes fusibles à 138° C. (D. R. P. 49149) et à 140-141° C., d'après Graebe & Eichengrün (46).

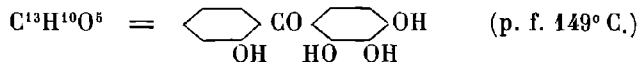
Le *jaune d'alizarine A* est soluble en jaune intense dans les alcalis ou dans SO^4H^2 , qui le décompose en ses constituants, pyrogallol et ac. benzoïque. Son sel monosodique $C^{13}H^9O^4Na$ cristallise en aiguilles jaunes anhydres peu solubles dans l'eau. Il fournit un dérivé triacétylé $C^{13}H^9O(O.C^2H^3O)^3$ qui est en lamelles blanches fusibles à 107° C. Par méthylation directe avec un excès d'iodure de méthyle, on n'obtient qu'un éther monométhylé fondant à 165° C. Le diméthylé s'obtient en présence de CO^3Na^2 , et le triméthylé n'a pu être obtenu.

Le *jaune d'alizarine A* teint les mordants de chrome en brun jaune, les mordants d'alumine en jaune, et les mordants de fer en olive foncé.

En condensant le pyrogallol avec l'ac. *p.* chlorobenzoïque, on a une trihydroxychloracétone fusible à 154-155° C. (D. R. P. 49149).

DIPHÉNYLMÉTHANONE TÉTRAHYDROXYLÉE :

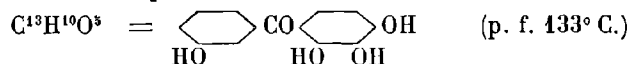
1° B_1 **2** HYDROXYLÉ, B_2 **4.5.6** TRIHYDROXYLÉ :



On l'obtient en chauffant l'ac. salicylique avec le pyrogallol. Chauffée seule à 200-240° C., ou, mieux, avec de l'eau à 180-220° C., elle se transforme en dihydroxyxanthone. Son dérivé tétracétylé

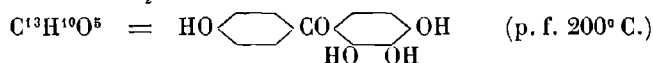
$C^{13}H^6O(O.C^2H^3O)^2$ fond à 118° C. Le brome à froid, en solution acétique, donne un dérivé bromé, prismes jaunes fusibles à 200° C. A chaud, il se forme un dérivé bromé de la dihydroxyxanthone, fusible à 310° C. Avec un excès de brome, on a une tribromohydroxyxanthone.

2° B_1 **3** HYDROXYLÉ, B_2 **4.5.6** TRIHYDROXYLÉ :



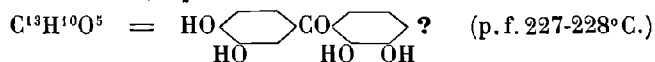
Condensation de l'ac. *m.* hydroxybenzoïque avec le pyrogallol (D. R. P. 49149).

3° B_1 **4** HYDROXYLÉ, B_2 **4.5.6** TRIHYDROXYLÉ :



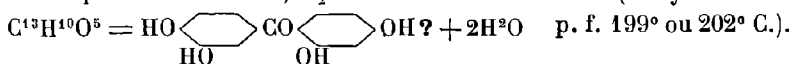
Condensation de l'ac. *p.* hydroxybenzoïque avec le pyrogallol (D. R. P. 49149).

4° B_1 **3.4** DIHYDROXYLÉ, B_2 **4.5** DIHYDROXYLÉ :



On chauffe, à 150° C., 34 p. ac. protocatéchique avec 32 p. pyrocatechine et 50-100 p. $ZnCl^2$. On reprend par l'eau bouillante; après refroidissement, le tétrahydroxy cristallise (D. R. P. 72446).

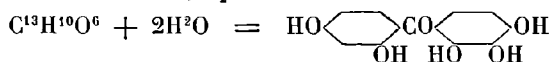
5° B_1 **3.4** DIHYDROXYLÉ, B_2 **4.6** DIHYDROXYLÉ : (anhydre



On condense 1 mol. résorcine avec 1 mol. ac. protocatéchique (D. R. P. 72446). Elle teint les mordants d'alumine en jaune, ceux de chrome en olive et ceux de fer en noir olive. Les nuances sont un peu plus faibles que celles données par la maclurine (*B. M.* 1894, *proc. verb.*, 86; 46, 62).

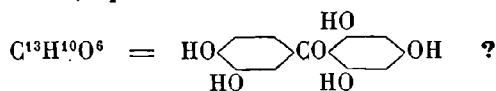
DIPHÉNYLMÉTHANONE PENTAHYDROXYLÉE.

1° B_1 **2.4** DIHYDROXYLÉ, B_2 **4.5.6** TRIHYDROXYLÉ :



On condense l'ac. β -résorcylique avec le pyrogallol (D. R. P. 49149).

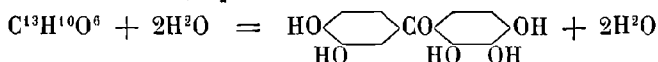
2° B_1 **3.4** DIHYDROXYLÉ, B_2 **2.4.6** TRIHYDROXYLÉ : ?



Maclurine. — La maclurine ou ac. morintannique est une matière colorante jaune extraite du *morus tinctoria*, arbre de la famille des *Urticées*, croissant aux Indes, dans l'Amérique méridionale et aux Antilles, et dont le bois connu sous le nom de *bois jaune* est employé dans la teinture.

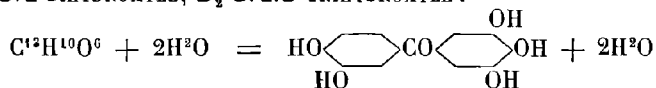
La maclurine, séchée à 160° C., a pour formule $C^{13}H^{10}O^6$. Par les alcalis elle se dédouble en ac. protocatéchique et phloroglucine, d'où la formule probable qu'on lui attribue. Sa synthèse n'a pas encore été réalisée.

3° B_1 **3.4** DIHYDROXYLÉ, B_2 **4.5.6** TRIHYDROXYLÉ :



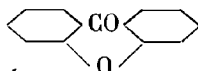
On condense l'ac. protocatéchique avec le pyrogallol (D. R. P. 72446). A l'état anhydre, elle fond à 192-193° C. Elle teint les mordants métalliques comme la précédente (B. M. 1894, *proc. verb.*, 86).

4° B_1 **3.4** DIHYDROXYLÉ, B_2 **3.4.5** TRIHYDROXYLÉ :



On condense l'ac. gallique avec la pyrocatechine (D. R. P. 49149). Elle perd son eau à 120° C. et fond à 266° C. Elle teint les mordants métalliques, comme les précédents (M. B. 1894, *proc. verb.*, 86).

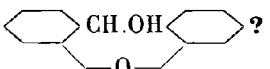
§ 6. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA XANTHONE.

Laxanthone ou oxyde de diphenylneméthanone : 

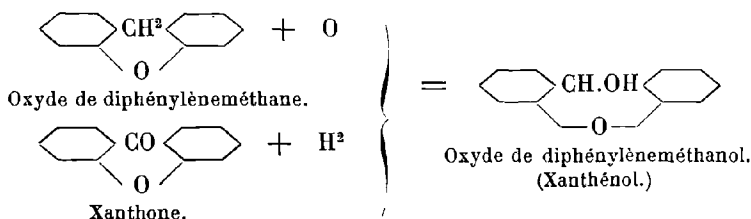
(B. 19, 2607, 21, 501, J. pr. (2) 31, 462) ne paraît pas être un chromogène, car l'introduction de AzH^2 ou de OH ne conduit pas à des couleurs. L'euxanthone, qui est une dihydroxyxanthone, n'est pas colorée; elle ne devient matière colorante qu'en se combinant à l'ac. glycuronique et forme alors le jaune indien.

Cependant, on a constaté que certains dérivés hydroxylés de la xanthone donnent des laques colorées avec les mordants métalliques quand deux des groupes OH sont en position *ortho* (46). On pense que les éthers méthyliques de ces hydroxyxanthones sont peut-être identiques à certaines matières colorantes jaunes végétales, comme la quercétine, la rhamnite, etc.; la question est à l'étude.

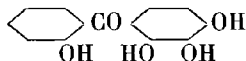
La xanthone donne, par réduction, à l'aide de Zn en solution alcoo-

lique, un hydrol, le *xanthénol*:  ? qui est peut-être

identique au produit d'oxydation de l'oxyde de diphénylèneméthane :



Le groupement xanthone existe dans la fluorescéine et dans ses dérivés, c'est à lui que l'on attribue leur forte fluorescence. La xanthone, chauffée à 180° C., avec de la potasse alcoolique, se transforme en dihydroxybenzophénone. Inversement, on a pu transformer en xanthone certains dérivés *o.* hydroxylés de la diphénylméthanone, comme :

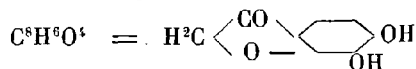


Parmi les nombreux dérivés de la xanthone, nous ne nous occuperons que de ceux qui sont colorants ou qui le deviennent par la combinaison avec d'autres corps, comme l'euxanthone qui, combinée à l'ac. glycuronique, donne le jaune indien.

On a préparé des xanthonnes à noyau benzénique et à noyau naphthalénique. Pour désigner les positions qu'occupent les groupes, nous suivrons toujours notre nomenclature (p. 854) qui nous paraît plus simple que celle de Graebe.

Nous décrivons ici un corps obtenu par Nencki à l'aide de la gallacétophénone, et qui renferme un radical méthylène uni, à un noyau benzénique, par le groupement $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$.

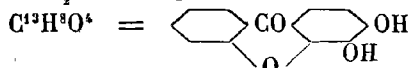
MÉTHYLBENZOXANTHONE : B_2 4.5 DIHYDROXYLÉ :



Nencki (16) l'a obtenu en faisant bouillir la chlorogallacétaphénone $\text{ClH}^2\text{C.CO} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{HO OH} \end{array}$ avec du carbonate de calcium. Le

corps formé est soluble dans l'eau, il fond à 224° C, et colore en noir les mordants de fer, et en jaune ceux d'aluminium.

BENZOXANTHONE : B_2 4.5 DIHYDROXYLÉ :

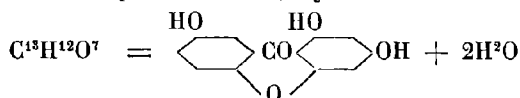


On chauffe, avec de l'eau, à 180-220° C., la tétrahydroxydiphénylméthanone : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Le corps formé, précipité de sa

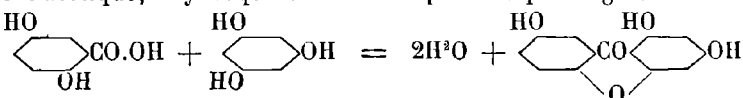
solution alcaline, est en aiguilles microscopiques jaune pâle, qui renferment 3H²O, qu'elles perdent à 100° C. Il fond à 240° C. et se sublime. Son dérivé diacétylé C¹³H⁶O²(O.C²H³O)² fond à 261° C. Par réduction, il donne, en petite quantité, l'oxyde de diphénylène-méthane.

La dihydroxyxanthone teint en jaune le coton mordancé à l'alumine, et en gris noir les mordants de fer (9, 46).

BENZOXANTHONE : B_1 5 HYDROXYLÉ, B_2 2.4 DIHYDROXYLÉ :

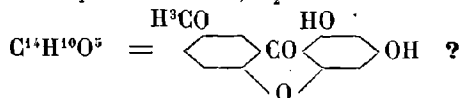


Gentiséine. — Cette matière colorante prend naissance par l'action de HI sur la gentisine (14) ; il y a enlèvement de CH². De Kostanecki & Tambor (15), l'ayant décomposée par la potasse fondante en ac. gentisique (hydroquinone carbonique) et phloroglucine, ont cherché à la reproduire en faisant la réaction inverse. Ils y sont parvenus, mais avec de très mauvais rendements, en condensant, par l'anhydride acétique, l'hydroquinone carbonique et la phloroglucine :



La gentiséine cristallise avec 2H²O en aiguilles jaune paille perdant leur eau dans l'air sec et fondant alors à 315° C. Elle se dissout en jaune dans les alcalis et devient rouge sang quand on la traite par l'amalgame de sodium. Elle donne un dérivé triacétylé fusible à 226° C. ; par un excès de CH³I, en présence de KOH, elle ne forme qu'un dérivé diméthylé dont le dérivé benzoylé fond à 197° C., ce qui s'explique par la présence d'un OH en ortho, par rapport à CO, et qui ne peut se méthyler.

BENZOXANTHONE : B_1 5 MÉTHOXYLÉ, B_2 2.4 DIHYDROXYLÉ :



Gentisine. — C'est une matière colorante de la racine de gentiane. Elle renferme un groupe méthoxylé que l'on peut saponifier ; mais le produit saponifié ne fournit qu'un dérivé diacétylé. De même en chauffant, à 100° C., 1 mol. gentisine avec 2 KOH et un peu plus de 2 CH³I, il ne se fixe qu'un CH³ et le corps formé, C¹⁵H¹⁰O²(OCH³)²OH; aiguilles jaunes fusibles à 167° C., donne un dérivé acétylé en aiguilles blanches (p. f. 189° C.) (14).

On a transformé la gentisine en gentisine, par l'action de CH³I (15). On ne constate pas la présence de deux isomères comme on pourrait le supposer d'après la formule déduite de la synthèse de la gentisine. Aussi les auteurs hésitent sur la formule qu'il convient d'attribuer à la gentisine. Nous rappellerons à ce propos qu'un fait analogue se passe avec l'aldéhyde protocatéchique, dont on ne méthyle qu'un seul OH, sans formation de l'autre isomère.

Jaune indien. — Sous le nom de *jaune indien*, de *piuri*, *purre* ou *pioury*, on trouve, dans le commerce, une matière colorante jaune originaire de l'Inde, et dont, longtemps, on ignora la provenance. Graebe, ayant entrepris l'étude de cette couleur, voulut être renseigné sur son origine et, en 1884, sur son initiative, il parut sur cette question, dans le *Journal of the Society of Arts* (V, 32, 16), un mémoire de l'hindou T. N. Mukharji (voir M. S. 1890, 279-292).

Le jaune indien provient de l'urine de vaches auxquelles on fait manger des feuilles de manguier. Monghyr, ville du Bengale, est le centre de ce commerce. L'urine recueillie dans la journée est mise dans des pots étroits en terre, et le soir on la verse dans un autre vase en terre chauffé à feu nu. La matière colorante se dépose, on la presse à travers une toile et on la met en boule que l'on sèche d'abord à un feu de charbon, puis au soleil. Chaque vache produit, en moyenne, 36 gr. de piuri par jour; la production annuelle s'élève à environ 5-7000 k.

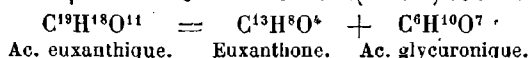
A propos de la formation du jaune indien dans l'organisme animal, il convient de rappeler que de Kostanecki (38) a fait voir que la xanthone se transforme, dans l'organisme, en ac. euxanthique.

Les boules de jaune indien du commerce sont d'un brun plus ou moins sale à l'extérieur, et d'un jaune orangé à l'intérieur et ont une odeur urineuse. Le jaune inaltéré renferme environ moitié de son poids en ac. euxanthique à l'état de sel de chaux et de

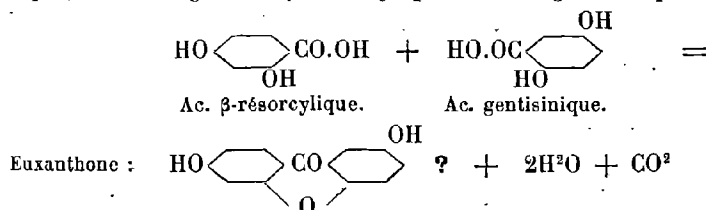
magnésie ¹, tandis que le jaune altéré est un mélange d'euxanthone et d'ac. euxanthique. Aussi, la première marque de jaune indien, donnant la plus belle nuance, vaut actuellement de 200 à 250 fr. le kil., et est constituée par de l'ac. euxanthique à peu près pur, tandis que les marques inférieures, cotées environ 80 fr., contiennent moitié d'euxanthone libre, et combinée à la chaux et à la magnésie, et moitié d'ac. euxanthique.

On isole l'ac. euxanthique à l'état de pureté, en épuisant une bonne qualité de piuri, par HCl dilué, et traitant le résidu encore humide par le carbonate d'ammoniaque. La solution filtrée, additionnée d'acide, donne un précipité cristallin jaune clair d'ac. euxanthique, formant environ 50 % du poids du piuri employé. Si le piuri est altéré et renferme de l'euxanthone, celle-ci reste insoluble dans le carbonate d'ammoniaque; on n'a donc qu'à dissoudre dans la soude le précipité resté sur le filtre, puis filtrer et précipiter par un acide.

L'ac. euxanthique C¹⁹H¹⁶O¹¹ fond à 156-158° C.; à 130° C., il donne un anhydride C¹⁹H¹⁶O¹⁰. Il forme deux séries de sels C¹⁹H¹⁷O¹¹M. et C¹⁹H¹⁶O¹¹M². Le sel de magnésium, qui constitue principalement le piuri, est d'un beau jaune; il renferme C¹⁹H¹⁶O¹¹Mg + 5H²O. Chauffé à 140° C., avec SO⁴H² dilué, l'ac. euxanthique se scinde en euxanthone et ac. glycuronique C⁹H¹⁰O⁷ = O=CH.(CHOH)⁴.CO²H.



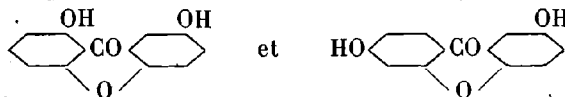
Constitution du jaune indien. — L'euxanthone que l'on trouve dans le jaune indien est un produit dihydroxylé de la xanthone. Graebe a réalisé sa synthèse, avec de mauvais rendements, en chauffant quelques heures, au réfrigérant ascendant, avec de l'anhydride acétique, un mélange d'ac. β-résorcylique et d'ac. gentisinique :



¹ Composition d'un échantillon de jaune indien :

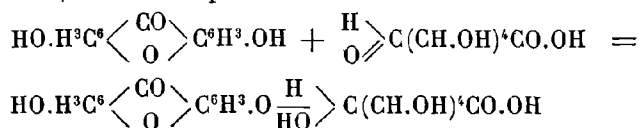
Ac. euxanthique.....	51.0
Silice et alumine.....	1.5
Magnésium.....	4.2
Calcium.....	3.4
Eau et substances volatiles.....	39.0
	99.10

Kostanecki & Nessler (48) l'ont obtenu en distillant la résorcine avec l'ac. hydroquinonecarbonique, et ils hésitent entre les deux formules possibles, en penchant toutefois vers la première (v. Kostanecki, 50, 54):



Quoi qu'il en soit, l'euxanthone distillée avec la poudre de zinc donne, comme la xanthone, l'oxyde de diphénylène-méthane.

L'euxanthone s'unit à l'ac. glycuronique pour donner l'ac. euxanthique $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}^{11}$, qui est le principal constituant du jaune indien. Comment s'effectue cette liaison? L'ac. glycuronique ayant pour formule: $\text{O}=\text{CH}(\text{CH}.\text{OH})^4\text{CO}.\text{OH}$, on peut admettre qu'il s'unit à l'euxanthone, suivant l'équation:



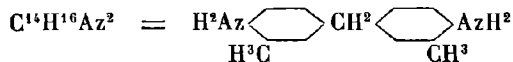
Graebe croit qu'il y a, au préalable, hydratation du groupe aldéhydique $-\text{HC}=\text{O}$ en $-\text{HC}=(\text{OH})^2$ et ensuite départ d'une mol. d'eau entre ce groupe et un hydrogène de l'euxanthone. Cette formule de l'ac. euxanthique fait comprendre pourquoi ce dernier ne réagit pas, avec les réactifs des aldéhydes, comme le fait l'ac. glycuronique. De plus, elle explique et la formation de deux séries de sels, et comment le sel de potassium renferme plus de K^3 , les hydroxyles de l'ac. glycuronique montrant de faibles propriétés acides envers les alcalis énergiques.

DEUXIÈME PARTIE

COULEURS DÉRIVÉES DU DICRÉSYLMÉTHANE



§ 1^{er}. — DÉRIVÉS SERVANT DE MATIÈRES PREMIÈRES.

DICRÉSYLMÉTHANE: B_1 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ, B_2 5 MÉTHYLE 4 AMINÉ:



On chauffe, à 100°C ., 100 p. anhydrométhanal-*o*-toluidine: $\text{H}^3\text{C}.\text{H}^3\text{C}^6.\text{Az}=\text{CH}^2$, 250 p. chlorhydrate d'*o*-toluidine et 500 p. d'*o*-toluidine; quand on ne constate plus trace d'aldéhyde, on ajoute 250 p. d'eau et 230 p. NaOH à 30 % , puis enlève l'*o*-toluidine par la vapeur d'eau (36, D. R. P. 55565).



Le même dérivé a été obtenu en chauffant, à 40-50° C., de l'*o.*-nitrotoluène, SO⁴H² puis CH²O et réduisant (D. R. P. 67001).

DICRÉSYLMÉTHANE : B₁ 3 MÉTHYLE 4 AMINOMÉTHYLÉ, B₂ 5 MÉTHYLE 4 AMINOMÉTHYLÉ : C¹⁷H²²Az² = H³C.HAz  CH²  AzH.CH³
H³C CH³



On chauffe, 10 h., au bain-marie, un mélange de : 1 mol. méthanal, 1 mol. monométhyl-*o.*-toluidine (chlorhydrate) et 1 mol. monométhyl-*o.*-toluidine (base).

Le produit étendu d'eau est traité par la soude caustique et la vapeur d'eau, pour enlever l'excès de base n'ayant pas réagi. Le nouveau corps se solidifie; on le fait cristalliser dans l'alcool, d'où il se sépare en tables incolores fondant à 86-87° C. (D. R. P. 67478).

Le dérivé diéthylé, préparé avec l'éthyl-*o.*-toluidine, fond à 92-93° C. (D. R. P. 68004).

DICRÉSYLMÉTHANE : B₁ 5 MÉTHYLE 2.4 DIAMINÉ, B₂ 3 MÉTHYLE 4.6 DIAMINÉ : C¹⁵H²⁰Az⁴ = H²Az  -CH²-  AzH² ?
H³C CH³
AzH² H²Az

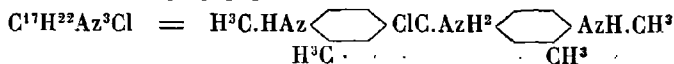
On chauffe, au bain-marie, 3 kil. méthanal, 27 kil. *m.*-crésylène-diamine et 10 k. SO⁴H² dilué dans 400 lit. d'eau (D. R. P. 52324).

DICRÉSYLMÉTHANE : B₁ 5 MÉTHYLE 4 AMINO 2 HYDROXYLÉ, B₂ 3 MÉTHYLE 4 AMINO 6 HYDROXYLÉ : C¹⁵H¹⁸Az²O² = H²Az  CH²  AzH² ?
H³C CH³
OH HO

On condense l'aldéhyde formique avec le *m.*-aminocrésol, d'après les procédés indiqués dans la D. R. P. 58955 (p. 858). Ce corps cristallise dans l'alcool et fond à 225° C.; il possède des propriétés à la fois phénoliques et basiques (D. R. P. 75138, 75373).

§ 2. — AURAMINES.

Auramine G. [B.] [I.] :



On chauffe, vers 125° C., au bain d'huile, dans une marmite autoclave en fonte émaillée, munie d'un agitateur : 25 p. diméthylidiamidodicrésylméthane (voir ci-dessus), 6 p. soufre, 240 p. sel marin, 14 p. sel ammoniac. On envoie dans la marmite un courant de gaz ammoniac sec, sous une pression de 1/4 à 1/3 d'atmosphère. Quand

on juge la production de couleur arrivée au maximum, on traite la cuite par l'eau froide pour dissoudre les sels et, ensuite, par de l'eau à 80°C. Le liquide filtré est précipité par NaCl (D. R. P. 67478).

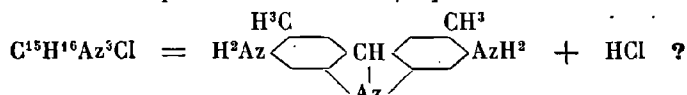
L'auramine G. se dépose de sa solution dans l'alcool amylique en feuillets solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle teint le coton mordancé au tannin, en jaune plus vert que l'auramine O.

Un homologue de l'auramine G. a été préparé en partant du diéthyl-diaminodiacrésylméthane, qui fond à 92-93° C. (D. R. P. 68004).

Une autre auramine tétraméthylée a été obtenue dans les mêmes conditions que ci-dessus, avec le tétraméthyl-diaminodiacrésylméthane (D. R. P. 71320).

§ 3. — ACRIDINES.

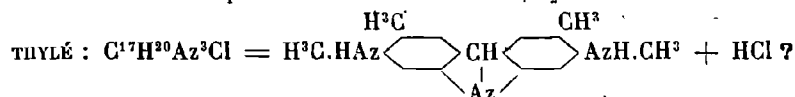
TOLU-ACRIDINE : B_1 4 AMINO 5 MÉTHYLE, B_2 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ :



Jaune d'acridine [L.]. — On chauffe sous pression, à 150° C., 35 kil. tétramino-diacrésylméthane, 90 kil. HCl et 270 lit. d'eau; il y a départ de AzH^3 . La leucobase qui prend naissance, oxydée par Fe^2Cl^6 , donne le jaune d'acridine (D. R. P. 52324). C'est une poudre jaune, soluble en jaune dans l'eau et dans l'alcool, avec une fluorescence verte. La solution aqueuse précipite en jaune par HCl et par NaOH. La solution sulfurique jaune précipite en jaune par dilution.

Le jaune d'acridine teint la soie en jaune verdâtre fluorescent, et en jaune le coton mordancé au tannin. Il est moins employé que l'orangé d'acridine.

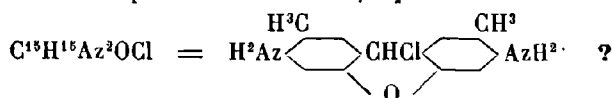
TOLU-ACRIDINE : B_1 4 AMINOMÉTHYLE 5 MÉTHYLÉ, B_2 3 MÉTHYLE 4 AMINOMÉ-



On chauffe sous pression, à 140° C., avec des ac. dilués, le diméthyl-tétramino-diacrésylméthane (D. R. P. 70935, 71362).

§ 4. — PYRONINES.

TOLUPYRONINE : B_1 4 AMINO 5 MÉTHYLE, B_2 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ :



Le diaminodihydroxydicrésylméthane (aldéhyde formique sur 2 amino 1.4 crésol), chauffé, au bain-marie, avec SO^2H^2 , donne un oxyde qui, traité par Fe^2Cl^6 , se transforme en couleur du genre des pyronines (D. R. P. 75138).

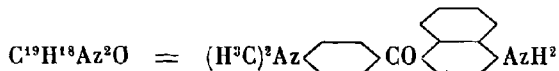
§ 3. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA CRÉSYLMÉTHANONE.

Une couleur appartenant à ce groupe a été préparée en condensant l'ac. α -toluïque avec le pyrogallol. Elle fond à 141-142° C. (D. R. P. 50450).

TROISIÈME PARTIE

COULEURS DÉRIVÉES DU PHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE

PHÉNYLNAPHTYLMÉTHANONE : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, N_2 4 AMINÉ :

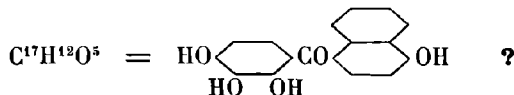


On chauffe 2 h., au bain-marie, 20 p. α -naphtanilide (α -naphtoïque et aniline), 40 p. diméthylaniline et 16 p. PhOCl^3 . Le produit est dédoublé par un ac. étendu. La cétone cristallise dans l'alcool en aiguilles gris blanc fusibles à 115° C. (D. R. P. 44077).

L'homologue diéthylé n'a pu être obtenu cristallisé.

En opérant avec le β -naphtanilide (β -naphtoïque et aniline) et la diméthylaniline, on a une cétone isomère en aiguilles jaune verdâtre fondant à 127° C. (D. R. P. 44077). Le dérivé diéthylé est une poudre cristalline verdâtre fusible vers 74-75° C.

PHÉNYLNAPHTYLMÉTHANONE : B_1 2.3.4 TRIHYDROXYLÉ, N_2 4 HYDROXYLÉ :



Jaune d'alizarine W. [B.]. — On l'obtient en chauffant l' α -naphtol avec l'ac. gallique, en présence de ZnCl^2 . Par cristallisation dans l'alcool, on a des prismes jaune vert renfermant H^2O et fondant à 246° C. en brunissant.

L'hydrazone fond à 210° C. et le dérivé tétracétylé à 129° C. La solution sulfurique rouge foncé se décompose en α -naphtol et ac. gallique. Les ac. étendus donnent le même résultat en chauffant à 130° C. (46, D. R. P. 50450).

TABEAU :

TABLEAU DES COULEURS DÉRIVÉES DU

FORMULES DES COULEURS	DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE.	AMINE	AGENT DE CONDENSATION
I. — Bleu d'hydrol.			
$(H^3C)^2Az \text{---} \text{CH} \cdot Cl \text{---} Az(CH^3)^2 \text{ ?}$	Tétraméthyl-diamino-diphénylméthanone.		Zn et NaOH.
$(H^3C)^2Az \text{---} CCl^2 \text{---} Az(CH^3)^2 \text{ ?}$	Tétraméthyl-diamino-diphénylméthane.		O.
$(H^3C)^2Az \text{---} CCl^2 \text{---} Az(CH^3)^2 \text{ ?}$ $+ ZnCl^2$	Tétraméthyl-diamino-diphénylméthanone.		HCl et Zu.
$(H^3C)^2Az \text{---} C \text{---} (CH^3)^2$ $Cl \text{---} AzH^3$	Tétraméthyl-diamino-diphénylméthane.	Gaz ammoniac.	S.
	Tétraméthyl-diamino-diphénylméthanone.	Sel ammoniac.	ZnCl ² .
	CH. [C ⁶ H ⁴ .Az(CH ³) ²] ² .	Aniline.	S.
	Tétraméthyl - diamino - diphénylméthanone.	Sel ammoniac.	ZnCl ² .
	Tétraméthyl - diamino - diphénylméthanone.	Acétamide.	ZnCl ² .
	Tétraméthyl - diamino - diphénylméthanone.	Urée.	ZnCl ² .
	Chlorhydrate d'auramine.	Éthylène-diamine.	
	Tétraméthyl - diamino - diphénylméthanone.	Aniline.	—
	— — — —	o.-Toluidine.	—
	— — — —	p.-Toluidine.	—
	— — — —	α - m.-Xylidine	—
	— — — —	Cumidine.	—
	— — — —	m.-Phénylëndiam.	—
	— — — —	m.-Crésylëndiam.	—
	— — — —	α-Naphtylamine.	—
	— — — —	β-Naphtylamine	—
	— — — —	Pipéridine.	—
	Tétraméthyl - diamino - diphénylméthanol.	Ammoniac et AzH ⁺ Cl.	S et NaCl.
	— — — —	Gaz ammoniac.	Chloranile.
	Tétraméthyl - diamino - diphénylméthaneethiol.	Ammoniac et AzH ⁺ Cl.	S et NaCl.
	— — — —	Gaz ammoniac.	Chloranile.
	Tétraméthyl - diamino - diphényl-exosulfonique	Gaz ammoniac.	Nitrobenz.
	Tétréthyl-diamino-diphénylméthanone.	Acétamide.	ZnCl ² .
	Diméthyl-diamino-o.-dicrésylméthane.	Gaz ammoniac.	S et NaCl.
	Diméthyl-diamino-o.-dicrésylméthane.	AzH ⁺ Cl.	ZnCl ² .
	Tétraméthyl-diamino-o.-dicrésylméthane.	Gaz ammoniac et AzH ⁺ Cl.	S.
	Diéthyl-diamino-o.-dicrésylméthane.	Ammoniac et AzH ⁺ Cl.	S et NaCl.

DIPHÉNYLMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES

TEMPÉRATURE ET DURÉE DE LA RÉACTION	NOM COMMERCIAL	LITTÉRATURE	OBSERVATIONS
— Auramines.			
120-130° C.	Bleu d'hydrol.	D. R. P. 27032, 2, 21, 45, 58, 64.	Bleu dans l'ac. acétique. Teint en bleu la laine et le coton mordancé au tannin.
	Hydroléine.	P. A. R. 5874.	Soluble en bleu dans l'eau légèrement acétique; teint en bleu le coton mordancé au tannin.
180-200° C.	Auramine O.	D. R. P. 53614.	
150-160° C.	Auramine O.		
200° C.		D. R. P. 53614.	<i>Phénylauramine.</i>
150-160° C. 4-5 h.	Auramine O. [B]. [L].	D. R. P. 29060.	Poudre jaune soufre, soluble en jaune dans H ₂ O ou l'alcool. A 100° C., l'eau, ainsi que HCl, la décompose en sel ammoniac et CO = [C ⁶ H ⁴ .Az(CH ₃) ₂]. Par AzH ₃ , précipité dont la solution éthérée incolore devient jaune intense par l'ac. acétique. La solution sulfurique jaune de l'auramine devient incolore par dilution. Teint en jaune le coton mordancé au tannin, et sert à colorer le papier.
180-200° C. 10-12 h.		D. R. P. 38433.	
160-180° C. 10 h.		D. R. P. 31936.	
		42.	
		13, 42. D. R. P. 29060.	<i>Phénylauramine.</i> On l'obtient aussi en chauffant l'auramine avec l'aniline.
		D. R. P. 29060.	<i>o.-Crésylauramine.</i> On l'obtient aussi en chauffant l'auramine avec l'o.-toluidine.
		42. —	
200° C. 4 h.		D. R. P. 29060.	Teint en jaune orangé le coton mordancé au tannin.
		—	
		42. —	
		D. R. P. 29060.	
		—	
	Auramine G.	D. R. P. 58277.	
150° C. 8 h.	Auramine O. Auramine O.	D. R. P. 70908. D. R. P. 58277.	Au lieu du chloranile on peut prendre la quinone ou un dérivé nitré aromatique.
150° C. 8 h.	Auramine O.	D. R. P. 70908.	
110-160° C., 10 h.	Auramine O.	P. A. W. 8484.	On peut aussi chauffer à sec, à 130-150° C., le sel ammoniacal de l'ac. exosulfonique.
180-200° C., 10 h.		D. R. P. 38433.	
175° C.	Auramine G. [L]. [B].	D. R. P. 67478.	Poudre jaune, soluble en jaune dans l'eau et dans l'alcool. Par HCl, décoloration lente à froid, et rapide à chaud; par NaOH, précipité et odeur d'AzH ₃ . Dans SO ³ H ₂ , solution incolore avec dégagement de gaz. En teinture les tons sont plus verts que ceux de l'auramine O.
		—	
		D. R. P. 71320.	
175° C.		D. R. P. 68004.	

II. — Acri-			
	$\begin{matrix} \text{H}^2\text{Az} < \text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH}^2 < \text{C}_6\text{H}_4 > \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 & \text{H}^2\text{Az} \end{matrix}$	<p>HCl dilué.</p> <p>—</p> <p>10 p. HCl à 30^o/o, 30 p. H²O.</p>	
	<p>Tétramino - dicrésylméthane.</p>	<p>10 p. HCl à 30^o/o, 30 p. H²O.</p>	
III. — Pyro-			
	<p>Diéthyl - diamino - dihydroxy-diphénylméthane.</p>	<p>ZnCl², SO⁴H²</p>	
	<p>Tétraméthyl-diamino-dihydroxy-diphénylméthane.</p>	<p>—</p>	
	<p>Tétraméthyl-diamino-diphénylméthane.</p>	<p>—</p>	
	<p>Tétréthyl-diamino-dihydroxy-diphénylméthane.</p>	<p>—</p>	
	<p>H²Az < C₆H₄ > CH < C₆H₄ > AzH²</p>	<p>SO⁴H².</p>	
IV. — Couleurs			
	<p>Pyrogallol.</p>	<p>Ac. acétique.</p>	<p>ZnCl² ou SO⁴H².</p>
	<p>Pyrogallol.</p>	<p>Chlorure ou anhydride d'acide.</p>	<p>ZnCl² ou SO⁴H².</p>
	<p>—</p>	<p>Ac. benzoïque ou C⁶H⁵.CCl³.</p>	<p>ZnCl² ou SO⁴H².</p>
	<p>—</p>	<p>Phénol <i>o.</i> ou <i>m.</i>-carboxylique, ac. protocatéchique, β-résorcylique.</p>	<p>—</p>
	<p>Ac. gallique.</p>	<p>α-Naphtol.</p>	<p>ZnCl².</p>

dines.			
150° C., puis on oxyde.		D. R. P. 52324.	
		O. R. P. 70935, 71362.	
Plusieurs heures à 140° C., puis on oxyde par Fe ² Cl ⁶ .	Orangé d'acridine [L.].	D. R. P. 70935. P. A. L. 6400.	Poudre orangée. Soluble en orangé dans H ² O ou l'alcool avec fluorescence verte, devient rouge par HCl, et précipite en jaune par NaOH. Dans SO ⁴ H ² fluorescence puis, par dilution, rouge et orangé. Teint la soie en orangé fluorescent.
—	Jaune d'acridine [L.].	D. R. P. 52324.	Poudre jaune, solution aqueuse jaune avec fluorescence verte précipite en jaune par HCl ou NaOH. Dans SO ⁴ H ² jaune clair précipitant en jaune par dilution. Teint la soie en jaune vert avec fluorescence jaune vert.
nines.			
Puis on oxyde par O ou Fe ² Cl ⁶ .	Rouge d'acridine 3 B. [L.].	D. R. P. 54190, 58955. P. A. F. 4146.	Cristaux verts solubles en rouge dans l'eau ou dans l'alcool avec une fluorescence jaune. La solution sulfurique rouge jaune devient rouge par dilution. Teint le coton, la soie et la laine en rouge.
100° C., puis on oxyde.	Pyronine G. [L.].	D. R. P. 58955, 59003.	
	Rouge Casan [Ge.].	P. A. G. 5605.	On nitre, réduit, diazote, décompose par H ² O, condense avec SO ⁴ H ² , puis oxyde.
—	Pyronine B [L.].	D. R. P. 54190.	Mêmes propriétés que les précédents. Donne en teinture des nuances plus bleuâtres.
Fe ² Cl ⁶ .	Orangé de pyronine [L.].	D. R. P. 75138, 75373.	Teint le coton, la soie et la laine en orangé.
cétoniques.			
	Jaune d'alizarine C. [B.]. (<i>Gallacétophénone</i>).	11. D. R. P. 50238.	Pâte jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide, devenant brune par NaOH et jaune clair dans SO ⁴ H ² . Teint en jaune vert le coton mordancé à l'alumine.
		D. R. P. 49149, 50450, 54661.	
	Jaune d'alizarine A. [B.].	—	Pâte jaune gris, soluble dans H ² O bouillante, s'oxydant en vert par NaOH. Avec SO ⁴ H ² jaune précipitant en blanc par H ² O. Teint en jaune orangé le coton mordancé à l'alumine.
		9, 46, D. R. P. 49149, 72446.	
	Jaune d'alizarine W. [B.].	46, D. R. P. 50450.	

TECHNIQUE DES COULEURS DÉRIVÉES DU DIPHÉNYLMÉTHANE

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

AURAMINES. — **Auramine O** (*Sel ammoniac sur tétraméthyl-diaminobenzophénone*). — La préparation de ces couleurs n'exige aucun appareil particulier. On se sert de marmites en fonte brute ou émaillée, autoclaves ou non et munies d'agitateurs, pour faciliter la réaction. On chauffe au bain d'huile, à 200° C., dans une marmite émaillée, 25 p. tétraméthyl-diaminobenzophénone; 25 p. AzH^+Cl ; 23 p. ZnCl^2 .

Le mélange fond et se colore peu à peu en jaune. On active la réaction en remuant fortement la masse. Après 4 ou 5 h. de chauffe, la couleur est arrivée à son maximum de développement; la température de la cuite est alors de 150 à 160° C., et un échantillon doit se dissoudre sans trouble dans l'eau chaude. On laisse refroidir et reprend le tout par de l'eau froide, légèrement acidulée par HCl pour enlever ZnCl^2 et l'excès de AzH^+Cl . Le résidu est alors épuisé par l'eau bouillante. On filtre, précipite la couleur par NaCl , et purifie le précipité par cristallisation (D. R. P. 29060).

A côté de cet ancien procédé, il faut placer celui de Feer, qui utilise le carbure au lieu de la cétone. On chauffe au bain d'huile, vers 175° C., un mélange de : 12^k,7 tétraméthyl-diaminodiphénylméthane; 3^k,2 S; 120^k NaCl ; 7^k AzH^+Cl .

Le sel marin ne sert que d'interposant. On peut opérer de la même façon, sans avantage d'ailleurs, avec l'hydrol (D. R. P. 58278).

Rappelons que l'on a fait aussi agir, à 150° C., le gaz ammoniac sec, sous une faible pression, sur le produit de l'action du chloranile sur le tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, son hydrol correspondant (D. R. P. 70908), ou sur son dérivé exosulfonique, avec ou sans adjonction d'oxydant (P. A. W. 8484).

Les auramines substituées, qui ont très peu ou pas d'emploi, se préparent en chauffant la tétraméthyl-diaminodiphénylméthane avec de l'aniline ou une aniline mono-alcoylée en présence de ZnCl^2 (13, 42, D. R. P. 29060).

L'auramine G. se prépare, comme son homologue inférieur, par l'action du gaz ammoniac sur un mélange de S et de diméthyl-diaminodiacétylméthane (D. R. P. 67478).

ACRIDINES. — Orangé d'acridine NO. [L.] (*Tétraméthyl-diaminobenzacridine*). — On chauffe, à 140° C., plusieurs heures, dans un autoclave en fonte émaillée, une solution de 5 kil. tétraméthyltétraminodiphénylméthane avec 10 k. HCl à 30 % et 30 lit. d'eau. Le produit de la réaction est étendu d'eau acidulée, s'il est nécessaire ; la liqueur filtrée est oxydée à froid par le chlorure ferrique, et précipitée par le chlorure de zinc. La matière colorante se dépose ; on filtre, lave à l'eau salée, additionnée de $ZnCl^2$, et purifie en redissolvant et précipitant à nouveau (D. R. P. 59179, 67609, 68908, 70935).

Le jaune d'acridine (*Diaminodiméthyletoluacridine*) se prépare de la même façon en partant du tétraminodicrosylvméthane (D. R. P. 52324).

PYRONINES. — Rouge d'acridine 3 B. [L.]. — On le prépare comme la pyronine G en partant de l'oxyde de diéthyl-diaminodiphénylméthane (CH^2Cl^2 ou CH^2O sur diéthylamino-*m.*-phénol).

Pyronine G. [L.]. — On dissout à chaud 2 k. 7 oxyde de tétraméthyl-diaminodiphénylméthane (p. 838) dans 4 k. HCl et 120 lit. d'eau. Dans la solution froide et toujours maintenue acide, on verse une solution aqueuse de nitrite, aussi longtemps qu'il se précipite de la couleur ; il faut environ 0 k. 800 de nitrite.

On peut aussi oxyder 10 k. d'oxyde dissous dans 200 lit. d'eau, 4 k. HCl et 4 k. $C^3H^4O^2$ à 50 % , par 4 k. PbO^2 en suspension dans l'eau. La matière colorante précipitée est purifiée comme à l'ordinaire (D. R. P. 58955, 59003 ; voir aussi D. R. P. 54190 et P. A. F. 4146).

Pyronine B. [L.]. — On opère comme ci-dessus, avec l'oxyde de tétréthyl-diaminodiphénylméthane (D. R. P. 59003).

COULEURS DE LA DIPHÉNYLMÉTHANONE. — Jaune d'alizarine C. [B.]. — Elle se prépare comme les autres du même genre, en condensant l'ac. acétique avec l'acide pyrogallique, en présence de $ZnCl^2$ (Voir Nencki & Siebert, 11, 12).

Jaune d'alizarine A. [B.]. — On chauffe, à l'ébullition, 20 k. pyrogallol dans 40 p. d'alcool à 90 % et l'on verse 40 p. $C^3H^3.CCl^3$. Il se produit une réaction très vive et le tout se colore en rouge. On verse dans 3000 k. d'eau bouillante et filtre chaud ; par refroidissement, le jaune cristallise (D. R. P. 54661).

La D. R. P. 49149 indique de chauffer 3 h., à 145° C., 50 kil. pyrogallol, 50 kil. acide benzoïque et 150 kil. $ZnCl^2$.

II. — APPLICATIONS.

Les couleurs diverses dérivées du diphenylméthane, sauf les jaunes d'alizarine, qui teignent sur mordants métalliques, sont de nature basique et s'appliquent comme les couleurs de ce genre.

AURAMINES. — Auramines O et G. [B]. — On les emploie beaucoup pour la coloration des pâtes à papier, et pour la teinture et l'impression des fibres végétales. On doit tenir compte, dans ces opérations, de leur facile décomposition par l'eau bouillante et les ac. minéraux et ne jamais dépasser 80°C. Les marques commerciales I, II et III n'indiquent que des produits plus ou moins riches en couleur pure.

Coton. — On teint comme pour les couleurs basiques sur tissus ou filés mordancés au tannin. L'échantillon n° 124 a été teint avec l'auramine O. L'auramine sert surtout pour obtenir des nuances mode, mélangée à la fuchsine, au violet de Paris et au vert malachite. Avec la safranine, on a des nuances imitant l'alizarine.

En impression, on mêle à l'épaississant de l'ac. tartrique et du tannin (15 % de couleur). On vaporise 1 h. sous pression et passe en émétique, rince et sèche. (Camille Kœchlin, *B. M.* 1884, *proc. verb.*, 31).

Papier. — L'échantillon n° 123 a la composition indiquée p. 442; il a été coloré avec 3/4 % d'auramine II. On obtient un pouvoir colorant plus grand en mélangeant l'auramine avec le jaune naphthol S.

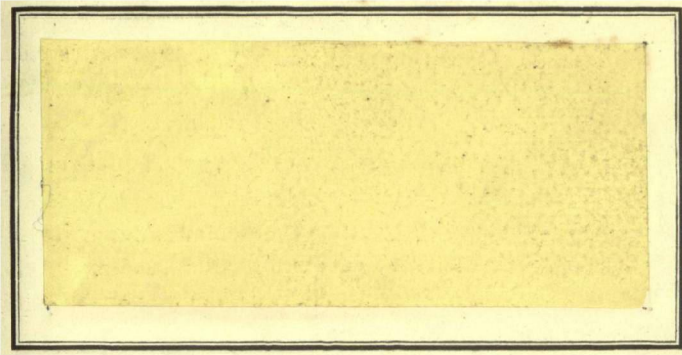
ACRIDINES. — Orangé d'acridine NO. [L]. — On l'utilise particulièrement pour l'impression du coton. On imprime avec un mélange de : 100 p. épaississant (gomme et amidon); 3 p. couleur dissoute dans 25 p. ac. acétique à 50 %; 100 p. tannin en solution à 50 %.

On sèche, vaporise 1/2 heure sous une faible pression de 1/2 atmosphère et passe ensuite, pendant une 1/2 heure, dans une solution froide à 2 % d'émétique; on lave et savonne. (Échantillon n° 126.)

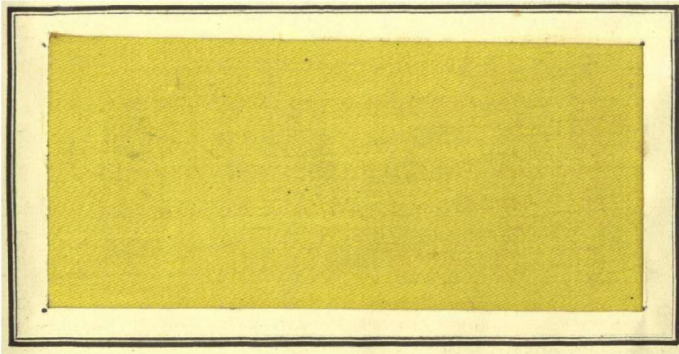
Les autres couleurs d'acridine, *jaune d'acridine*, s'emploient de la même façon; l'orangé NO est la couleur la plus intéressante du groupe.

PYRONINES. — Pyronine G. [L]. — Son principal usage est l'impression du coton. On opère comme pour les autres couleurs basiques, en imprimant la couleur épaissie, mélangée avec du tannin. On sèche, vaporise, passe en émétique, etc. (Échantillon n° 126.)

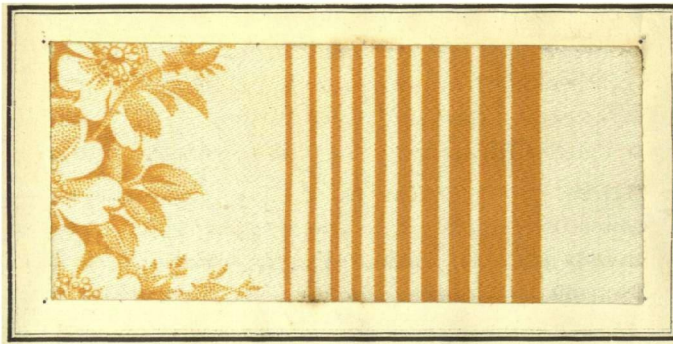
COULEURS CÉTONIQUES. — Jaunes d'alizarine A et C. [B]. — Ils s'emploient en petite quantité pour l'impression des fibres



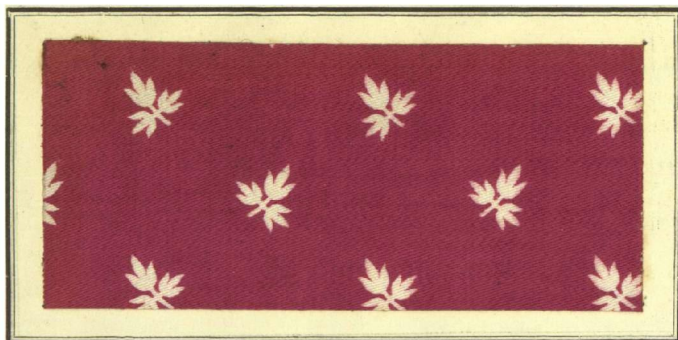
N° 123. — Papier coloré avec l'auramine O (0,75 0/0).



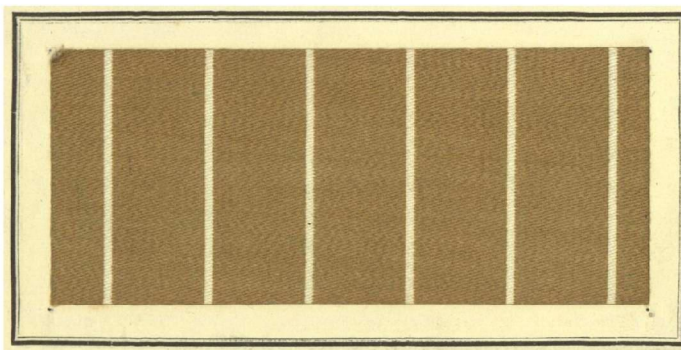
N° 124. — Coton teint avec l'auramine O.



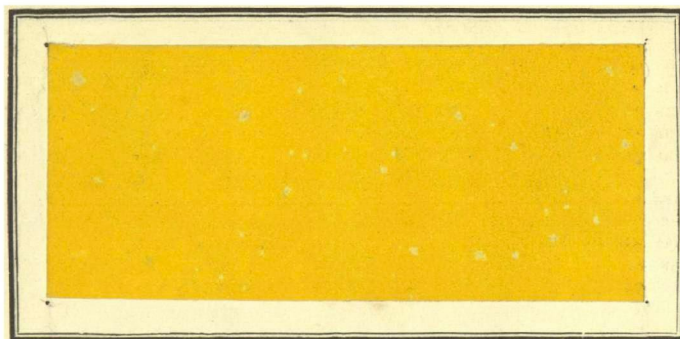
N° 125. — Orangé d'acridine NO' imprimé sur coton.



N° 126. — **Pyronine G** imprimée sur coton.



N° 127. — **Jaune d'alizarine C** imprimé sur coton.



N° 128. — **Jaune indien extra** peint sur papier.

végétales sur mordant d'alumine. On imprime avec 125 gr. jaune d'alizarine; 50 c. c. ac. acétique à 6° B.; 100 c. c. sulfocyanure d'aluminium à 20° B.; 50 c. c. acétate de chaux à 10° B.; 625 gr. épaississant à l'amidon. On vaporise 1 h., lave et savonne.

Nous donnons comme type le jaune d'alizarine C. (Échantillon n° 127.)

COULEURS DE LA XANTHONE. — Jaune indien. — Il sert dans la peinture artistique à l'huile et à l'aquarelle. Il est absolument fixe à la lumière; MM. Lefranc & C^{ie} possèdent un échantillon de jaune indien préparé à la gomme, étendu sur papier, et exposé à la lumière depuis 1855; il n'a pas changé. Sa transparence permet d'obtenir certains effets particuliers. Sa consommation, relativement faible, a encore baissé depuis l'apparition des couleurs d'aniline; on l'estime, pour la France, à environ 1000 k. par an.

Au double point de vue de sa production singulière dans l'organisme et de son application à l'art pictural, il nous a paru intéressant de donner un échantillon de jaune indien. Nous l'avons demandé à l'importante maison Lefranc et C^{ie} de Paris, si estimée pour l'habile préparation des couleurs artistiques, et qui est le principal importateur de ce colorant en France. L'échantillon n° 128, fabriqué dans ses ateliers, est peint sur papier, avec un jaune indien extra, préparé à la gomme arabique comme les couleurs à l'aquarelle.

BIBLIOGRAPHIE DES COULEURS DÉRIVÉES DU DIPHÉNYLMÉTHANE
ET DE SES HOMOLOGUES

0. ROSENSTIEHL....	<i>Bul.</i>	1893	9	117	17. GRAEBE & CARO.	<i>B.</i>	1870	3	746
1. —		1894	11	213	18. DOER.....		1872	5	795
2. —				403	19. MICHLER.....		1876	9	710
3. GRAEBE.....	<i>M. S.</i>	1887		600	20. —				716
4. GRANDMOUGIN... 5. GRAEBE & CARO.	<i>M. S.</i>	1890		279	21. MICHLER & DU- PERTUIS.....				1899
6. FISCHER.....	<i>A.</i>	1871	158	265	22. MICHLER & GRAD- MANN.....				1912
7. DÖBNER.....		1881	206	88	23. GRAEBE & CARO.		1880	13	99
8. GRAEBE.....		1882	210	266	24. DÖBNER.....				1012
9. GRAEBE & EI- CHENGRÜN.....		1889	254	265	25. — & WEISS.		1881	14	1836
10. —				269	26. SPIEGEL.....		1882	15	1964
11. NENCKI & SIE- BERT.....				276	27. RIEDEL.....		1883	16	1609
12. NENCKI & SIE- BERT.....	<i>J. pr.</i>		23	147	28. —				1611
13. STORCK.....		1893	47	401	29. BERTHSEN & BENDER.....				1802
14. V. KOSTANECKI.	<i>M.</i>		12	205-318	30. BERTHSEN & BENDER.....				1971
15. V. KOSTANECKI & TAMBOR.....				15	31. GRAEBE.....				3828
16. NENCKI.....	<i>H.</i>	1893	3° fasc.		32. TOLLENS.....	<i>B.</i>	1884	17	653
					33. GRAEBE.....				1370

34. GEIGY & KÖNIGS.	1885	18	2400	51. GRAEBE & LA-		
35. —			2403	GODZINSKI.....		1733
36. WELLINGTON & TOLLENS.....			3298	52. ELIASBERG & FRIEDLÄNDER...		1752
37. WICHELHAUS....	1886	19	107	53. —		1758
38. V. KOSTANECKI..			2918	54. V. KOSTANECKI & DREHER.....	1893	26 71
39. HEUMANN & WIERNIK.....	1887	20	909	55. WOLFF.....		83
40. BAITHER.....			1731	56. MEYER & SAUL..		1276
41. KLASON.....			2376	57. L. GATTERMANN.		1844
42. FEHRMANN.....			2844	58. H. WEIL.....	1894	27 1403
43. GRAEBE.....			3260	59. EBERHARDT & WELTER.....		1804
44. BAITHER.....			3289	60. V. KOSTANECKI..		1989
45. NATHANSOHN & MÜLLER.....	1889	22	1875	61. KÖNING & V. KOSTANECKI.....		1994
46. GRAEBE & EICHENGRÜN.....	1891	24	967	62. KOMAROWSKI & V. KOSTANECKI..		1997
47. BESTHORN & CURTMAN.....			3039	63. LAGODZINSKI & HARDINE.....		3068
48. V. KOSTANECKI & NESSLER.....			1894-3980	64. H. WEIL.....		3316
49. GRAM.....	1892	25	302	65. STAEDEL.....		3362
50. V. KOSTANECKI..			1640			

BREVETS ALLEMANDS

§ 1^{er}. — Relatifs aux corps servant de matière première.

D. R. P.

27032. — 23 oct. 1883. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation des diamino-benzhydrols tétracoylés et transformation de ces corps en leuco-bases de la série de la rosaniline par leur condensation avec des amines aromatiques. — *M. S.* 1884, 178.
27789. — 18 déc. 1883. *M. S.* 1883, 338. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
37730. — 18 mars 1886. D^r A. KERN.
Préparation de dialcoyle-amino-thiobenzoïque chloré et de tétracoylé-diaminothiocétone par l'action du sulfochlorure de carbone sur les amines aromatiques tertiaires. — *F. I.*, 94.
38789. — 15 mai 1886. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation des acides mono et disulfoniques de la tétraméthyl-diamino-benzophénone et de la tétréthyl-diamino-benzophénone. — *M. S.* 1887, 19.
39074. — 1^{er} juil. 1886. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de thiobenzophénones diaminées et tétracoylées. — *M. S.* 1887, 30.
40374. — 21 oct. 1886. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Transformation des diamino-benzophéones tétracoylées en dérivés correspondants de la thiobenzophénone. — *M. S.* 1887, 717. — Add. à D. R. P. 39074.
41751. — 10 avril 1887. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d'aminobenzophénone dialcoylée. — *M. S.* 1887, 1237.
42853. — 27 oct. 1887. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Perfectionnements dans la préparation des aminodiphényle et aminophénylnaphtylcétones. — *M. S.* 1888, 49. — Add. à D. R. P. 41751.
44077. — 26 oct. 1887. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de diamino-benzophéones tétracoylées. — *M. S.* 1888, 659. Add. à D. R. P. 41751.

44238. — 3 août 1887. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation des amides dialcoylaminobenzoïques mono et disubstituées. — *M. S.* 1888, 1342.
45806. — 7 juin 1888. **KALLE & Co.**
Préparation d'aminobenzhydrols mono et dialcoylés. — *M. S.* 1888, 1353.
53937. — 27 nov. 1889. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation du diaminodiphénylméthane. — *M. S.* 1890, 1086.
54190. — 10 avril 1889. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.**
Nouvelles matières colorantes basiques rouges dérivées du diphénylméthane. — *M. S.* 1890, 107.
54621. — 20 mars 1890. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de la tétraméthyl-diaminodiphénylméthane-sulfone. — *M. S.* 1890, 1297.
55565. — 16 déc. 1889. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation du diaminodiphénylméthane et de ses homologues. — *M. S.* 1891, 202. — Add. à D. R. P. 53937.
55848. — 23 fév. 1889. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.**
Préparation de bases du groupe diaminodiphénylméthane. — *M. S.* 1891, 330.
58072. — 17 mars 1890. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation du diphényldiaminodiphénylméthane. — *M. S.* 1891, 650. — 2^e add. à D. R. P. 53937.
58198. — 24 déc. 1890. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation du tétraméthyl-diaminothiobenzhydrol. — *M. S.* 1891, 883.
58360. — 29 nov. 1890. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de nitro et d'aminocétone aromatiques. — *M. S.* 1891, 885.
58955. — 25 juin 1889. **A. LEONHARDT & Co.**
Préparation des tétralcoyldiaminodioxydiphénylméthanes. — *M. S.* 1890, 433.
59811. — 23 oct. 1890. **J.-R. GEIGY & Co.**
Procédé de préparation d'acides disulfoniques du dibenzyl-diéthyle-diaminodiphénylméthane. — *M. S.* 1892, 42.
63081. — 24 juin 1890. **A. LEONHARDT & Co.**
Procédé de préparation des tétralcoyldiaminodioxydiphénylméthanes. — *M. S.* 1892, 112. — Add. à D. R. P. 58955.
67001. — 5 mars 1892. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.**
Préparation du dinitrodiphénylméthane et homologues. — *M. S.* 1893, 42.
67434. — 21 janv. 1892. **H. WEIL, cédé à FARBENFABR. VORM. F. BAYER & Co.**
Procédé de préparation d'acides sulfoniques dérivés des tétralcoyle-diaminodiphénylméthanes. — *M. S.* 1893, 39.
72490. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation du dinitrodioxydiphénylméthane et du dinitro-diéthoxydiphénylméthane.
72808. — 9 sept. 1892. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation de cétone avec la tétraméthyl ou éthyldiaminobenzophénone.
73147. — 13 mars 1893. **KALLE & Co.**
Préparation d'acides sulfoconjugués des aminobenzhydrols dialcoylés. — *M. S.* 1893, 811. — Add. à D. R. P. 45806.

73267. — 30 déc. 1892. DURAND, HUGUENIN & Co.
Préparation d'ac. thiodioxydiphénylémethanesulfoniques. — *M. S.* 1894, 69.
73946. — 26 fév. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation du dinitrodioxydiphénylémethane et du dinitro-diéthoxydiphénylémethane. — *M. S.* 1894, 85. — Add. à d. r. p. 72490.
73951. — 22 mars 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation du dinitrodioxydiphénylméthane et du dinitro-dinitrodiéthoxydiphénylméthane. — *M. S.* 1893, 298. — Add. à d. r. p. 72490.
75261. — 19 fév. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'un dérivé du diphénylémethane par réduction électrolytique du *p.*-nitrotoluène en solution sulfurique. — *M. S.* 1894, 132.
75334. — 17 sept. 1893. HUGO WEIL.
Préparation du cyanure du tétraméthyl-diaminobenzhydrol. — *M. S.* 1894, 149.
76931. — 30 déc. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs vert bleu teignant sur mordant avec le tétra-alcoyldiaminobenzhydrol.
79320. — 8 mars 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation, avec les tétralcoyldiaminobenzhydrols, de couleurs bleu vert teignant sur mordant.
- P. A. B.
9354. — 23 fév. 1889 (refusée). FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de bases aminobenzylées. — *M. S.* 1891, 330.
13696. — 8 sept. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de cétones benzylées dérivées de la tétra-méthyle (ou tétréthyle) diaminobenzophénone. — *M. S.* 1893, 265.
- P. A. D.
5676. — 24 mars 1893. DAHL & Co.
Procédé de préparation d'aminonaphtylméthanes substitués par des restes aromatiques. — *M. S.* 1893, 303.
- P. A. F.
6324. — 27 oct. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Acides sulfoconjugués des tétralcoyldiaminodiphénylémethanes. — *M. S.* 1893, 205. — Add. à d. r. p. 67434.
6497. — 12 janv. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation du diéthoxydiaminodiphénylémethane. — *M. S.* 1893, 230. — Add. à d. r. p. 53937.
6577. — 15 fév. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Produits de condensation de la formaldéhyde et des nitrophénols ou des nitrophénols-éthers. — *M. S.* 1893, 263.
- P. A. G.
7591. — 22 juil. 1892. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Préparation du benzyl-diaminodiphénylémethane. — *M. S.* 1893, 164.
- P. A. L.
5765. — 2 déc. 1889. A. LEONHARDT & Co.
Préparation d'oxydes des tétralcoyldiaminodiphénylémethanes. — *M. S.* 1890, 434.
- P. A. R.
5874. — 27 mars 1890. REMY EHRHARDT & Co.
Matières colorantes bleues préparées avec les tétralcoyldiaminobenzophénone. — *M. S.* 1891, 445.

§ 2. — Auramines.

- D. R. P.
29060. — 11 mars 1884. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs jaunes, rouge orangé et brunes appelées auramines, par l'action de l'ammoniaque et des amines sur les dérivés tétralcylés de la diaminobenzophénone. — *M. S.* 1884, 847.
31936. — 9 mai 1884. EWER & PICK, cédé à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs jaunes et brun jaune par l'action de l'urée sur les amines aromatiques et la tétralcylediaminobenzophénone. — *F. I.*, 102.
38433. — 3 juin 1886. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement à la préparation de l'auramine. — *M. S.* 1886, 1239.
53614. — 8 août 1889. A. FEER, cédé à J.-R. GEIGY & Co et à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs basiques jaune et orangé jaune. — *F. II.*, 60.
58277. — 8 oct. 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de l'auramine. — *M. S.* 1891, 884. — Add. à D. R. P. 53614.
67478. — 9 mai 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleur jaune basique du groupe de l'auramine, préparée avec le diméthyle-diamino-di-*o*-crésylméthane symétrique. — *M. S.* 1893, 74.
68004. — 7 juil. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation d'une couleur jaune basique du groupe de l'auramine au moyen du diéthylediamino-diortho-crésylméthane symétrique. *M. S.* 1893, 75. — Add. à D. R. P. 67478.
70908. — 18 janv. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de l'auramine. — *M. S.* 1893, 263. — Add. à 53614.
71320. — 13 mars 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une auramine. — *M. S.* 1893, 297. — Add. à D. R. P. 53614.
77329. — 1^{er} déc. 1892. FARBENFABRIKEN VORM F. BAYER & Co.
Préparation de l'auramine. — *M. S.* 1895, 9.
- P. A. K. — 10363. — 14 sept. 1893. KERN & SANDOZ.
- P. A. W.
8484. — 14 juil. 1892. FARBENFABRIKEN VORM F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de l'auramine. — *M. S.* 1893, 168.
- B. F. — 228023. — 18 fév. 1893. FARBENFABRIKEN VORM F. BAYER & Co.
Préparation de leuco-auramine et de couleurs de la série des auramines. — *M. S.* 1893, 248.

§ 3. — Acridines.

- D. R. P.
52324. — 27 juin 1889. A. LEONHARDT & Co.
Préparation d'une couleur jaune dérivée de l'acridine, avec l'aldéhyde formique et la *m*-crésylènediamine. — *F. II.*, 109.
59179. — 16 déc. 1890. A. LEONHARDT & Co.
Matière colorante orangée à noyau d'acridine. — *M. S.* 1891, 1227.
67609. — 7 fév. 1890. A. LEONHARDT & Co.
Préparation d'une couleur orangée d'acridine. — Add. à D. R. P. 59179.
68908. — 7 fév. 1890. A. LEONHARDT & Co.
Préparation d'une couleur orangée d'acridine.

70935. — 7 mai 1892. A. LEONHARDT & Co.
Couleurs orangées de la série de l'acridine. — *M. S.* 1893, 264. — Add.
à D. R. P. 59179.
71362. — 8 mai 1892. A. LEONHARDT & Co.
Préparation d'une couleur orangée de l'acridine. — 2^e add. à D. R. P. 68908.
- P. A. L. — 5790. A. LEONHARDT & Co.
6400. — 16 déc. 1889 (retirée). A. LEONHARDT & Co.
Procédé de préparation de couleurs rouge orangé appartenant à la
série de l'acridine. — *M. S.* 1892, 142.

§ 4. — Pyronines.

- D. R. P.
54190. — 11 avril 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Couleurs rouges basiques dérivées du diphenylméthane. *M. S.* 1890, 107.
59003. — 2 déc. 1889. A. LEONHARDT & Co.
Couleurs rouges basiques du groupe des pyrones. — *M. S.* 1890, 751.
75138. — 17 juin 1893. A. LEONHARDT & Co.
Couleur basique du groupe des pyrones. — *M. S.* 1894, 130. — Add. à
59003.
75373. — 17 juin 1893. A. LEONHARDT & Co.
Procédé de préparation du diamino-dioxy-ditolylméthane. — *M. S.*
1894, 150. — 2^e add. à D. R. P. 58955. — 1^{re} add. à D. R. P. 63081.
- P. A. F. — 4146. — 1^{er} mai 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Perfectionnement dans la préparation des couleurs rouges de la série
du diaminodiphénylméthane. — *M. S.* 1890, 107. — Add. à D. R. P. 54190.
- P. A. G. — 5605. — 6 sept. 1889. GERBER & Co.
Préparation d'une couleur basique rouge du triphénylméthane, avec le
tétraméthyl-diaminodiphénylméthane. — *F.* II, 64.

§ 5. — Couleurs dérivées de la diphenylméthanone.

- D. R. P.
49149. — 23 avril 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs oxycétoniques teignant sur mordant. — *M. S.* 1889, 1473.
50238. — 27 mai 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Teinture et impression avec la gallacétophone. — *M. S.* 1889, 1468.
50450. — 28 mai 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs oxycétoniques teignant sur mordant. — *M. S.* 1890, 103. —
Add. à D. R. P. 49149.
50451. — 27 mai 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs oxycétoniques teignant sur mordant. — *M. S.* 1890, 104. —
Add. à D. R. P. 49149.
54661. — 5 mai 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de la trioxybenzophénone. — *M. S.* 1891, 209.
72446. — 9 nov. 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs oxycétoniques jaunes au moyen
de l'acide protocatéchique et des phénols. — *M. S.* 1893, 298.

CHAPTRE XVI

COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES

Ce chapitre étant très chargé, nous en donnons le sommaire.

I^o PARTIE. — COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES.

Généralités. — Historique. — Définition. — Constitution. — Relations entre les corps colorés et les corps incolores. — Influence des groupes sur la nuance des couleurs. — Méthodes de préparation. — Action des divers agents chimiques. — Résistance à la lumière et aux agents chimiques.

- I. — TRIPHÉNYLMÉTHANE. — § 1^{er}. Couleurs *p.*-monaminées. — § 2. *p.*-diaminées. — technique et applications. — § 3. *p.*-triaminées. — technique et applications. — § 4. *p.*-dihydroxylées. — § 5. *p.*-trihydroxylées. — § 6. *p.*-amino-*p.*-hydroxylées.
- II. — DIPHÉNYLCRÉSYLMÉTHANE. — § 1^{er}. Couleurs *p.*-monaminées. — § 2. *p.*-diaminées. — § 3. *p.*-triaminées. — technique et applications. — § 4. *p.*-trihydroxylées.
- III. — DIPHÉNYLNAPHTHYLMÉTHANE.
- IV. — PHÉNYLDICRÉSYLMÉTHANE.
- V. — TRICRÉSYLMÉTHANE.
- VI. — APPENDICE.

II^o PARTIE. — PHÉNYLACRIDINE ET HOMOLOGUES.

III^o PARTIE. — ROSAMINES OU ROSINDAMINES.

IV^o PARTIE. — PHTALÉINES.

V^o PARTIE. — TABLEAU DES COULEURS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES.

VI^o PARTIE. — BIBLIOGRAPHIE ET BREVETS.

1^{re} PARTIE. — COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES.

Généralités. — *Historique.* — Les couleurs dérivées du triphénylméthane forment un groupe nombreux, d'un intérêt industriel très grand, et auquel appartiennent les premiers colorants artificiels préparés avec l'aniline. L'apparition de ces couleurs, — la fuchsine, les violets d'aniline, le bleu de Lyon, le vert au soufre, etc., — causa une profonde sensation par la beauté, la vivacité, l'éclat incomparable de leurs nuances.

L'importance des deux principales d'entre elles, la fuchsine et le violet de Paris, découvertes il y a trente-cinq ans, n'a fait que s'accroître en même temps que leur prix s'abaissait sans cesse, pour tomber, comme celui de la fuchsine cristallisée, de 1500 fr. le kil. (1860) à 8 fr. (1893).

Depuis longtemps divers auteurs avaient déjà observé la coloration rouge que prend l'aniline quand on la traite par divers agents chimiques, comme l'acide nitrique, Hofmann, 1843 (133), le chlorure d'éthylène, Natanson, 1856 (134). Mais c'est en 1858 que Hofmann (1), en étudiant l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline, signala la formation d'une « *substance soluble dans l'alcool, d'une magnifique couleur rouge cramoisi* ».

Hofmann ne songea pas à l'utilisation pratique de cette couleur, et c'est Verguin, de Lyon, qui eut l'idée d'appliquer, à la teinture et à l'impression des fibres textiles, le corps rouge du savant allemand.

Étant chimiste chez Renard frères et Franc, manufacturiers à Lyon, il fit réagir sur l'aniline le bichlorure d'étain, et obtint le fameux rouge observé par Natanson et par Hofmann ; mais, plus préoccupé que ces savants d'une application industrielle, il constata que la soie, plongée dans le produit de la réaction, se teignait en rouge magnifique résistant au lavage.

La fuchsine était trouvée.

Verguin vendit son procédé à la maison Renard frères et Franc, qui le firent breveter en France, le 8 avril 1859 (B. F. 40635), et le 12 avril en Angleterre (E. P. 921).

Les auteurs se réservaient la propriété : « 1° de la préparation de « cette nouvelle matière colorante obtenue en faisant réagir, sur

« l'aniline, certains chlorures métalliques anhydres, et spécialement
« le bichlorure d'étain ;

« 2° De l'application de cette matière colorante à la coloration,
« par teinture ou impression, de toutes les substances textiles, soie,
« laine, coton et fil, et de plus, des peaux et des plumes. »

Par une addition à ce brevet, en date du 1^{er} octobre, les inventeurs se réservaient la *propriété de la matière colorante elle-même, indépendamment de tout procédé de fabrication*. Ce fut l'origine de ces fameux et célèbres procès de la fuchsine, oubliés de notre époque, et qui eurent alors un retentissement si énorme et des conséquences si désastreuses pour l'industrie des matières colorantes en France.

La fuchsine eut un succès inouï, plus grand encore que celui de son aîné, le violet Perkin. En 1861, on la vendait 800 fr. le kil. ! Non pas le produit pur, cristallisé comme celui d'aujourd'hui, mais bien le produit brut de la cuite, à peine débarrassé des matières étrangères.

Aussi se jette-t-on avec ardeur sur cette mine d'or inattendue. On chauffe l'aniline avec tout ce qui tombe sous la main et, chance inespérée, tout donne du rouge ! Les sels métalliques les plus divers, même ceux des métaux rares, l'ac. nitrique, l'iode, etc., sont brevetés pour la préparation de la fuchsine. Nous ne relaterons pas ici tous les brevets qui furent pris alors, nous mentionnerons seulement les deux plus importants qui furent, pendant quelque temps, l'objet d'une exploitation industrielle : celui de Gerber-Keller, au nitrate mercurique (B. F. 42621, du 29 octobre 1859), et celui de Lauth et Depouilly, à l'ac. nitrique (B. F. 44930, janvier 1860). (Pour les autres, voir II, § 3, *Fuchsine*.)

Renard frères et Franc attaquèrent ces brevets et réclamèrent pour eux la propriété exclusive de la fuchsine. Après plusieurs années de luttes ininterrompues, les tribunaux, malgré les conclusions de l'avocat général, favorable à la liberté de fabrication, donnèrent gain de cause à Renard frères et leur accordèrent le monopole de la fuchsine.

Si on ne peut contester à Renard frères et Franc, ou plutôt à leur chimiste Verguin, l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline, on doit se demander s'il n'a pas été contraire au progrès et à l'intérêt national de leur accorder la propriété exclusive d'un corps qu'ils n'avaient même pas découvert ! Ne doit-on pas attribuer à cet excès de pro-

tection le transport en Suisse et en Allemagne des usines qui produisaient la fuchsine en France. On sait quel développement cette industrie a pris dans ces deux pays, alors qu'elle périssait dans le nôtre; ainsi se réalisaient les paroles prononcées, en 1863, par Depouilly et Gerber-Keller, le lendemain du procès : « On nous a abandonnés, on nous a laissés à nos propres forces et à nos seules ressources. Les princes de la science, qui auraient dû venir franchement à notre secours, sont restés drapés dans leur dignité. Nous succombons, mais avec nous succombe l'industrie des couleurs d'aniline, qui nous a prêté si peu d'aide, à nous qui faisons tout pour elle! »

De tels exemples auraient dû porter leur fruit. Il n'en a rien été; le procès du noir d'aniline, dans ces dernières années, a été une réédition du procès de la fuchsine, tout aussi fâcheux pour l'industrie nationale.

Pour en terminer avec les procès de la fuchsine, disons qu'ils ne profitèrent même pas à ceux qui les gagnèrent. La maison Renard frères et Franc, sous les auspices du Crédit Lyonnais, se transforma en Société anonyme au capital de quatre millions. Mais les effets du monopole se firent bientôt sentir. N'étant gênée par aucun concurrent, la Société « La Fuchsine » ne perfectionna pas sa fabrication, livrant au commerce des produits inférieurs à ceux que l'on fabriquait à l'étranger. On avait tant gagné d'argent que l'on marchait à grandes guides, sans songer à l'avenir. Le résultat fut que, quatre ans plus tard, la Société liquidait; son capital et les bénéfices énormes réalisés au début étaient engloutis et elle vendait ses brevets à la maison Poirrier et Chappat de Saint-Denis (*M. S.* 1868, 958, 1117).

Revenons à l'année 1860. Le procédé Verguin, au bichlorure, marchait mal et donnait de faibles rendements. Il fut bientôt remplacé par le procédé à l'ac. arsénique. C'est Heilmann (pour Gerber Keller) qui prit en Angleterre (E. P. 2800, du 10 décembre 1859) le premier brevet concernant la préparation de la fuchsine à l'aide de l'acide arsénique.

Medlock, le 18 janvier 1860 (E. P. 126), obtint un brevet pour préparer la couleur dite Magenta, en traitant l'aniline par l'acide arsénique sec, à chaud ou à froid.

Nicholson, de la maison Simpson, Maule & Nicholson, sept jours

après (26 janvier 1860), demanda un brevet pour chauffer l'aniline et ses homologues avec une *solution concentrée d'ac. arsénique*, ce qui était la vraie solution. Quand il apprit qu'il était devancé, il abandonna son propre brevet, qui était valable, pour acheter celui de Medlock, qui devait être annulé en 1863, après une série de procès.

En France, Girard et de Laire prirent un brevet, le 26 mai 1860 (B. F. 43809), relatif à l'action de l'ac. arsénique hydraté sur l'aniline. Ce brevet, déclaré valable par les tribunaux, fut vendu à Renard et Franc, qui l'exploitèrent exclusivement.

L'année 1860 vit encore éclore l'*azuline*, couleur bleue préparée par Richoud, de la maison Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, en faisant réagir l'aniline sur la coralline. La *coralline* avait été elle-même obtenue par Persoz (Pelouze, *Traité de chimie*), et en 1859 par Kolbe & Schmitt (136), en faisant agir l'ac. oxalique sur le phénol.

Lauth, en traitant le rouge d'aniline par un acide et une aldéhyde, eut des couleurs allant du violet au bleu, suivant la durée de la réaction (24 déc. 1860, 82). Ce furent les premières couleurs dérivant de la fuchsine, et cette réaction montrait la possibilité de transformer celle-ci en d'autres matières colorantes.

L'année 1861 ne fut pas moins riche que sa devancière en découvertes intéressant les couleurs d'aniline. Girard et de Laire, le 2 janvier, brevetèrent (B. F. 48033) la préparation de couleurs violettes et bleues, insolubles dans l'eau, en chauffant le rouge commercial avec de l'aniline; ce sont le *violet impérial* et le *bleu de Lyon*.

Un autre bleu, le *bleu de Paris*, peut-être identique au précédent, était préparé quelques mois après (7, 8) par Persoz, de Luynes et Salvétat, en soumettant l'aniline en excès à l'action du bichlorure d'étain.

Kopp, dans un mémoire paru en février (6), avait démontré que dans le rouge d'aniline, une partie de l'hydrogène pouvait être remplacée par le méthyle, l'éthyle et l'amyle; la nuance rouge devenant de plus en plus bleue, à mesure que la substitution augmentait. Lauth obtint également un violet *soluble*, d'une très grande richesse, en oxydant la diméthylaniline qu'il venait de découvrir (39, 82), violet qui, quelques années plus tard, devait devenir si important sous le nom de violet de Paris.

En 1862, Nicholson rend soluble le bleu de Lyon en le dissolvant dans l'ac. sulfurique à 66° B., et portant le tout à 150° C. (B. F. 54827).

Monnet et Dury, qui exploitaient le brevet Gerber-Keller sur la fuchsine, préparèrent le bleu de Lyon en partant de la *rosaniline*, et opèrent en présence d'un ac. organique (B. F. 54078). Peu après Nicholson, ils indiquaient, dans une addition à leur brevet, la propriété qu'a le bleu de devenir soluble par un traitement à l'ac. sulfurique.

La composition du rouge d'aniline était inconnue, malgré de nombreux travaux dus à Guignet (*Soc. chim.*, 23 décembre 1859), Béchamp (29), Willm (*Soc. chim.*, 27 juil. 1861), Persoz, de Luynes et Salvétat (4), E. Kopp (30), etc., travaux qui ne pouvaient pas aboutir à cause de l'impureté des corps que les auteurs avaient entre les mains.

Hofmann éclaircit la question en publiant, le 24 février 1862 (10), son magistral mémoire sur les matières colorantes dérivées de l'aniline, travail fait avec des produits purs que lui fournit l'habile fabricant Nicholson.

Le bleu à l'aldéhyde de Lauth était si instable à la lumière qu'on ne pouvait l'employer. Cherpin, chimiste chez Usèbe, teinturier à Saint-Ouen, cherchait néanmoins un procédé pour le fixer sur la soie et sur la laine, sans aucun succès d'ailleurs. Découragé, il conta à un photographe de ses amis ses tentatives infructueuses. « Fixer votre bleu ! lui dit celui-ci, vous n'avez qu'à prendre l'hypo-sulfite ; en photographie, c'est le fixateur par excellence. » Cherpin essaya l'hypo-sulfite et.... transforma son bleu en vert stable. C'est le *vert Usèbe* breveté le 28 octobre 1862 (B. F. 56109).

Également en 1862, Nicholson découvrit, dans les produits secondaires qui se forment en même temps que la fuchsine, une matière colorante jaune, la *chrysaniline*, dont Hofmann détermina la formule (11). Le même savant, en 1863, démontra que le bleu de Lyon est une *rosaniline* triphénylée (13). S'appuyant sur ce travail et aussi sur les idées publiées par Kopp, en 1864, il prépara toute une nouvelle série de violets rouges en chauffant la *rosaniline* avec des iodures alcooliques (B. F. 59309). Levinstein remplaça les iodures par les nitrates (B. F. 64355), et Perkin, en faisant réagir l'essence de térébenthine bromée sur la fuchsine (B. F. 64418), obtint du bleu et du violet. Celui-ci fut livré au commerce sous le nom de *violet Britannia*.

Collin, en 1864, obtient un bleu de toluidine en faisant réagir la toluidine cristallisée sur le rouge d'aniline (B. F. 54191). Hofmann étudia ce bleu un peu plus tard et détermina sa composition (15).

L'année 1865 vit tomber en Angleterre le monopole de la fabrica-

tion de la fuchsine, à la suite d'un long procès soutenu par Holliday contre Simpson, Maule & Nicholson, concessionnaires du brevet Medlock. Ce brevet fut annulé à cause du mot *ou* qui liait un procédé sans valeur (procédé à froid) à une bonne méthode (procédé à chaud). Le juge laissait de côté la question de l'acide arsénique *sec*. Il avait été établi confidentiellement que les défenseurs, qui jouissaient jusqu'alors du monopole presque complet de la fabrication des couleurs d'aniline, en Angleterre, encaissaient des bénéfices annuels s'élevant à 2 millions 500 000 fr. (M. S. 1865, 214). Simpson, Maule & Nicholson étaient en effet les concessionnaires, en Angleterre, des brevets de la Société « la Fuchsine », et ils avaient gagné, au commencement de 1865, un procès contre Levinstein, qui fabriquait du bleu d'aniline suivant le procédé breveté par Girard et de Laire, en 1861, et vendu par eux à Renard frères, de Lyon.

Simpson & C^o ne se considèrent pas comme battus par ce premier jugement; ils en appelèrent, mais l'appel confirma la nullité du brevet Medlock. Ils retournèrent devant la première juridiction pour obtenir la permission de renoncer à certains mots du brevet. Ce fut en vain. Le 29 novembre 1866, un dernier jugement fut rendu en faveur de Holliday, et termina ainsi un procès qui durait depuis six ans et qui, par son importance, avait intéressé le commerce et l'industrie de l'Europe entière (M. S. 1865, 142; 1867, 56).

L'année 1866 fut particulièrement heureuse en découvertes de nouvelles couleurs. On vit successivement apparaître le *rouge de toluidine* ou *rosotoluidine* de Coupier, le *violet de Paris*, le *bleu de diphénylamine*, le *vert méthyle*, le *bleu* et le *vert de toluidine* de Schlumberger.

Jusque-là on avait employé, sous le nom d'aniline, un produit dont on ignorait la composition exacte; nous savons aujourd'hui que c'était un mélange d'aniline et de toluidines. Coupier étant parvenu à isoler à l'état de pureté les différents carbures du goudron, prépara une toluidine complètement exempte d'aniline et, chose qui parut inexplicable à l'époque, cette toluidine, oxydée seule, lui donna une couleur rouge, avec des rendements supérieurs à ceux que l'on obtenait pour la fuchsine (110).

Coupier employait un procédé particulier pour produire son rouge; il chauffait, à 180-200° C., un mélange de toluidine, de nitrotoluène, d'ac. chlorhydrique et de chlorure ferrique (B. F. 71106). Ce procédé

était destiné à remplacer à peu près complètement la méthode à l'ac. arsénique.

Mais, pour exploiter cette découverte, il fallait se mettre à l'abri du monopole de la fuchsine. Coupier, malgré les contradicteurs qu'il rencontra, certain que son corps différait de cette dernière, n'hésita pas. Franc, le 5 juillet 1859, avait pris un brevet pour préparer une matière colorante rouge en faisant réagir les chlorures métalliques sur la toluidine ou la xyloidine. Coupier attaqua ce brevet en nullité, prétendant que Franc et la Société « la Fuchsine », concessionnaire du brevet, ne l'avaient jamais exploité, ni même pu l'exploiter. Un jugement, du 28 novembre 1867, lui donna gain de cause (*M. S.* 1868, 41). Coupier put alors appliquer son procédé sans crainte d'être inquiété. Mais on avait des doutes sur la pureté de son produit et l'on croyait que sa toluidine renfermait de l'aniline. Rosenstiehl démontra qu'il n'en était rien, mais il constata que la toluidine de Coupier, que l'on croyait être un corps unique, renfermait deux isomères, l'un liquide, qu'il appela la pseudotoluidine et qui est l'*o*-toluidine, l'autre solide est la *p*-toluidine. Il fit voir qu'en oxydant séparément par l'ac. arsénique, la toluidine cristallisée ou l'aniline, on n'a pas trace de rouge, tandis que leur mélange, oxydé dans les mêmes conditions, donne un très fort rendement en rouge (111, 112, 113, 114, 116). C'était le commencement des remarquables travaux qui devaient éclaircir le mécanisme de la formation des rosanilines.

Le 21 mai 1866, Girard, de Laire et Chapoteaut prirent un brevet (B. F. 70876) pour la préparation d'un bleu par l'action du bichlorure de carbone sur la diphenylamine, qu'ils obtenaient en chauffant l'aniline avec son chlorhydrate (17).

Lauth, comme nous l'avons vu, avait préparé, en 1861, un violet soluble, par oxydation de la méthylaniline; mais comme il n'avait pas la solidité du violet Perkin, il ne put réussir à le faire entrer dans l'industrie. En 1866, quand Bardy eut préparé industriellement la diméthylaniline, par l'action de l'ac. chlorhydrique et de l'alcool méthylique sur l'aniline, Poirrier et Chappat prirent un brevet (B. F. 71970) pour la préparation du violet de Paris par l'action des chlorures ou iodures de mercure, ou du chlorate de potasse en présence d'iode, sur la diméthylaniline. Les rendements étaient très faibles. Lauth reprit alors l'étude de son violet et il brevetait bientôt

(B. F. 73925) son élégant procédé d'oxydation de la diméthylaniline par le chlorure cuivrique, resté le seul employé jusqu'à l'apparition des synthèses à l'oxychlorure de carbone.

Le *vert à l'iode* fut signalé par plusieurs chimistes, à la même époque; il se produisait par l'action d'un iodure alcoolique sur les violets Hofmann ou sur la rosaniline.

Wanklyn et Paraf (B. F. 72880, du 14 avril 1866) faisaient agir l'alcool méthylique, l'iodure d'éthyle ou d'isopropyle sur la rosaniline, à 110-113° C. Enfin Holliday, en Angleterre, prenait également, le 10 mai 1866, un brevet sur la préparation de ce même vert.

Le vert à l'iode fut bientôt remplacé par le *vert méthyle*, obtenu en chauffant le violet de Paris avec des iodures alcooliques (B. F. 72561), remplacés depuis par le nitrate de méthyle (Lauth et Baubigny, 21, 26).

De nouvelles couleurs vertes furent découvertes par Lauth et Bardy (B. F. 28 sept. 1869), en oxydant, par le chlorure cuivrique, des amines benzylées comme les dibenzylanilines et dibenzyltoluidines. Ces couleurs, solubles dans l'alcool, furent vendues quelque temps sous le nom de *vert de Paris*. De Lalande, en 1873, les rendit solubles en employant les dibenzylanilines sulfoniques (D. R. P. 9569).

C'est aussi en 1866 que le premier essai de benzylation des couleurs fut fait par Lauth et Grimaux; en traitant la rosaniline par le chlorure de benzyle, ils obtinrent un violet soluble à l'alcool (46). En 1867, Lauth, appliquant ce procédé au violet de Paris, eut un violet plus bleu, si connu depuis sous la marque *Violet 350 N*. Rosenstiehl, la même année, parvint à isoler de la fuchsine commerciale une rosaniline en C¹⁹, homologue inférieur de la base de la fuchsine et montrait ainsi l'existence d'une série homologue de ces corps.

A partir de cette époque, l'histoire de la découverte des couleurs d'aniline passe de France en Allemagne. Déjà, à l'Exposition universelle de 1867, on avait pu constater que deux maisons seules représentaient l'industrie française des couleurs d'aniline: — « la Fuchsine » et la maison Poirrier, — tandis que la Suisse, l'Allemagne et la Prusse avaient de nombreuses et très importantes expositions.

En 1871, Baeyer découvre les phtaléines, en faisant réagir l'anhydride phtalique sur les phénols. Les années suivantes, Caro, Noelling et d'autres préparent les dérivés bromés et iodés de la fluorescéine, connus dans le commerce sous les noms d'*éosine*, *érythrosine*, *primérose*, *rose bengale*, *phloxine*, etc.

La découverte du *vert malachite* fut faite par Fischer, en 1877 (diméthylaniline et aldéhyde benzoïque), et par Doebner, en 1878 (phénylchloroforme et diméthylaniline).

Vers la même époque (D. R. P. 2096, du 16 déc. 1877), la Badische Anilin & Sodafabrik prépara la *fuchsine* et les *violettes acides* (ac. sulfurique sur les couleurs basiques), dont l'importance est si grande pour la teinture de la soie et de la laine, sur bain acide.

Jusqu'à là l'industrie des matières colorantes artificielles a marché à tâtons, réalisant au hasard de nouvelles découvertes, préparant ses produits d'une façon empirique. La constitution d'aucune couleur n'est connue avec certitude. La formation de la rosaniline, malgré les travaux d'Hofmann et de Rosenstiehl, reste toujours un mystère.

Cependant, une ère nouvelle commence, une pléiade de savants se consacre à l'étude des matières colorantes, et bientôt les remarquables mémoires des Rosenstiehl, des Baeyer, des Fischer, des Doebner, des Caro, des Liebermann, des Graebe, etc., expliquent la formation des rosanilines, montrent la présence dans ces corps d'un carbone central, autour duquel viennent se souder les autres groupes. Le chemin est préparé aux nombreuses découvertes synthétiques qui vont suivre.

En 1883, la Badische Anilin & Sodafabrik prend un brevet pour la préparation du violet méthyle par l'action du gaz phosgène (COCl_2) sur la diméthylaniline (D. R. P. 26012). Au lieu du produit plus ou moins pâteux qui constitue le violet de Paris, on obtient une couleur très bien cristallisée. C'est là le premier pas dans la voie des procédés synthétiques rationnels, qui, par les rendements élevés et les produits purs qu'ils donnent, réalisent un progrès marqué dans la préparation des couleurs. Mais le violet de Paris tient bon ; s'il n'a pas pour lui la beauté de l'aspect, il a en revanche son bas prix, ce qui est beaucoup sinon tout en industrie, et jusque-là il résiste vaillamment à son sérieux concurrent, le violet cristallisé.

Dans cette action du gaz phosgène sur la diméthylaniline, il se forme un corps intermédiaire décrit par Michler, en 1876 (183) ; c'est la tétraméthyl-diaminobenzophénone qui, par réduction, se transforme en tétraméthyl-diaminobenzhydrol. Ces deux corps réagissent sur les amines et les phénols avec une grande facilité, et sont la source d'une infinité de couleurs intéressantes et variées.

De nouveaux travaux s'ajoutent aux anciens, Rosenstiehl et M. Ger-

ber montrent que toutes les amines ne sont pas propres à former des rosanilines par voie d'oxydation. Noelting complète ce travail en faisant voir que les amines qui, oxydées, ne donnent pas de fuchsine, peuvent en donner par d'autres moyens, et il confirme, en même temps, les conditions qu'elles doivent remplir pour se transformer en rosanilines par oxydation. Fischer & Koerner identifient la chrysaniline avec la diaminophénylacridine.

Après tant de couleurs diverses aux teintes si variées et si belles, il semblait difficile de trouver mieux. Voici qu'en 1887 apparaissent de superbes matières colorantes rouges avec une intense fluorescence jaune, éblouissantes par la fraîcheur de leurs nuances et le jeu de leur dichroïsme. Ce sont les *rhodamines* (*m.*-diéthylaminophénol sur anhydride phtalique ou succinique). Leur éclat et leur solidité remarquables à la lumière leur assurèrent un très grand succès.

L'année suivante, les *bleus patentés* (aldéhyde benzoïque *m.*-hydroxylée et diméthylaniline) firent leur apparition. C'est une heureuse application de l'influence des groupes sur les propriétés des couleurs. Le *bleu cyanol*, un voisin des *bleus patentés*, fut breveté en 1890.

Chose curieuse, malgré les synthèses nouvelles, malgré la connaissance approfondie de la constitution des couleurs du triphénylméthane, la fuchsine se prépare toujours par les anciens procédés à l'ac. arsénique ou au nitrobenzène, et cela malgré un rendement qui ne dépasse pas 30 à 35 %. Les procédés synthétiques ne peuvent rivaliser jusqu'à présent avec eux sous le rapport économique.

Un nouveau corps qui fait naître beaucoup d'espoir vient d'entrer dans l'industrie : c'est l'aldéhyde formique. Sa mobilité très grande permet de fixer facilement sur son carbone les divers amines nécessaires à la formation des couleurs du triphénylméthane. L'abaissement de son prix, encore assez élevé, ne fera qu'accroître son emploi.

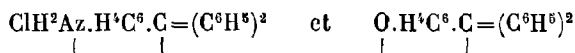
Telle est brièvement et chronologiquement l'histoire des couleurs du triphénylméthane dont les débuts merveilleux furent assombris, en France et en Angleterre, par de si fâcheux procès.

Définition. — D'après v. Richter (298) et Rosenstiehl (80) qui a élargi considérablement la façon de voir de V. Richter, on peut envisager les couleurs dérivées du triphénylméthane, comme résultant de la présence, dans la molécule de ce carbure, de groupes salifiables, comme AzR^2 ou OH, placés en para du carbone central et en

opposition de fonction avec l'élément saturant la quatrième valence de ce carbone central.

Les dérivés monosubstitués, comme la chlorhydrine de *p*-aminotriphénylméthanol $H^3Az.H^4C^6.CCl=(C^6H^5)^2$ ou son dérivé diméthylé $(H^3C)^2Az.H^4C^6.CCl=(C^6H^5)^2$, sont de faibles colorants montant sur coton mordancé au tannin, mais ne teignant pas les fibres animales. Il faut la présence d'un autre AzH^2 en *para*, par conséquent dans un deuxième groupe phénylique, pour avoir une vraie couleur; c'est pour cela que l'on peut ajouter, à la définition précédente, la condition : « au moins deux groupes salifiables placés en *para*. »

Quel est le chromogène dans les couleurs du triphénylméthane? Noeltling pense que, pour les dérivés aminés, c'est l'anhydride des sels du *p*-monaminotriphénylméthanol, et, pour les dérivés hydroxylés, du *p*-monohydroxytriphénylméthanol :



Il serait peut-être plus rigoureux d'admettre, comme chromogène des dérivés aminés, la chlorhydrine de triphénylméthanol; et les sels de ce dernier pour celui des dérivés hydroxylés, car les dérivés hydroxylés de l'oxyde précédent ne sont pas colorés :



Ce qui est certain, c'est que ni le triphénylméthane, ni son carbinol ne sont des chromogènes, car leurs dérivés aminés ou hydroxylés sont incolores.

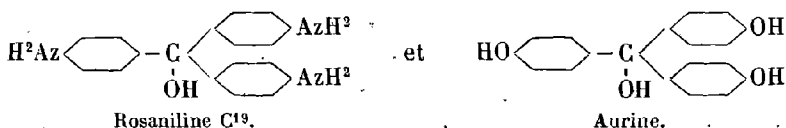
Formules de constitution. — Les rosanilines en C^{19} et en C^{20} , par AzO^2H , donnent des hexazoïques qui, décomposés par l'alcool bouillant, se transforment en corps mal définis; mais si on part des leucodérivés, on obtient, avec de bons rendements, comme produits de décomposition, deux hydrocarbures, l'un $C^{19}H^{16}$ (p. f. $93^\circ C.$), l'autre $C^{20}H^{18}$ (p. f. $58^\circ C.$), qui sont le triphényl et le diphénylcrésylméthane.

Réciproquement, la réduction du trinitrotriphénylméthane d'Hémilian, obtenu synthétiquement, conduit à la leucaniline C^{19} , et celle du trinitrocarbinol à la *p*-rosaniline (144, 185, 199, 201, 202, 206).

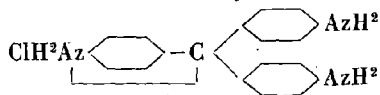
La constitution du groupe fondamental des rosanilines étant ainsi établie, il restait à fixer la place des AzH^2 . Le fait qu'il ne se produit pas de fuchsine sans amine *p*-aminée conduit à penser

qu'un groupe AzH^2 au moins se trouve en para. D'autres expériences viennent à l'appui de cette hypothèse : par exemple, la réduction du produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque *p.* nitrée avec 2 mol. d'aniline, qui conduit à la leucaniline C^{19} , et par oxydation à la rosaniline C^{19} , et d'autres synthèses analogues en partant de différents dérivés *p.*-nitrés ou *p.*-aminés qui se condensent aussi avec 2 mol. d'aniline. Pour déterminer la place des deux autres AzH^2 , on décompose par l'eau bouillante le tétrazoïque du diamino obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec 2 mol. d'aniline ; il se forme le dihydroxytriphénylméthane : $H^5C^6.CH=[C^6H^4.OH]^2$, qui, fondu avec la potasse, donne du benzène et la di-*p.*-hydroxydiphénylméthanone : $HO \langle \text{hexagon} \rangle CO \langle \text{hexagon} \rangle OH$, corps dont la constitution est établie avec certitude.

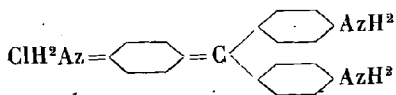
On trouve également ce dernier corps, quand on traite par l'eau à haute température, la rosaniline ou l'aurine (210, 211, 261). Cette aurine est un tri-*p.*-hydroxytriphénylméthanol que l'on peut transformer facilement en rosaniline C^{19} par AzH^3 à 140° C. Inversement l'hexazorosaniline en C^{19} , décomposée par l'eau bouillante, donne l'aurine (144, 189, 190, 199, 201). L'aurine a encore été obtenue par condensation du phénol avec la di-*p.*-hydroxydiphénylméthanone en présence de $PhCl^3$ (210). Les formules des deux corps types rosaniline et aurine sont donc :



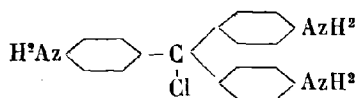
Si l'on est d'accord sur la formule de ces corps, on est loin de l'être sur celle de leurs sels, qui se forment avec élimination d'eau et fixation d'un élément comme Cl ou d'un résidu acide. E. & O. Fischer (235) pensent que cette élimination se fait avec anhydrisation, et ils représentent la fuchsine C^{19} par la formule :



Nietzki (*Org. Farb.*, 1894, 108) admet la même formule, mais il transforme les liaisons et les représente comme dans la quinone :



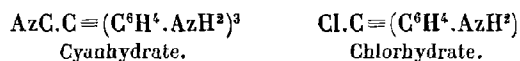
Rosenstiehl (60, 61) considère la rosaniline comme un alcool tertiaire dont la fuchsine serait l'éther chlorhydrique, et il lui donne la constitution :



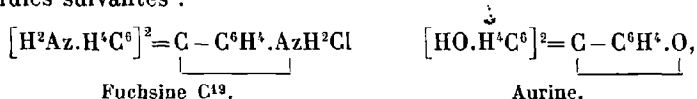
Ces formules ont été très discutées sans que la question ait été tranchée définitivement en faveur de l'une ou de l'autre. A notre avis, la formule de Fischer a le tort de faire supposer l'existence d'une rosaniline anhydre : $\text{HAz}=\text{H}^4\text{C}^6=\text{C}=[\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}^2]^2$, qui n'a jamais été isolée.

La formule de Rosenstiehl nous paraît préférable pour la facile interprétation des faits déjà connus et de ceux plus récents trouvés par ce savant. Il a en effet préparé plusieurs fuchsines homologues renfermant 4Cl (75), ce qui fait tomber la critique que l'on tirait de la non-existence jusqu'ici de ces corps, prévus cependant par ladite formule.

Une autre critique de Fischer & Jennings (327) repose sur les propriétés différentes du cyanhydrate de rosaniline incolore, insoluble dans l'eau et insensible aux alcalis, et de la fuchsine, colorée, soluble et décolorée par les alcalis. Selon ces savants, la formule de Rosenstiehl n'explique pas ces différences entre deux corps qui devraient être si voisins d'après leurs formules :

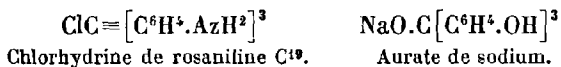


Rosenstiehl (77) a répondu, avec juste raison, qu'une formule ne saurait expliquer les propriétés physiques des corps, qu'elle doit surtout exprimer des propriétés chimiques, et que celle qui explique le plus grand nombre de métamorphoses est la meilleure; de plus il a fait observer que CAz est un radical trop peu négatif (par rapport aux autres acides) pour produire une coloration par opposition de fonctions. Quant à l'objection de Fischer (323), tirée des relations qui doivent exister entre la fuchsine et de l'aurine d'après les formules suivantes :



Rosenstiehl (77) fait remarquer que l'analogie de ces formules n'est qu'apparente, car on ne saurait comparer un anhydride, qui se forme à 200° C., comme l'anhydride rosolique, et qui n'est pas coloré, à la fuchsine, formée à froid et colorée, mais qu'il faut au con-

traire lui comparer les combinaisons métalliques de l'ac. rosolique obtenues à froid et qui sont des colorants, analogie qui n'apparaît plus avec les formules de Fischer, mais que font ressortir les formules :



L'expérience de Miolati (326), relative à la conductibilité électrique de la fuchsine — qui, si elle est un sel d'amine, doit avoir un pouvoir conducteur augmentant avec la dilution et tendant vers une limite, tandis qu'elle doit être sans conductibilité si elle est un éther — n'est pas concluante, attendu que la faiblesse du courant observé et le fait qu'il n'augmente pas d'une façon sensible avec la dilution, ne sauraient être des arguments décisifs en faveur d'un sel d'une triamine. On doit uniquement conclure de cette expérience, que la fuchsine se comporte comme une *fonction spéciale* qu'expliquerait la présence, dans ce corps, de la fonction éther et de la fonction amine (60, 61).

Nous citerons encore les expériences de Prudhomme, quoiqu'elles soient qualitatives et faites sur des corps non analysés qui ne sont peut-être pas des espèces chimiques (*Bul.* 1894, 11, 1189; 1895, 13, 218). Elles montrent que la fuchsine, sulfonée ou non, se comporte comme une base hydratée énergique, dont la basicité serait due à la fois aux groupes AzH^2 et au groupe OH, celui-ci, plus basique que ceux-là, réagirait avant eux. Les réactions de la fuchsine et de sa base seraient comparables à celles des bases minérales et de leurs sels. C'est ainsi que la rosaniline décompose à froid les sels ammoniacaux (Hofmann) et à chaud les sels de Mg, Zn, Hg, Pb, etc., (Prudhomme). Sa combinaison avec 2AzH^2 (76) serait analogue aux combinaisons dites moléculaires de certains sels métalliques, comme ZnCl^2 avec AzH^3 .

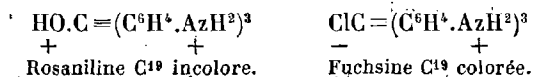
Les expériences ébullioscopiques de Haller et Muller (*C. R.* 120, 410) sont également en faveur de la formule de Rosenstiehl. Enfin le remarquable travail de ce dernier (*Bul.* 1895, 13, 546) sur les ammoniums des fuchsines et de leurs carbinols a donné de nouvelles preuves de l'existence, dans les rosanilines, de 3AzH^2 remplissant les mêmes fonctions d'amines primaires. (Voir aussi *Bul.* 1895, 13, 427, 431; *B. M.* 1895, 98, 105).

Toutes ces raisons nous font considérer la formule de Rosenstiehl comme celle qui interprète le mieux, jusqu'à présent, les réactions

des couleurs du triphénylméthane, et nous l'adopterons pour notre étude.

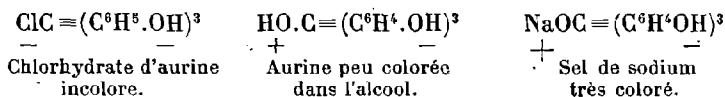
Relations entre les corps colorés et les corps incolores dérivés du triphénylméthane. — Peut-on actuellement expliquer la coloration des couleurs par des formules, comme E. & O. Fischer ont essayé de le faire avec celle de la rosaniline? Nous ne le croyons pas, mais on peut essayer, en réunissant et comparant les faits connus, de démontrer ce qui différencie les dérivés colorés et les dérivés incolores du triphénylméthane. Von Richter (298) a entrepris de caractériser cette différence, et Rosenstiehl (80) a développé cette idée en l'appliquant aux ac. sulfoniques, aux dérivés hydroxylés du triphénylméthane et aux phtaléines.

D'après ces auteurs, il y a toujours coïncidence entre la coloration des dérivés en question et la différence de fonctions chimiques entre le ou les radicaux placés dans les C^6H^5 en para du carbone méthanique; et le radical qui sature la quatrième valence de ce carbone. Quand ces radicaux sont de même nature, le corps est incolore :

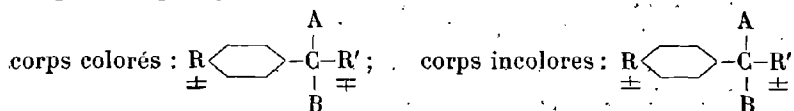


On peut remplacer OH par H, OR, CAz, AzH³, sans que la couleur apparaisse, mais elle se développe si on le remplace par Br, I, OSO³H, OAzO², OC²H³O, OCO², et en général par tout radical d'acide.

On retrouve le même phénomène dans les dérivés hydroxylés; avec des exemples moins nombreux, ces corps n'ayant pas été aussi approfondis que les précédents :

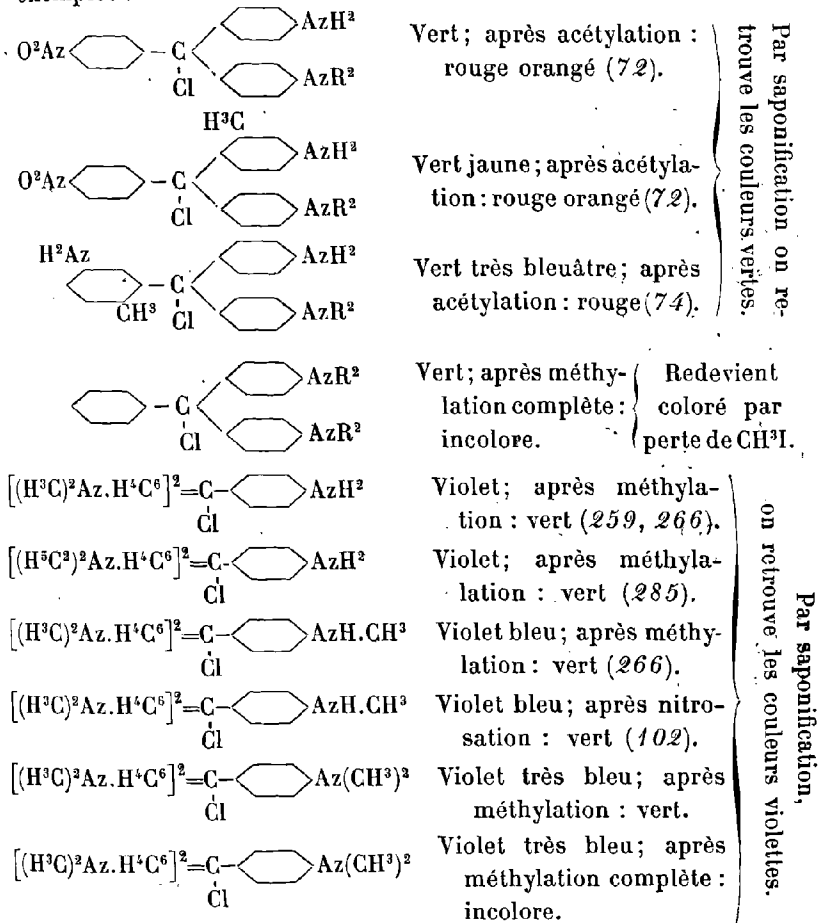


D'après cela les formules générales des dérivés colorés et incolores des produits phénylés du méthane seraient :

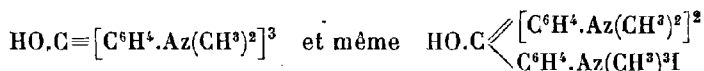


A et B sont des noyaux gras ou aromatiques; pour les dérivés monophénylés les faits manquent, tandis qu'ils sont concluants pour les dérivés di et triphénylés, c'est-à-dire pour le di et le triphénylméthane.

Une preuve intéressante en faveur de la théorie précédente réside dans le fait que l'on peut passer des colorants violets *p.*-triamino-alcoylés aux colorants verts *p.*-diamino-alcoylés, et de ceux-ci aux colorants orangés *p.*-mono-aminés, sans enlever d'azote, mais simplement en neutralisant partiellement la basicité par un moyen comme l'acétylation, la formation d'un groupe ammonium, la nitrosation, etc. La molécule se comporte comme si un atome d'azote n'existait plus, et le changement de couleur est dû à la cessation de l'opposition de fonction. Si l'on agit sur tous les Az, la substance devient incolore; c'est le cas des tri-iodométhylates. Voici quelques exemples :



Rosenstiehl (*C. R.* 1895, **120**, 192, 264, 331) a étudié l'action des radicaux alcooliques sur les dérivés hexaméthylés de la rosaniline, et il a fait voir que dans les corps incolores : $\text{HO.C} \equiv \left[\underset{+}{\text{C}^6\text{H}^4} \cdot \underset{+}{\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{I}} \right]^3$, OH pouvait s'éthérifier, mais n'était plus remplaçable par un radical acide alors que ce remplacement s'effectue facilement dans les corps :



Influence des groupes sur la nuance des couleurs. — D'après la définition donnée précédemment, les groupes salifiables, dans les couleurs du triphénylméthane, sont en *para* du carbone central.

Les couleurs *p.*-monaminées sont rouge orangé faible.

— *p.*-diaminées sont rouge violet.

— *p.*-triaminées sont rouges.

Nous allons examiner successivement l'influence des divers groupes sur la nuance de ces trois classes de couleurs.

1° Couleurs *p.*-monaminées. — Ce sont des couleurs peu intenses ; les sels du dérivé monaminé sont orangés, ils ne teignent ni la laine ni la soie (309), mais montent sur coton mordancé au tannin (102). Leur dérivé diméthylé se comporte de même (102).

2° Couleurs *p.*-diaminées. — Les sels du *p.*-diaminotriphénylméthanol (74) teignent en violet rouge la laine et la soie. Les dérivés homologues ne sont pas décrits. L'alcoylation de ce violet rouge donne des verts, en même temps que l'intensité de la couleur augmente beaucoup. Le dérivé tétraméthylé est le *vert malachite*, et le dérivé tétréthylé, plus jaunâtre que le précédent, s'appelle *vert brillant*.

Le tableau suivant permettra de se rendre compte de l'influence des substitutions dans les couleurs de ce groupe :

TABLEAU :

COULEURS	NUANCES	COULEURS	NUANCES
<i>Dérivés alcoylés homologues.</i>			
	Violet rouge.		
	Vert (72).	<i>Dérivés substitués du vert malachite dans les noyaux aminés.</i>	
	Vert, d. n. P. 11412.		Bleu (78).
	Vert malachite.		Bleu vert (78).
			Vert (expériences inédites).
		<i>Dérivés substitués du vert brillant dans le noyau non aminé.</i>	
	Vert brillant plus jaune que le précédent.	$\text{Cl}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}_6\text{H}_4.\text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)_2]^2$	Vert moins jaune que le vert brillant (285).
			Vert bleu.
			Vert moins jaune que le vert brillant.
		<i>Verts benzylés solubles.</i>	
	Vert insoluble.		Vert.
	Vert insoluble.		Vert plus jaune que le précédent.
			Vert.
			Vert plus jaune.

<i>Dérivés substitués du vert malachite dans le noyau non aminé.</i>		<i>Homologues du vert malachite substitués.</i>	
	Bleu vert.		
	Vert (285).		Vert jaune (72).
	Bleu vert.		Vert très bleuâtre (75).
	Vert.		Bleu vert.
	Vert bleuâtre.		Vert jaune (72).
	Vert.		Vert jaune (72).
	Vert jaunâtre.		Vert (72).
	Vert bleuâtre.		Vert (74).
	Vert.		Vert bleuâtre (74).
	Vert.		Vert bleuâtre (74).
	Violet.		Vert assez bleuâtre (74).
	Vert jaune.		Verts plus bleuâtres que le précédent.
	Bleu vert.		Vert très bleu.
	Violet.		Vert moins bleu que le dérivé aminé (74).
	Bleu vert.		Vert bleu (74).
	Bleu vert.		
	Vert peu intense.		
	Vert bleu.		
	Bleu vert.		
	Bleu vert.		

De ce tableau on peut tirer plusieurs conclusions générales : la première, c'est que tous ces dérivés sont des verts plus ou moins jaunâtres ou plus ou moins bleuâtres ; la seconde, c'est que l'introduction d'un groupe quelconque, placé en *ortho* ou en *méta*, dans le groupe non aminé du vert malachite, pousse la nuance, plus ou moins, vers le bleu. Les dérivés *m.*-hydroxylés paraissent produire les tons les plus bleuâtres. Une seule exception à signaler, celle du dérivé *o.*-hydroxylé qui serait vert jaune. Un troisième fait général est la grande influence qu'exerce, sur la nuance, la substitution en *para* dans le même noyau non aminé. Le maximum est atteint par les groupes AzH^2 et AzR^2 qui donnent les couleurs violet bleu *p.*-triaminées, et le minimum est produit par SO^2H qui affaiblit la nuance sans la modifier beaucoup. L'introduction de AzO^2 , toujours dans le même groupe, donne des effets assez nets : en *ortho*, les nuances sont bleuâtres ; en *méta*, elles ne subissent pas de changement ; et en *para*, les verts bleuâtres deviennent un peu plus jaunes tandis que les verts jaunâtres bleuissent légèrement.

Les corps substitués dans les noyaux aminés sont encore peu nombreux, mais ils présentent des différences marquées ; le dérivé *o.*-dicarboxylé est bleu, son dérivé *p.*-nitré est moins bleu, on retrouve l'influence de AzO^2 en *para*. Le dérivé *o.*-dihydroxylé est vert.

Nous rappellerons que si on enlève la basicité d'un des deux *Az* en *para*, par exemple en l'acétylant, la couleur se comporte comme si cet azote n'existait pas, et elle prend la nuance orangée des couleurs monaminées. En saponifiant l'acétyle, la couleur redevient verte.

3° *Couleurs p.-triaminées.* — Les dérivés *p.*-aminés constituent les *fuchsines* dont on connaît un certain nombre d'homologues. Leur nuance rouge caractéristique se rapproche de plus en plus du violet à mesure que les CH^3 augmentent ; la différence entre deux homologues voisins est très faible ; elle est très nette entre deux termes extrêmes.

L'alcoylation de l'azote pousse également le rouge vers le violet, mais plus rapidement que si les groupes alcoylés étaient fixés au noyau. Le groupe phényle produit le même effet, plus accentué encore ; le dérivé triphénylé est bleu pur.

L'influence des substitutions, dans les noyaux, de groupes autres que CH^3 , n'est pas connu faute d'expériences. Le chlore violace la nuance rouge de la fuchsine et celle du bleu de Lyon (288).

Le tableau suivant résume les principaux corps connus.

Méthodes générales de préparation. — Le triphénylméthane lui-même ne sert pas à la préparation des couleurs qui en dérivent. On l'a transformé, il est vrai, par nitration, réduction et oxydation en fuchsine C^{19} , mais ce n'était que pour démontrer la constitution de celle-ci. Les couleurs, dites du triphénylméthane, s'obtiennent par des procédés détournés qui reposent sur le principe suivant : grouper, autour d'un carbone central, trois groupes C^6H^5 , dont deux au moins doivent renfermer en *para*, par rapport au carbone central, des groupes auxochromes AzR^2 ou OH . Le carbone central peut être emprunté à l'amine même qui fera partie de la couleur. C'est la méthode *par oxydation* qui permet d'obtenir des couleurs intéressantes, comme la fuchsine et le violet de Paris.

Une autre méthode, que l'on peut appeler *de condensation*, consiste à se servir, pour obtenir le carbone central, de corps renfermant ce carbone lié à d'autres éléments (généralement O ou Cl), capables de s'unir à l'hydrogène des amines ou des phénols, et d'opérer ainsi la soudure de ces corps avec l'atome de carbone. Tantôt ces substances renferment un seul C , tantôt ce C est déjà lié à un groupe phénylique, comme dans l'aldéhyde benzoïque.

Méthode par oxydation. — Dans cette méthode, on emprunte le carbone central à un groupe CH^3 qui se trouve dans le noyau ou lié à l'azote d'une amine. Dans le premier cas, les couleurs qui prennent naissance, appelées *fuchsines*, sont les éthers des *rosanilines*. Dans le second cas, il se forme les dérivés méthylés de la *p.*-rosaniline, connus sous le nom de violet de Paris ou violet de méthyle.

Formation des rosanilines. — Pour obtenir des rosanilines par oxydation des amines aromatiques primaires, il faut que celles-ci remplissent certaines conditions. Hofmann (10) a montré que l'aniline seule, oxydée par l'ac. arsénique, ne fournit pas de rosaniline, mais qu'il s'en forme si on lui ajoute de la toluidine, et il établit la formule de la rosaniline $C^{20}H^{24}Az^3O$. Rosenstiehl (31) fit voir que la toluidine commerciale employée à la préparation de la fuchsine était un mélange de deux isomères *ortho* et *para*, et il obtint un homologue inférieur de la rosaniline en oxydant un mélange de *p.*-toluidine et d'aniline; c'est la rosaniline $C^{19}H^{19}Az^3O$.

E. & O. Fischer (144, 245) établirent la constitution définitive de la rosaniline et démontrèrent que ses groupes AzH^2 sont en *para* du carbone central. De plus, ils constatèrent que l'oxydation d'une

mol. *o.*-toluidine et de 2 mol. d'aniline ne fournit pas de rosaniline ¹, mais que celle-ci se forme en oxydant 1 mol. *p.*-toluidine, 1 mol. *o.*-toluidine et 1 mol. d'aniline, et qu'il faut, pour qu'une rosaniline prenne naissance, la présence d'une amine ayant un groupe CH³ en *para* de AzH³, comme la *p.*-toluidine.

Hofmann, en remplaçant la toluidine par la xylidine, la cumidine, la mésidine, l'aminotétra et l'aminopentaméthylbenzène, eut des matières colorantes rouges si semblables à la fuchsine, qu'il hésita à les considérer comme des homologues, et il préféra expliquer la formation d'une *seule* rosaniline par l'oxydation de tous les groupes CH³, sauf celui qui entrait dans la composition de la couleur (*B. 2*, 377 et 180).

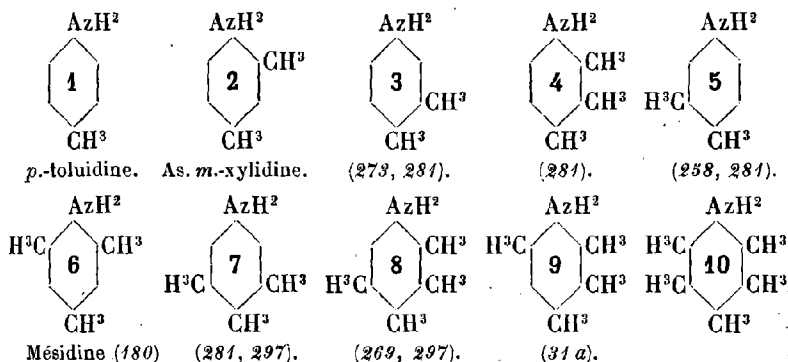
La transformation, par E. & O. Fischer, de deux rosanilines en deux hydrocarbures différents, résolut la question de l'homologie des rosanilines.

Rosenstiehl et Gerber (*C. R.* 94, 1319; 95, 238) firent connaître de nouveaux termes de la série homologue des rosanilines, et, dans un travail d'ensemble (31 a, 70), ils déterminèrent les conditions de formation des rosanilines et en fixèrent le nombre probable en partant des anilines méthylées dans le noyau. Noelting (71) confirma leurs conclusions en préparant de nouveaux méthylbenzènes aminés, et démontrant que leur oxydation donne des résultats conformes aux prévisions de Rosenstiehl et Gerber.

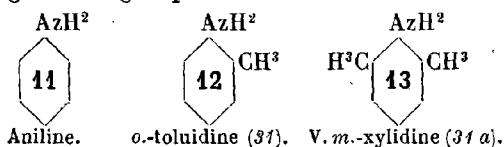
De ces recherches, il résulte que pour l'oxydation par l'ac. arsénique, à 160-180° C., les amines primaires du benzène et de ses dérivés méthylés, — on n'a pas encore étudié à ce point de vue les éthylbenzènes ou autres homologues, — peuvent se diviser en trois classes :

¹ Rosenstiehl, en oxydant un mélange d'*o.*-toluidine et d'aniline, ayant eu une couleur rouge, en avait conclu l'existence de deux rosanilines C²⁰H²¹Az³O, préparées, l'une avec 2 mol. *o.*-toluidine et 1 mol. aniline, l'autre avec 1 mol. *p.*-toluidine, 1 mol. *o.*-toluidine et 1 mol. d'aniline. E. & O. Fischer, en reprenant cette expérience, n'ont pu obtenir que 2 % de cette supposée *o.*-rosaniline et, en décomposant son dérivé diazoïque, ils ont trouvé le carbure C²⁰H¹⁸ fusible à 59° C.; c'est-à-dire que l'*o.*-rosaniline est identique à la rosaniline extraite de la fuchsine commerciale, et l'*o.*-toluidine employée doit renfermer un peu de *p.*-toluidine. Rosenstiehl, en collaboration avec Gerber, a reconnu l'exactitude de ces faits, mais il a répété l'expérience avec de l'*o.*-toluidine aussi pure que les moyens actuels permettent de la donner (1882), et il a toujours eu des quantités appréciables de fuchsine, alors même que la base avait été traitée plusieurs fois par l'ac. arsénique, et avait produit du rouge à chaque traitement. Il en conclut, ou que l'*o.*-toluidine renferme opiniâtement de petites quantités de *p.*-toluidine ou de *m.*-xylidine que l'ac. arsénique permet de reconnaître, ou que la température élevée de la réaction opère une transformation moléculaire.

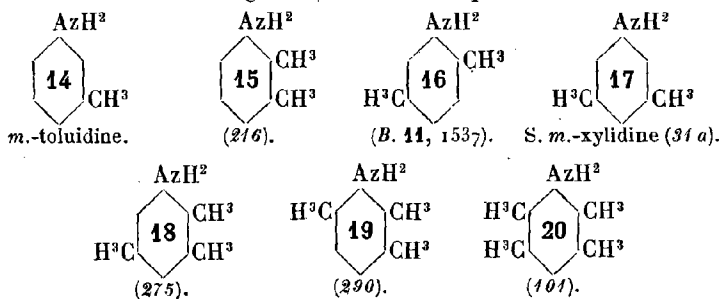
La première comprend les bases ayant un CH^3 en *para* du groupe AzH^2 , les autres places étant ou non occupées par des CH^3 . Ces amines, oxydées seules, ne donnent pas de fuchsine, mais elles en fournissent si on les oxyde en présence des bases de la deuxième catégorie. A ce groupe appartiennent les corps suivants :



Les bases de la deuxième catégorie ne sont substituées ni en *para* ni en *méta* par rapport à AzH^2 ; elles renferment ou non des CH^3 en *ortho*. Oxydées seules, elles ne se transforment pas en fuchsines, mais elles en produisent si on les met en présence des bases de la première catégorie. Ce groupe renferme trois bases :



A la troisième classe appartiennent les amines non substituées en *para*, mais ayant un ou deux groupes CH^3 en *méta*, les places *ortho* étant occupées ou non. Ces bases, oxydées seules ou en présence des bases des autres catégories, ne donnent pas de fuchsines :



L'hypothèse de la formation d'une rosaniline en prenant 1 mol. de base de chaque catégorie n'a pas encore été vérifiée expérimentalement. Cette vérification serait assez difficile à cause de la séparation des deux rosanilines qui doivent prendre naissance dans cette réaction. Par exemple, en prenant les bases **1**, **11** et **14**, il se formerait probablement les rosanilines **1 + 11 + 14**, et **1 + 11 + 11**.

Des faits précédents, on conclut que les anilines *p.*-méthylées donnent des rosanilines quand on les oxyde avec 2 mol. d'aniline ou d'aniline *o.* méthylée, et n'en donnent pas si on les oxyde avec une aniline non substituée en *para*, mais méthylée en *méta*. Les deux premières conditions découlent de la constitution des rosanilines qui renferment les groupes AzH^2 en *para* du carbone central; la troisième ne peut s'expliquer actuellement. En tenant seulement compte des faits connus, on peut déterminer le nombre des rosanilines possibles. D'abord, les dix anilines *p.*-méthylées avec 2 mol. des 3 bases du 2^e groupe, donnent 30 rosanilines, auxquelles il faut ajouter celles obtenues en prenant 2 mol. différentes des trois bases ci-dessus, diminuées du nombre des isoméries qui se produisent dans ce dernier cas et qui s'élève à huit¹, ce qui ramène ce second chiffre à 22 et le nombre total des rosanilines à **cinquante-deux**.

Nous avons dit que les bases des trois catégories oxydées seules ne donnent pas de rosaniline, cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas de réaction; on observe, dans certains cas, la formation de couleurs gris violet ou jaunes, mais elles n'appartiennent pas à la classe des fuchsines.

Ces expériences ont été faites avec l'ac. arsénique, parce qu'il est employé industriellement; un grand nombre d'autres oxydants agissent de même; nous en donnerons la liste en parlant de la fuchsine.

Par quel mécanisme le groupe CH^3 d'une aniline *p.*-méthylée devient-il carbone central des rosanilines? Cette question n'a pas encore été étudiée spécialement dans la formation des rosanilines; on l'a élucidée dans la préparation des violets méthylés, et il est permis de supposer que le phénomène est le même dans les deux

$$\begin{array}{ll}
 1 & 2 + 11 + 11 = 1 + 11 + 12 \\
 2 & 6 + 11 + 11 = 1 + 11 + 13 \\
 3 & 2 + 11 + 12 = 1 + 12 + 12 \\
 4 & 6 + 11 + 12 = 2 + 11 + 13 \\
 5 & 6 + 11 + 13 = 1 + 13 + 13 \\
 6 & 6 + 12 + 12 = 2 + 12 + 13 \\
 7 & 6 + 12 + 13 = 2 + 13 + 13 \\
 8 & 6 + 12 + 13 = 2 + 13 + 13
 \end{array}$$

cas. Le groupe CH^3 est transformé en aldéhyde formique, dont l'oxygène, enlevant de l'hydrogène aux noyaux des amines en présence, permet à la soudure de se faire. Le leucodérivé formé se transforme en couleur en présence de l'oxydant.

Il ne faudrait pas croire que les amines primaires, qui ne donnent pas de rosanilines par oxydation, soient complètement incapables de fournir ces corps : on y arrive en employant les procédés de condensation.

Les chlorhydrines des rosanilines homologues, à mesure que la molécule se complique, deviennent plus solubles dans l'eau et cristallisent plus difficilement. Elles teignent la laine en violet rouge, se rapprochant de plus en plus du violet par l'accumulation des CH^3 . L'hydrogène des AzH^2 devient moins facilement substituable; la phénylation par exemple, ne donne que des produits mono ou disubstitués teignant en violet bleu.

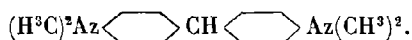
Dérivés alcoylés des rosanilines. — Lauth, en 1861 (82), en traitant par divers agents oxydants la diméthylaniline, eut une belle couleur violette, préparée et vendue, sous le nom de violet de Paris, par Poirrier et Chappat, en 1866, quand leur chimiste, Bardy, eut réussi à obtenir industriellement la diméthylaniline par l'action, de HCl et de l'alcool méthylique, sur la diméthylaniline. En 1867, Lauth préparait économiquement ce violet, avec de bons rendements, en oxydant la diméthylaniline par CuCl^2 .

Hofmann en 1873 (177) retira de cette couleur la pentaméthyl-*p.*-rosaniline et, comparant les analyses de ce corps avec celles des violets obtenus par méthylation de la rosaniline, il conclut, malgré certaines différences, à l'identité des deux corps. Il admettait, pour expliquer la formation du violet de Paris, la présence de toluidine dans la diméthylaniline, sans songer que les analyses de corps à poids moléculaires si élevés ne peuvent servir que d'indication et que, pour conclure, il faut des dédoublements.

Lauth (27), en effet, démontra que la diméthylaniline ne renferme pas de toluidine et que, plus elle est pure, plus le rendement en violet est élevé. Hofmann confirma ce fait. O. & E. Fischer, à la suite de leurs travaux sur la rosaniline, parvinrent à établir la constitution du violet de Paris. Ils montrèrent que c'est un mélange d'au moins deux corps : la penta et l'hexaméthylrosaniline, et comme,

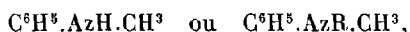
dans l'oxydation brutale de l'hexaméthylrosaniline, ils observèrent la formation d'une grande quantité d'aldéhyde formique, en même temps que la production d'un violet pentaméthylé, ils en conclurent que la formation du violet de Paris, par oxydation de la diméthylaniline, devait se passer de la même façon.

Noelting (101) a confirmé cette explication. Sous l'influence oxydante de CuCl^2 , un groupe méthyle de l'amine est oxydé à l'état d'aldéhyde formique, qui se condense avec la diméthylaniline, pour former le tétraméthyldiaminodiphénylméthane :



Celui-ci, sous l'influence de CuCl^2 , s'oxyde facilement en hydrol : $\text{HO.HC} = [\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2$ qui s'unit à une troisième, molécule de mono ou de diméthylaniline pour donner une penta ou une hexaméthylleucaniline : $\text{HC} = [\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^3$ qui s'oxyde finalement en matière colorante. Si cette théorie est exacte, toute aniline renfermant un CH^3 lié à l'azote doit s'oxyder par CuCl^2 et donner une couleur; par contre, toute aniline qui ne renferme pas de CH^3 ne doit pas en fournir par ce procédé.

Noelting a constaté, en effet, qu'une série de bases du type :



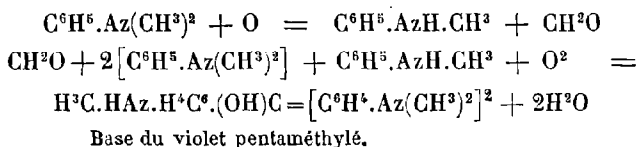
oxydées par CuCl^2 , donnent toutes des couleurs avec d'excellents rendements, sauf la monométhylaniline et la méthylbenzylaniline, dont les rendements sont plus faibles. Au contraire, les bases du type : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{R}$ ou $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzR}^2$, dans les mêmes conditions, ne fournissent pas de couleurs.

Ces résultats négatifs s'expliquent par ce fait que les groupes autres que CH^3 ne peuvent s'oxyder en aldéhyde formique; mais si, à ces amines, on fournit le carbone central, elles donnent des violets. En effet, un mélange d'aldéhyde formique, de *diéthylaniline* et de CuCl^2 donne un bon rendement en violet.

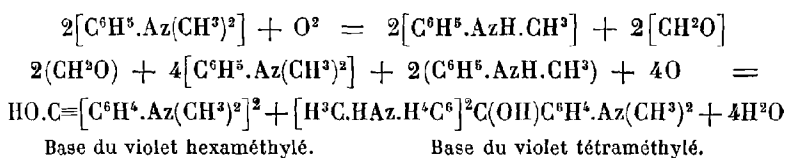
Comme dernière expérience à l'appui de cette théorie, Noelting a oxydé, par CuCl^2 , le tétréthyldiaminodiphénylméthane, et la diéthylaniline, et a obtenu le violet hexa-éthylé, avec de bons rendements.

Le mode de préparation du violet de Paris indique pourquoi cette couleur est formée d'un mélange de dérivés tétra, penta et hexaméthylés. La formation d'aldéhyde formique entraîne l'existence

de monométhylaniline; d'autre part, le violet hexaméthylé ne peut se former sans que le dérivé tétraméthylé prenne naissance. Voici le cycle de réactions qui donne naissance au violet pentaméthylé :



Il peut aussi se passer le cycle de réactions suivantes :



On peut encore admettre que les deux CH^3 sont enlevés en même temps et qu'il se forme de l'aniline; mais, jusqu'à présent, on n'a pas retiré du violet de Paris un corps renfermant un AzH^2 ; les deux corps qui y prédominent sont la penta et l'hexaméthylrosaniline.

Les dérivés méthylés des homologues de l'aniline ne se comportent pas, avec CuCl^2 , de la même façon que la diméthylaniline (59).

La monométhyl-*o*.-toluidine donne un violet rouge avec un rendement assez fort.

La diméthyl-*o*.-toluidine donne un violet un peu plus bleu avec un rendement de 40 %.

La monométhyl et la diméthyl-*m*.-toluidine ne donnent rien.

La monométhyl et la diméthyl-*p*.-toluidine donnent des bruns.

On comprend que ces deux dernières bases ne donnent pas de violet, puisque la place *para* par rapport à l'azote est occupée; mais on ne s'explique pas que les méthyl-*m*.-toluidines n'en fournissent pas. On retrouve là un fait analogue à la non-formation de rosaniline avec les anilines *m*.-méthylées. On ne peut pas invoquer l'inaptitude de ces bases à former des couleurs, puisqu'elles en produisent par les procédés de condensation.

Méthodes de condensation. — La connaissance de la constitution des rosanilines et de leurs dérivés méthylés, montra que les procédés d'oxydation, qui permettent de les obtenir, ne sont pas rationnels, puisque l'on emprunte le C central à une molécule des bases mises

en réaction ; de plus, ces procédés se restreignent aux corps renfermant des groupes CH^3 . L'idée de prendre à un corps intermédiaire le C central nécessaire à la formation des dérivés du triphénylméthane, est due à O. Fischer & Kœrner (266, 268), et la réalisation industrielle, à Kern de l'*Actiengesellschaft für chemische industrie* et Caro, de la *Badische Anilin & Sodafabrik* (D. R. P. 27032, 27789, etc.).

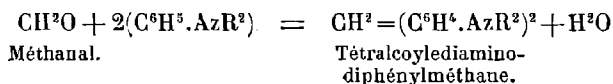
Le principe de la méthode par condensation consiste à faire réagir un corps renfermant un carbone, saturé par des éléments capables de s'unir à l'hydrogène des noyaux d'une amine ou d'un phénol, et d'opérer ainsi la soudure, sur ce carbone, de trois mol. de ces corps, la quatrième valence étant saturée par H (leuco-dérivés), OH (bases des couleurs) ou un radical fortement négatif (couleurs). Les corps dont on s'est servi sont déjà nombreux, nul doute qu'ils n'augmentent encore.

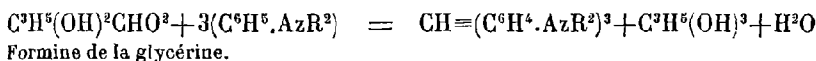
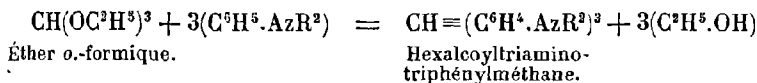
Quand on part d'un dérivé qui ne renferme qu'un carbone, comme CH^2O , COCl^2 , etc., il se forme d'abord des dérivés du diphénylméthane, que l'on transforme en dérivés du triphénylméthane, par condensation, à l'aide d'un artifice, avec un troisième groupe phényle. Si, au contraire, on opère avec des corps comme l'aldéhyde benzoïque, le phénylchloroforme, renfermant un carbone déjà lié à un noyau aromatique, on arrive, du premier coup, aux dérivés du triphénylméthane. Selon que ce groupe phényle est lui-même substitué ou non en *para*, on a des dérivés *p.*-di ou trisubstitués du triphénylméthane.

Pour opérer, on met en présence de l'amine ou du phénol, le corps fournissant le carbone central et un agent de condensation : AlCl^3 , ZnCl^2 , PhOCl^3 , PhCl^3 , etc.

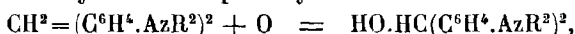
Dans un certain nombre de cas, on ne peut employer que des amines tertiaires, car les corps pris comme condensants réagiraient sur les groupes AzH^2 ou AzHR .

Préparation des leucodérivés. — Ils se forment toutes les fois que le C central est fourni par un corps renfermant de l'hydrogène uni à ce carbone (excepté l'ac. formique, p. 935). S'il y a un seul atome d'hydrogène, il se forme des dérivés du triphénylméthane ; s'il y en a deux, on obtient des dérivés du diphénylméthane. Exemples :

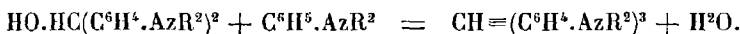




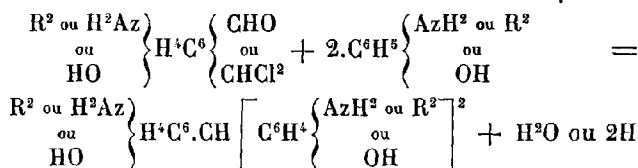
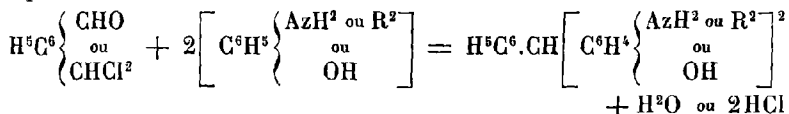
On passe du diphénylméthane au triphénylméthane, par l'intermédiaire de l'hydrol formé par oxydation :



et qui jouit de la propriété de se condenser très facilement avec une foule de corps, en particulier les phénols ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires :

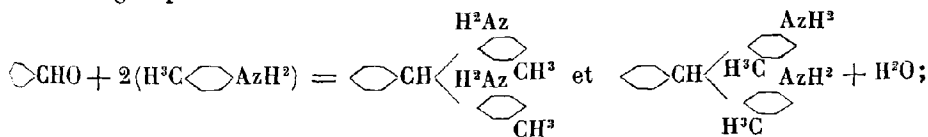


Quand on emploie des corps renfermant déjà un groupe phényle, comme l'aldéhyde benzoïque ou le chlorure de benzylidène, 2 mol. d'amine suffisent pour donner des dérivés du triphénylméthane, et selon qu'ils sont substitués ou non, la réaction se passe suivant les équations :



Si le groupe substitué est en *para* du groupe CHO ou CCl², il se forme des dérivés *p*-trisubstitués du triphénylméthane; s'il occupe une autre position, on a seulement des dérivés *p*-disubstitués.

Comme on le voit, la condensation s'effectue toujours en *para* du groupe amine ou phénol; si cette place est prise, elle s'effectue quand même, mais, dans ce cas, le leucodérivé formé ne donne plus de rosaniline et même pas de couleur, selon la position de AzH² par rapport à C. Cela se comprend par suite de la position non en *para* des groupes AzH² :



Mais si une seule mol. du corps *para*-substitué entre en réaction, on aura des couleurs à l'oxydation, car les deux autres noyaux posséderont, en *para* du C central, les deux auxochromes nécessaires à la formation des couleurs.

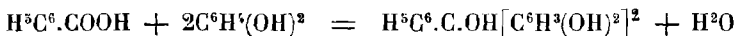
Ce genre de condensation paraît général, même pour la diméthyl-*m.*-toluidine (72) qui avait été signalée par Riedel comme ne donnant pas de couleurs avec l'aldéhyde benzoïque (B. 13, 116).

La transformation des leucodérivés en couleurs s'effectue par oxydation. Les agents oxydants employés sont très variables; citons $C^6H^4Cl^2O^2$, PbO^2 , MnO^2 , AsO^3H^3 , $Cr^2O^7K^2$, etc.

Quand l'azote du leucodérivé n'est pas uni à l'hydrogène, le rendement en couleur est presque quantitatif, par exemple la formation du violet hexaméthylé par oxydation de sa leucobase; mais quand il y a des AzH^2 , l'opération devient délicate et s'effectue avec de mauvais rendements.

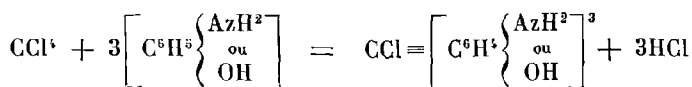
Pour parer à cet inconvénient, on a essayé plusieurs artifices qui réussissent bien mais qui, pratiquement, ne sont pas assez économiques pour être employés. Ce sont l'acétylation, la nitrosation ou l'emploi d'un liquide dans lequel la couleur formée est insoluble, ce qui la soustrait à l'action ultérieure de l'oxydant. Dans les deux premiers procédés, après l'oxydation, on chasse, par saponification, le groupe acétyle ou nitrosé.

Préparation des bases des couleurs. — Les exemples sont peu nombreux; on peut citer l'action de l'ac. benzoïque sur la résorcine (Cohn J. pr. 48, 384) ou le diméthyl-*m.*-aminophénol (expériences inédites):

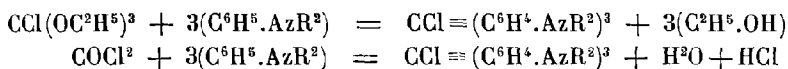


Si l'ac. benzoïque est substitué, les produits formés sont trisubstitués.

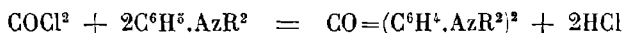
Préparation directe des couleurs. — On sait que les couleurs sont les chlorhydrines des carbinols; par conséquent, pour les produire directement, il faut opérer avec des composés renfermant des atomes de chlore liés à un carbone, comme CCl^4 , $CCl(OC^2H^5)^3$, CCl^3SCl , $COCl^2$, etc. Exemples:



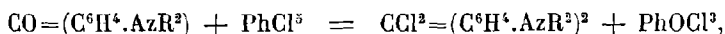
La présence d'agents de condensation, comme AlCl_3 , facilite la réaction, mais alors il faut opérer sur des amines tertiaires :



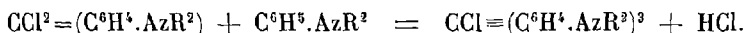
Cette dernière réaction se passe en deux phases. Dans la première, il y a formation d'une cétone intermédiaire :



Cette cétone, par l'action d'un agent de condensation chloré, se transforme en un dérivé dichloré instable :



qui réagit avec une troisième mol. de l'amine :



C'est encore une formation d'un dérivé du triphénylméthane à l'aide d'un dérivé du diphenylméthane. Il faut opérer avec des amines tertiaires.

Le nitrite de sodium a permis dans certains cas particuliers d'opérer la condensation de phénols sur les dérivés hydroxylés du diphenylméthane. Par exemple, l'ac. salicylique et le *p*-dihydroxydiphenylméthane, traités par ce corps, donnent l'aurine monocarboxylée (316, 320; D. R. P. 49970).

Un procédé qui permet encore d'obtenir certaines couleurs, est l'emploi de l'ac. oxalique déshydraté. En chauffant ce dernier avec de la diphenylamine et SO^4H^2 , Girard et de Laire ont eu un bleu; avec le phénol, on produit l'aurine. Mais cette action n'est pas générale, et certaines bases ne forment pas de couleurs dans les mêmes conditions où le bleu de diphenylamine prend naissance (exp. inédites).

La théorie de la formation de couleurs par l'action de l'ac. oxalique sur la diphenylamine ou le phénol, n'est pas connue d'une façon certaine. On admet généralement que la production de la couleur est due à l'ac. formique, formé dans la réaction, mais on devrait avoir un leucodérivé, il faut donc admettre que l'oxygène de l'air joue un rôle, ce qui paraît sujet à caution.

Nencki a préparé une série de couleurs en faisant agir l'ac. formique sur différents phénols, en présence de ZnCl^2 . Là encore, au lieu d'avoir des leucobases, il a eu directement les matières colorantes. L'auteur admet que le leucodérivé est transformé instantané-

nément en couleur par l'oxygène de l'air, ce qui, d'après nos expériences, nous paraît inadmissible.

A côté de ces synthèses, nous signalerons encore l'action du chloroforme sur les phénols, en présence de soude, qui donne naissance à des couleurs phénoliques qui dériveraient du triphénylméthane (186).

Avec le phénylchloroforme, il suffit de 2 mol. d'amine pour donner un dérivé di-*p*-substitué du triphénylméthane.

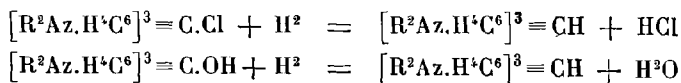
Tous les procédés employés dans l'industrie reposent sur les principes que nous venons d'exposer, avec des variantes suggérées par la concurrence, l'économie et la nature des corps eux-mêmes.

On comprend à quel nombre considérable de corps ces procédés synthétiques peuvent donner naissance; on peut aussi bien prendre les bases du benzène que celles du naphthalène; de même, toutes les amines tertiaires réagissent, quels que soient les groupes liés à l'azote. La seule condition nécessaire, mais pas toujours suffisante, est que deux mol. au moins des corps réagissants aient une place libre en *para* du groupe auxochrome, de façon que deux de ces groupes auxochromes se trouvent, dans le produit final, en *para* par rapport au carbone central. Le troisième corps, différent ou identique aux deux premiers, peut être substitué en *ortho*, *méta* ou *para*.

Les dérivés aminés ont été beaucoup plus étudiés que les dérivés hydroxylés; ceux-ci étant peu ou pas industriels.

Action des divers agents chimiques. — I. Halogènes. — Leur action directe a été peu étudiée; le brome à chaud, sur une solution acétique d'aurine ou d'ac. rosolique, donne des dérivés tétrabromés solubles en violet dans les alcalis. La rosaniline donne également une tétrabromosolaniline soluble dans l'alcool en violet, teignant la laine et la soie en violet (140). La rosaniline se transforme, par SbCl_5 , en une masse renfermant de l'azote, avec formation de petites quantités de C^6Cl_6 et de CCl_4 (265). On a introduit indirectement du chlore dans la rosaniline, en traitant les anilines chlorées par les oxydants (288).

II. Réducteurs. — Ils remplacent Cl par H dans les couleurs, ou OH par H dans les bases pour donner des corps incolores appelés leucodérivés; cette réaction est générale.



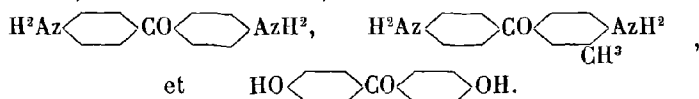
III. *Oxydants*. — Les leucodérivés précédents se retransforment par oxydation en bases colorantes. Cette réaction est quantitative quand il n'y a pas d'hydrogène lié à l'azote; si les leucodérivés possèdent des groupes AzH^2 ou $AzHR$, l'oxydation se porte sur cet hydrogène, et le rendement en couleur est mauvais. Mais en remplaçant cet hydrogène par un groupe acétyle ou nitroso, l'oxydation redevient normale, et, par saponification, on a la couleur cherchée.

Les couleurs elles-mêmes, oxydées avec ménagement, donnent de nouveaux corps non étudiés, comme la *géransine* de Luthringer, l'*écarlate* d'Ulrich (eau oxygénée ou $(AzO^3)^2Pb$ sur la rosaniline); une action plus avancée les détruit. Si l'on oxyde une couleur renfermant des groupes CH^3 liés à l'azote, on brûle ces groupes. C'est ainsi que le vert malachite, oxydé avec ménagement, se transforme en violet rouge.

L'ac. rosolique, par Fe^2Cl^6 , $Mn^2O^3K^2$, CrO^3 , fournit une substance répandant approximativement à la formule $C^{20}H^{14}O^5$ (140).

La chrysaniline donne de la phénylacridine et d'autres corps.

IV. *Eau*. — Selon la température et la durée de l'expérience, elle scinde les rosanilines C^{19} et C^{20} en AzH^2 , phénol (211, 261), et plusieurs autres corps, parmi lesquels se trouvent une base $C^{20}H^{20}Az^2O^2$, un acide $C^{20}H^{19}AzO^3$, les cétones :



L'aurine donne des phénols, la *p*-dihydroxydiphénylméthanone et des produits charbonneux (210, 211).

V. *Acides*. — a) *HCl, HI*. — A 250° C., HCl décompose la base du vert malachite en benzoïldiméthylaniline : $H^5C^6.CO.C^6H^3.Az(CH^3)^2$ et diméthylaniline (232). Par une longue ébullition, il transforme la rosaniline C^{19} en *p*-diaminodiphénylméthanone et aniline, et le violet hexaméthylé en diméthylaniline et tétraméthyldiaminodiphénylméthanone (282).

A 180-200° C., avec 15 p. de HI, la rosaniline est décomposée en leucaniline, aniline, *o*. et *p*-toluidine.

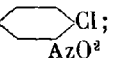
b) AzO^2H . — Il réagit sur les leucanilines et les rosanilines, ou leurs sels, en donnant des hexazoïques qui, décomposées à l'ébullition en solution alcoolique ou aqueuse, donnent les carbures générateurs ou leurs dérivés hydroxylés (*Proc. Royal Soc.*, 12, 13; 15, 210.

140, 185, 199). Ces azoïques se combinent aux amines et aux phénols pour donner des couleurs (voir p. 386-387).

c) AzO^2H . — Le vert malachite se nitre d'abord dans le noyau non aminé; si l'on pousse la nitration plus loin, il se forme des dérivés polynitrés incolores (148, 151, 239, 253, 255. — D. R. P. 16105, 17082, 23784).

Le violet de Paris et la fuchsine donnent, par nitration, de nouvelles couleurs (D. R. P. 59220).

Le groupe AzO^2 s'introduit indirectement dans les couleurs du triphénylméthane, en les préparant avec des corps déjà nitrés, comme l'aldéhyde benzoïque *o.*, *m.* ou *p.*-nitrée; ou par condensation des amines avec l'hydrol: $O^2Az.H^4C^6.CH.OH.C^6H^4.Az(CH^3)^2$, etc.

On a encore des couleurs nitrées en chauffant la rosaniline avec O^2Az  Cl; il se forme un marron: $C^{20}H^{20}OAz^3[C^6H^3.(AzO^2)^2]$?

on n'a pas réussi à introduire plus d'un radical dinitré.

d) SO^2 . — A froid il décolore la fuchsine, les aldéhydes recolorent cette solution; il est sans action, même à 200° C., sur l'ac. rosolique (140).

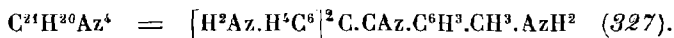
Les bisulfites alcalins dissolvent l'ac. rosolique sans coloration (140).

e) SO^3H^2 . — Les couleurs du triphénylméthane se sulfonent plus ou moins facilement; les dérivés aminés mieux que les dérivés amino-alcoylés (D. R. P. 2096). Dans le vert malachite, le groupe SO^3H entre dans le noyau non aminé (151).

On tourne la difficulté en introduisant dans la molécule un groupe benzyle qui se laisse facilement sulfoner. Il est préférable d'opérer sur les leucobases et de les oxyder ensuite.

Les dérivés hydroxylés se sulfonent aussi.

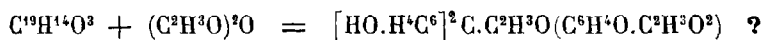
f) $CAzH$. — Il s'unit à la rosaniline pour donner un dérivé insoluble et incolore :



Le cyanure de potassium décolore une solution alcaline d'ac. rosolique en donnant un corps: $C^{21}H^{17}AzO^3$ (140).

g) $(C^2H^2O)^2O$. — Avec les dérivés aminés, il remplace les hydrogènes liés à l'azote; ainsi, il donne avec la rosaniline un dérivé triacétylé; avec le violet pentaméthylé, un dérivé monacétylé, etc. Avec l'ac. rosolique, à 100° C., il donne également des dérivés

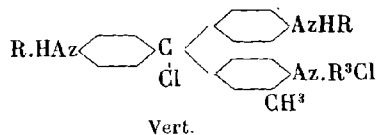
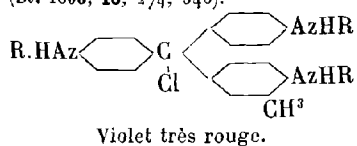
acétylés. A 150-200° C., il se forme divers produits incolores, parmi lesquels l'ac. leucorosolique (140). A froid ou, plus rapidement, au bain-marie, il forme avec l'aurine, un produit incolore (207) :



VI. *Alcalis*. — A froid, la potasse et la soude décolorent les couleurs en précipitant leurs bases. Si l'on opère en solution alcoolique, il se forme les éthers du carbinol (*C. R.* 420, 192). L'ammoniaque n'opère pas toujours la précipitation, à cause de la solubilité de ces bases dans l'eau. A 120° C., en solution aqueuse ou alcoolique, elle transforme l'aurine en rosaniline C^{19} ; à 180-200° C., il se forme en même temps la leucaniline et des produits de décomposition semblables à ceux que l'on obtient par l'action de l'eau (189, 190; *Soc.* 1879, 148). L'aniline, à 180° C., avec l'aurine, donne une couleur bleue appelée *azuline* et qui, d'après Dale & Schorlemmer, serait une triphénylrosaniline (*Soc.* 1879, 148).

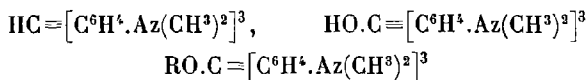
VII. *Aldéhydes*. — La rosaniline se comporte avec les aldéhydes comme une base primaire et donne des quinoléines. Quand on la soumet à la réaction de Skraup, un seul groupe entre en réaction. Avec l'aldéhyde, Lauth a obtenu un bleu qui serait un corps complexe de ce genre, ainsi que son dérivé thioné, le vert Cherpin. L'acroléine donne un violet, ainsi que CH^2O (Trillat, *Bl.* 1893, 9, 565).

VIII. *Alcoylation*. — Elle s'effectue par l'action des éthers haloïdes sur les couleurs renfermant AzH^2 ou $AzRH$. Avec la rosaniline, on a des violets rouges formés surtout par le dérivé trisubstitué qui se forme le plus facilement. Si on continue l'action des éthers, il se forme des iodo-alcoylates verts, puis des tri-iodo-alcoylates incolores, ce qui a induit Hofmann à penser que, dans la rosaniline, trois hydrogènes seulement étaient substituables. En fait, ces trois hydrogènes sont plus faciles à substituer, car dans l'action des éthers haloïdes, l'alcoylation se porte d'abord sur un hydrogène de chaque groupe AzH^2 , puis sur un seul Az , pour former des ammoniums instables de couleur verte; les autres hydrogènes ne sont pas substitués (*Bl.* 1895, 13, 274, 546).

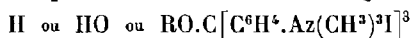


Ceci explique pourquoi on ne peut arriver par ce procédé aux dérivés penta ou hexalcoylés de la rosaniline, et qu'il faut s'adresser, pour les obtenir, à l'oxydation de l'aniline diméthylée ou aux procédés synthétiques.

D'une façon générale, l'iodure de méthyle réagit sur les corps :

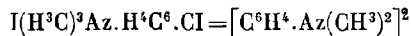


pour donner des corps incolores de la formule générale :

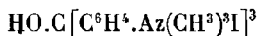


se décomposant au-dessous de 100° C., donnant par AgOH des bases énergiques, et perdant 3CH³I par la soude alcoolique (*C. R.* 120, 192).

Dans l'action de l'iodure de méthyle, Rosenstiehl (*C. R.* 120, 264, *Bl.* 1895, 13, 546) a pu isoler un corps intermédiaire :



de couleur verte, mais beaucoup plus instable et plus fugace à la lumière que le vert à l'iode d'Hofmann cité plus haut. Les corps :



peuvent échanger H de OH contre R, mais OH n'est plus remplaçable par un radical acide ou négatif (*C. R.* 120, 331; *Bl.* 1895, 546).

Résistance à la lumière et aux agents chimiques. — Si les couleurs du triphénylméthane sont remarquables par leur éclat et la fraîcheur de leurs nuances, elles ne présentent pas d'aussi brillantes qualités dans leur résistance à l'air et à la lumière. Toutes sans exception sont plus ou moins fugaces. Un passage en sulfate de cuivre les rend un peu plus solides, mais ternit les tons.

Elles présentent une très médiocre résistance au foulon, sauf le *bleu victoria* et le *bleu de nuit* qui résistent bien. Les couleurs acides soumises au foulonnage ou à un macérage alcalin prolongé se décolorent; mais il suffit de les passer en acide pour voir réapparaître la nuance primitive.

Dans le tableau suivant on verra que les bleus patentés et les bleus alcalins offrent un peu plus de résistance à la lumière que les autres couleurs (Lehne, *Tabellarische Uebersicht über die Künstlichen organischen farbstoffe*).

TABLEAU :

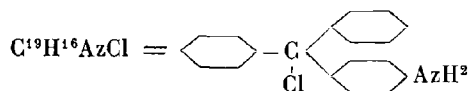
NOM DES COULEURS	DURÉE DE l'expo- sition.	TISSUS	ÉTAT DU TISSU APRÈS exposition au soleil.	NOM DES COULEURS	DURÉE DE l'expo- sition.	TISSUS	ÉTAT DU TISSU APRÈS exposition au soleil.
Couleurs diaminées.							
Vert malachite.	7 j.	Coton.	Très décoloré.	Vert sulfobleuâtre.	5 j. 18 j.	Laine. —	Très peu changé. Très décoloré.
Vert Victoria...	7 j.	—	—	Vert sulfojaunâtre.	5 j. 18 j.	— —	Très peu changé. Très décoloré.
Vert solide [By.]	5 j. 18 j.	Laine. —	Très peu changé. Beaucoup —	Vert guinée B.	5 j. 18 j.	— —	Très peu changé. Très décoloré.
Bleu patenté [M.]	5 j. 18 j.	— —	Très peu changé. Beaucoup —	Vert guinée BV.	5 j. 18 j.	— —	Très peu changé. Très décoloré.
Vert brillant ...	7 j.	Coton.	Très décoloré.				
Couleurs triaminées.							
Triphénylméthane.				Diphénylcresylméthane.			
Parafuchsine ...	5 j. 18 j.	Laine. —	Plus bleu et plus terne. Très décoloré.	Fuchsine	5 j. 18 j.	Laine. —	Plus bleu et plus terne. Très décoloré.
Bleu alcalin D. [A.]	5 j. 18 j.	— —	Pas changé. Très pâle.	Fuchsine acide.	5 j. 18 j.	— —	Plus bleu et plus terne. Très décoloré.
Bleu Bavière DSF. [A.]	5 j. 18 j.	Soie. —	Pas changé. Assez décoloré.	Violet Régina soluble.	5 j. 18 j.	— —	Pâlit. Très décoloré.
Bleu Bavière DBF. [A.] et Bleu méthyle.	5 j. 18 j.	Coton. —	Très clair. Très décoloré.	Bleu de Lyon...	5 j. 18 j.	Soie. —	Très peu changé. Très décoloré.
Violet de Paris.	5 j. 18 j.	— —	Très affaibli. Très décoloré.	Bleu alcalin...	5 j. 18 j.	Laine. —	Pas changé. Assez décoloré.
Violet cristallisé	5 j. 18 j.	Laine. —	Très affaibli. Très décoloré.	Bleu coton ou Bleu marine.	5 j. 18 j.	Coton. —	Un peu plus pâle. Plus clair et plus vert.
Vert méthyle...	5 j.	Soie.	Très décoloré.	Violet Hofmann.	5 j. 18 j.	Coton. —	Très affaibli. Très décoloré.
Violet éthyle ...	5 j. 18 j.	— —	Très affaibli. Très décoloré.	Rouge violet 4BS	5 j.	Laine.	Très décoloré.
Violet benzylé 350 N.	5 j. 18 j.	Laine. —	Très affaibli. Très décoloré.	Vert à l'iode...	8 j.	Soie.	Très décoloré.
Violet acide....	5 j. 18 j.	— —	Très affaibli. Très décoloré.	Violet alcalin [B.]	5 j. 18 j.	Laine. —	Très pâle. Très décoloré.
Violet acide 6B. ou formyle.	5 j. 18 j.	— —	Très affaibli. Très décoloré.				

I. — TRIPHÉNYLMÉTHANE

§ 1^{er}. — COULEURS *p.*-MONAMINÉES

Le *m.*-aminotriphénylméthanol a été préparé par Tschacher (289, 296) par réduction du dérivé *m.*-nitré (aldéhyde benzoïque *m.*-nitrée sur benzène, en présence de SO^4H^2 et oxydation ultérieure). D'après cet auteur, ses sels sont incolores.

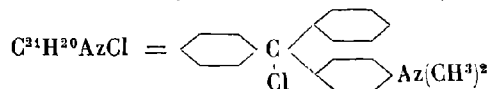
TRIPHÉNYLMÉTHANOL : *B*, 4 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



Le leucodérivé a été obtenu par Fischer & Roser (148, 205, 213, 241) en condensant le benzhydrol et l'aniline.

Baeyer et Loehr (309) opèrent avec l'aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée et le benzène, à froid, en présence de SO^4H^2 . Après 24 h., on lave avec CO^2Na^2 , puis avec le bisulfite et, enfin, avec l'eau. Le résidu de l'évaporation du benzène, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 93° C. L'ac. chromique, en solution acétique, l'oxyde en carbinol nitré fondant à 136° C.; mais, par réduction, il se décompose en *p.*-aminobenzophénone fusible à 123-124° C. Pour avoir le dérivé aminé, il faut réduire avant oxydation. La leuco-base fond à 83-84° C. Cette dernière s'oxyde, par l'ac. chromique, en carbinol acétylé fusible à 176° C. Par saponification, on a le carbinol (p. f. 116° C.). Ses sels donnent des solutions rouges ne teignant pas les fibres animales, mais se fixant en rouge orangé sur coton mordancé au tannin (102, 309).

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : *B*, 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



On condense à 150° C., en présence de ZnCl^2 ou de Ph^3O^5 , la diméthylaniline avec $\text{CCl}^2(\text{C}^6\text{H}_5)^2$ ou le benzhydrol (148, 205, 229, 305). Avec ce dernier il faut oxyder. La couleur ne teint pas les fibres animales, mais elle se fixe en rouge orangé sur le coton mordancé au tannin (102).

méthane atteint 50 à 60 % du rendement théorique (168); 4° par l'action de $C^6H^5.CH.Cl^2$ sur l'aniline (200, 204, 220, 244); 5° par l'action du chlorhydrate d'aniline sur la benzilidène aniline $H^5C^6.CH=Az.C^6H^5$ (280).

Le diaminotriphénylméthane cristallise dans le benzène en prismes incolores renfermant C^6H^6 et fondant à 105-106° C. Le corps pur fond à 139° C. Les oxydants le transforment en la couleur précédente. Traité par l'ac. nitreux, il fournit un tétrazo qui, décomposé à l'ébullition par l'alcool ou par l'eau, se transforme en triphénylméthane ou en *p.*-dihydroxytriphénylméthane. Avec CH^3I , il forme un dérivé tétraméthylé qui, oxydé, donne le vert malachite; avec un excès de CH^3I on a un iodométhylate.

Dérivés nitrés : B_1 2 NITRÉ (*ortho*). — Le leucodérivé s'obtient en condensant l'aldéhyde benzoïque *o.*-nitrée avec le sulfate d'aniline, en présence de $ZnCl^2$ (260). Par réduction, il se forme une *o.*-*p.*-leucaniline.

B_1 3 NITRÉ (*méta*). — On obtient le leucodérivé en condensant l'aldéhyde benzoïque *m.*-nitrée avec du chlorhydrate d'aniline, en présence de $ZnCl^2$ (240). Il est en cristaux jaune citron fondant à 81° C. et renfermant C^6H^6 qu'ils perdent à 110-120° C.; ils fondent alors à 136° C.: en les réduisant, on a une *m.*-*p.*-leucaniline.

Si on oxyde le produit *m.*-nitré, on a une couleur verte à côté d'une petite quantité de violet.

B_1 4 NITRÉ (*para*). — Pour avoir la leucobase, on chauffe au bain-marie 15 *p.* aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée, 28 *p.* sulfate d'aniline et 20 *p.* $ZnCl^2$. Le produit cristallise dans le toluène en cristaux rouge grenat, renfermant C^7H^8 (239, 253, 255; D. R. P. 16766). Bindschedler et Busch nitrent le *p.*-diaminotriphénylméthane ou son carbinol avec AzO^3H et SO^3H^2 , ou avec un nitrate et SO^3H^2 D. R. P. 16105, 17082). Meister, Lucius & Brüning font agir $O^2Az.C^6H^5.CHCl^2$, l'anilide: $O^2Az.C^6H^5.CH=Az.C^6H^5$ ou d'autres corps analogues, sur l'aniline ou son chlorhydrate (D. R. P. 23784).

Par réduction, le dérivé nitré donne la leucaniline C^{19} (voir Dérivés *p.*-triaminés, p. 988); chauffé à 170° C., avec le chlorure ferreux, il se transforme en rosaniline C^{19} .

Dérivés aminés : B_1 2 AMINÉ (*ortho*). — Le leucodérivé s'obtient en réduisant le dérivé *o.*-nitré correspondant (260). Il cristallise

dans l'alcool et fond à 165° C. Cette leucobase donne un jaune brun si on l'oxyde par le chloranile en solution acétique, et un brun si on l'oxyde, à 150° C., par AsO^3H^3 (dérivé de la phénylacridine?). Il est probable qu'en acétylant avant d'oxyder et opérant l'oxydation soit en solution alcoolique, soit par PbO^2 , on aurait des résultats différents et, vraisemblablement, formation d'un violet rouge.

B_1 3 AMINÉ (*mé*ta). — Le leucodérivé se forme par réduction du dérivé *m.*-nitré correspondant. Il cristallise dans le benzène en aiguilles incolores fondant à 145° C. et renfermant C^6H^6 ; débarrassé de ce corps, il fond à 150° C. En l'oxydant, on obtient une matière colorante *violette*, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

B_4 AMINÉ. — C'est la *parafuchsine* (voir Dérivés *p.*-triaminés, p. 986).

Dérivés hydroxylés : B_1 2 HYDROXYLÉ (*ortho*). — On chauffe, 30 à 40 h., à 110-120° C., 6 p. aldéhyde salicylique avec 14 p. sulfate d'aniline et 10 p. ZnCl^2 , et oxyde le leucodérivé qui prend naissance (260).

B_1 2 MÉTHOXYLÉ (*ortho*). — Le leucodérivé se forme en chauffant quelques heures, dans un appareil à reflux, 50 p. aldéhyde anisique : $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CHO} & 1 \\ \text{OCH}^3 & 2 \end{matrix}$, 45 p. aniline et 100 p. HCl . Le corps cristallise dans le toluène avec 1 mol. de ce carbure et fond à 65° C. (Mazzara & Possetti, G. 1835, 57).

Dérivés nitro-méthoxylés : B_1 4 NITRÉ, B_2 3 MÉTHOXYLÉ, B_3 3 MÉTHOXYLÉ. — On chauffe, au bain-marie, 15 p. aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée, 20 p. *d.o.*-anisidine et 20 p. ZnCl^2 . Le leucodérivé formé cristallise dans le benzène en aiguilles jaune d'or, fusibles à 107-108° C. et renfermant C^6H^6 (255).

La *m.*-anisidine se condense aussi avec l'aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée pour donner une leucobase qui se colore à l'air en violet bleu intense (291).

Couleurs amino-méthylées.

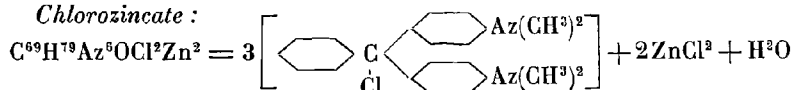
TRIPHÉNYLCARBINOL : B_1 4 NITRÉ, B_2 4 AMINÉ, B_3 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chorhydrine*) : $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{Az}^3\text{O}^3 = \text{O}^3\text{Az} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{matrix}$

On condense, au bain-marie, le *p.*-nitrodiméthylaminodiphényl-

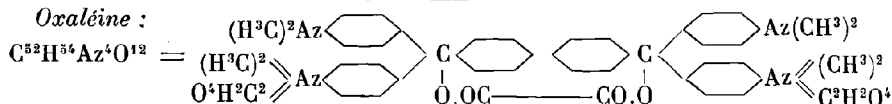
méthanol avec l'aniline, en présence de HCl. La leucobase, oxydée, donne une couleur verte (72). Si on l'acétyle, on a un rouge orangé qui, saponifié, régénère le vert.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ

Chlorozincate :



Oxaléine :



Vert malachite [P.] [A.], vert malachite B. [B.], nouveau vert Victoria [B.], nouveau vert [By.] vert solide [C.], vert diamant [Mo.], vert diamant B [B.], vert à l'essence d'amandes amères, vert solide, vert benzoyle, etc.

O. Fischer, en 1877 (197), en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur la diméthylaniline, en présence de ZnCl^2 , eut une base $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2$ dont les sels s'oxydent rapidement pour donner une matière colorante verte, qui, plus tard, prit le nom de vert d'essence d'amandes amères ou vert Victoria et ne fut pas brevetée (229).

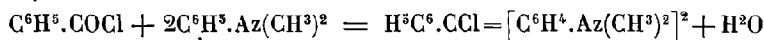
L'année suivante, le 16 février, Doebner prenait un brevet (D. R. P. 4322) pour la préparation de ce même vert, en faisant réagir $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CCl}^3$ (Cl sur toluène bouillant), et la diméthylaniline, en présence de ZnCl^2 . Il l'appela *vert malachite* (209, 246).

Doebner montra que son vert dérive du tétraméthyl-diaminotriphénylméthane. E. et O. Fischer contredirent d'abord cette façon de voir, mais ils en reconnurent bientôt l'exactitude (188, 197, 205, 206, 209, 214, 215, 219, 227, 229, 235).

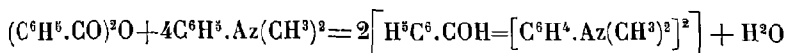
Modes de formation. — 1° Action de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CCl}^3$ sur la diméthylaniline (151, 209, 215, 222, 246; D. R. P. 4322) :



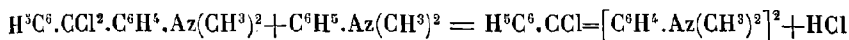
2° Action du chlorure de benzoyle sur la diméthylaniline (205, 219) :



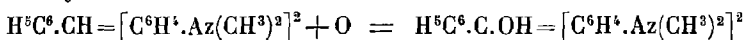
3° Action de l'anhydride benzoïque sur la diméthylaniline (148, 243; D. R. P. 27948) :



4° Action de la diméthylaniline sur le corps formé par $PhCl^5$ sur la diméthylaminobenzophénone (D. R. P. 27789) :



5° Oxydation de la leucobase :



Préparation. — Doebner fait arriver lentement 1 mol. $C^6H^5.CCl^3$ sur 2 mol. diméthylaniline mélangée, avec moitié de son poids, de chlorure de zinc et de sable. Quand il ne se dégage plus HCl, la masse, débarrassée, par la vapeur d'eau, des corps n'ayant pas pris part à la réaction, est dissoute dans l'eau et précipitée par NaCl (209, 246 ; D. R. P. 4322). On redissout dans l'eau, précipite par un alcali et transforme la base en oxalate.

Fischer (229) oxyde par SO^4H^2 et MnO^2 la leucobase obtenue par la condensation de l'aldéhyde benzoïque et de la diméthylaniline. Depuis on a remplacé MnO^2 par PbO^2 ; on opère en milieu acide (HCl ou SO^4H^2) et en présence de $C^2H^4O^2$, avec la quantité théorique d'oxydant. L'opération est délicate et demande à être faite avec beaucoup de soin, pour arriver à des verts ayant le maximum de beauté comme nuance et comme éclat. Il arrive qu'une partie de la couleur formée s'altère complètement ou partiellement avant la fin de l'oxydation et forme des résines. Si cette altération va jusqu'à la destruction des CH^3 liés à l'azote, il se forme un peu de diaminodiphénylcarbinol, dont la nuance violette rend le vert plus bleu.

D'autres corps, comme le chloranile (D. R. P. 11412), la chloropirine : CCl^3AzO^2 (D. R. P. 12096), le permanganate ou le bichromate de potasse, ont été essayés sans succès. Comme agents de condensation, on emploie $ZnCl^2$ ou $C^2H^2O^4$ desséché ; on a proposé SO^4H^2 ou les bisulfates alcalins (D. R. P. 23775).

Propriétés. — La base du vert s'obtient en traitant l'oxaléine par l'ammoniaque. Elle a pour formule : $C^{23}H^{26}Az^2O$; elle cristallise en prismes fusibles à 132° C. ; mais elle fond sous l'eau bouillante. Elle est insoluble dans l'eau et soluble à froid dans l'alcool, l'acétone, le benzène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone. Chauffée à 110° C. avec de l'alcool, elle donne l'éther : $H^5C^6.C.OC^2H^2[C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$ fusible à 162° C. (229).

La base donne des sels qui sont tous verts ; ils sont mono ou diacides ; les premiers sont seuls intéressants (148). La *chlorhydrine* $C^{23}H^{24}Az^2HCl$ est très soluble. L'*ether sulfurique* $C^{23}H^{24}Az^2SO^4H^2$ est en gros prismes verts, à éclat mordoré, ou en aiguilles renfermant H^2O (229). L'*oxaléine* $2C^{23}H^{24}Az^2 + 3C^2H^2O^4$ est en prismes décomposables à $100^\circ C.$, peu solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Le *chlorozincate* $3(C^{23}H^{25}Az^2Cl) + 2ZnCl^2 + 2H^2O$ est en beaux cristaux d'un vert foncé, bien solubles dans l'eau. Il fond à $130^\circ C.$ en se décomposant. On connaît un autre chlorozincate : $C^{23}H^{24}Az^2ZnCl^2 + H^2O$ (229). Le *picrate* : $C^{23}H^{25}Az^2C^6H^2(AzO^2)^3O$ cristallise dans le benzène en aiguilles jaune d'or, insolubles dans l'eau (**vert malachite à l'alcool** [A.]). Le chloroplatinate est aussi insoluble. L'iodométhylate $C^{23}H^{25}(OCH^3)Az^2CH^3I + 2H^2O$ est incolore, il fond à $160^\circ C.$; un autre iodométhylate $C^{23}H^{26}Az^2O + 2CH^3I$ est en lamelles vert clair fondant à $174^\circ C.$ en se décomposant. L'iodo-éthylate fond à $162^\circ C.$

En partant d'aldéhydes benzoïques substituées, on a préparé un certain nombre de dérivés du vert malachite, nous les étudierons séparément.

Avec l'hypochlorite de chaux, le vert malachite donne directement des dérivés chlorés de teinte plus bleue (D. R. P. 27275). Le nitrate de soude, en présence de SO^4H^2 , transforme le vert en un dérivé nitré. Avec l'ac. nitrique fumant, on a un dérivé hexanitré incolore (151). L'ac. sulfurique donne des dérivés sulfonés, dont le pouvoir colorant est plus faible que celui du vert malachite (151). La base du vert, chauffée à $250^\circ C.$, avec HCl , se scinde nettement en diméthylaniline et benzoïldiméthylaniline, lamelles volumineuses, fusibles à $90^\circ C.$:



Les agents réducteurs transforment le vert en tétraméthyldiaminotriphénylméthane. Les oxydants agissent facilement sur les CH^3 du vert malachite ; c'est ainsi que dans l'oxydation de la leucobase, une petite partie de la couleur formée se détruit en donnant le diaminotriphénylcarbinol qui est violet ; plus il s'en forme et plus la nuance du vert est bleue.

La solution aqueuse du vert malachite est d'un beau vert. L'alcool amylique la décolore en se colorant ; les ac. minéraux la font passer

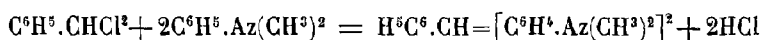
au jaune orangé, l'eau ramène la couleur primitive. La soude donne une coloration jaune sale et un précipité vert. Par l'hypochlorite de calcium, la solution devient bleue, violette, puis se décolore. La solution sulfurique jaune devient, par dilution, jaune foncé, jaune vert, puis verte.

Le vert malachite teint en vert la soie, le jute, le coton mordancé au tannin et la laine soufrée.

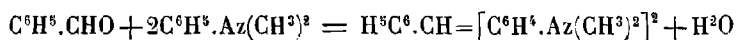
Leucodérivé (*Tétraméthyl-diaminodiphénylméthane*). — Il s'obtient :

1° Par réduction du vert malachite;

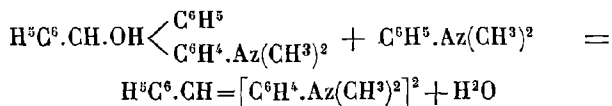
2° Par l'action de $C^6H^5.CHCl^2$ sur la diméthylaniline (E. P. 1976, 16 mai 1878) :



3° Par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la diméthylaniline (148, 188, 197, 205, 219, 229, 238) :



4° Par condensation du diméthylaminobenzhydrol et de la diméthylaniline (D. R. P. 41751) :



Fischer mélange 1 mol. d'aldéhyde benzoïque (10 p.) avec 2 mol. diméthylaniline (25 p.), additionnées de $ZnCl^2$ (20-25 p.). On chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur de l'aldéhyde, puis traite à la vapeur d'eau, et recueille la leucobase que l'on oxyde par SO^4H^2 et MnO^2 .

Nencki remplace $ZnCl^2$ par $PhOCl^2$ et chauffe à reflux 40 gr. d'aldéhyde, 100 gr. de diméthylaniline, 40 gr. d'alcool, en laissant tomber peu à peu l'oxychlorure (Nencki, M. 9, 1148).

La leucobase est insoluble dans l'eau. Elle cristallise dans l'alcool en lames fusibles à 93-94° C., et dans le benzène en aiguilles soyeuses fusibles à 101-102° C. Elle donne avec CH^3I un iodométhylate $C^23H^26Az^2(CH^3I)^2$, fusible à 231° C. et redonnant la leucobase quand on le chauffe; avec l'ac. nitrique, un dérivé hexanitré fusible à 200° C.; avec SO^4H^2 , un dérivé sulfonique. Les oxydants la transforment en vert malachite. A 180° C., avec HCl , elle se scinde en diméthylaniline et benzoyldiméthylaniline. Ses sels renferment 2 mol. d'acide.

Produits de substitution du vert malachite.

Les produits substitués par AzR^3 ou OH dans la place *para* du 3^e noyau phényle ne figurent pas ici, ils se trouvent aux couleurs *p.*-triaminées et *p.*-diamino-*p.*-hydroxylées. Les autres sont rangés dans l'ordre suivant : d'abord, les produits de substitution par les éléments Cl, Br, I, etc. ; puis, par les divers groupes classés selon le poids moléculaire du *premier élément* du groupe ; C=12 : dérivés cyanés, carboniques ; Az=14 : dérivés nitrés, aminés ; O=16 : dérivés hydroxylés, alcoyloxylés, etc.

Dérivés chlorés : B_1 3 CHLORÉ (*méta*). — On l'obtient en diazotant le *m.*-amino-*p.*-diméthylidiaminotriphénylméthane et traitant à froid le diazo par le chlorure cuivreux (Sandmeyer), ou le cuivre métallique (Gattermann). On prend 40 kil. leucobase, 100 kil. HCl à 30 % et 100 k. d'eau, refroidit à 0° C. et ajoute une solution froide de 7 kil. $2 AzO^2Na$, à 96,2 %. On mêle, à la solution froide du diazoïque, une pâte de cuivre en poudre renfermant 4 kil. Cu. L'azote se dégage tumultueusement. On filtre, neutralise et précipite par NaCl la leucobase chlorée, à l'état de chlorhydrate. La base, mise en liberté par un alcali, est oxydée par PbO^2 (D. R. P. 55621).

La couleur teint la laine et la soie en bleu vert.

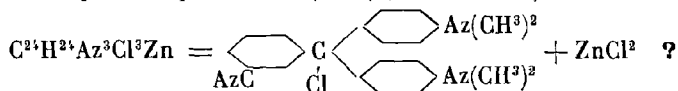
B_1 4 CHLORÉ (*para*). — On chauffe au bain-marie, à l'abri de l'air, 1 mol. d'aldéhyde benzoïque *p.*-chlorée et 2 mol. diméthylaniline, plus un léger excès. Les corps qui n'ont pas réagi sont enlevés à la vapeur d'eau et le produit est purifié dans le benzène et dans l'alcool. On obtient des aiguilles fusibles à 142-143° C. Le sulfate de cette base, oxydé par le peroxyde de manganèse hydraté, donne un vert dont la base fond à 144-146° C. (285).

D'autres dérivés ont été préparés en condensant avec la diméthylaniline : 1° les produits chlorés de $C^6H^5.CCl^3$ (D. R. P. 4988) ; 2° l'aldéhyde benzoïque trichlorée (p. f. 110-111° C.) (D. R. P. 25827) ; la leucobase formée dans ce dernier cas : $C^{23}H^{43}Cl^3Az^2$, fond à 128-129° C. ; par oxydation, elle donne un vert bleuâtre ; 3° en traitant le vert malachite par l'hypochlorite de calcium (D. R. P. 27275). Cette patente mentionne aussi les dérivés bromés obtenus par l'hypobromite de calcium.

Le vert Victoria 3 B. [*B.*] ou nouveau vert solide 3 B. [*I.*] : $Cl^3H^3C^6.CCl=[C^6H^4.Az(CH^3)^2]^3$ est préparé avec l'aldéhyde benzoïque

dichlorée. C'est une poudre cristalline vert métallique soluble dans l'eau en vert bleu, dans HCl en vert jaune et dans SO⁴H² en rouge jaune devenant jaune vert par dilution. Cette couleur teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en vert beaucoup plus bleu que le vert malachite (voir D. R. P. 4988 et 25827).

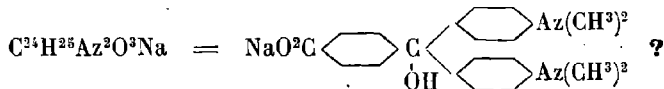
Dérivé cyané : B₁ 3 NITRILÉ (méta) (chlorozincate) :



On réduit, à l'ébullition, 50 p. benzène méthanal *m.*-nitré, par 300 p. HCl et 225 p. chlorure d'étain cristallisé. Quand ce dernier a disparu, on étend d'eau, refroidit à 0° C. et ajoute 23 p. nitrite de sodium, en solution dans 150 p. d'eau. On verse la liqueur diazoïque, par petites portions, dans une dissolution, chauffée à 90° C., de cyanure double, de Cu et de K, préparée avec 400 p. SO⁴Cu, 600 p. d'eau et 112 p. CAzK à 96 %.

La cyanaldéhyde, enlevée par la vapeur d'eau, est extraite à l'éther, lavée à SO⁴H² étendu, et distillée. Elle bout à 210° C. La condensation avec la diméthylaniline a lieu selon les procédés ordinaires. La matière colorante cristallise en feuillets, à l'état de chlorozincate (D. R. P. 70537).

Dérivés carboxylés : B₁ 4 CARBOXYLÉ (para) :



Vert au chrome [By.]. — Après avoir chauffé 2 heures, à 100° C., 27 p. tétraméthyl-diaminobenzhydrol, 15 p. ac. benzoïque, 200 p. SO⁴H², on verse le tout sur de la glace, étend avec 100 l. d'eau, neutralise partiellement par NaOH ou CaO, et achève avec de l'acétate de sodium. On oxyde ensuite avec PbO², en milieu acétique (D. R. P. 58483 ; P. A. F. 4907).

Le vert au chrome est une poudre à reflets métalliques, soluble dans l'eau en vert bleu, et dans SO⁴H² en jaune ; par dilution, cette dernière solution devient jaune verdâtre. Le vert au chrome s'applique en impression. On mélange la couleur à de l'acétate de chrome, imprime sur coton huilé et vaporise. La couleur est vive mais ne tient pas à la lumière.

B_2 , 3 CARBOXYLÉ 4 AMINODIMÉTHYLÉ ; B_3 , 3 CARBOXYLÉ 4 AMINODIMÉTHYLÉ. — On chauffe 3 h., à 90-100° C., 2 p. diméthylaniline *o.*-carboxylée avec 1 p. aldéhyde, 2 p. $ZnCl_2$ et 4 p. d'alcool. On dissout dans HCl, sépare la leucobase et on l'oxyde par PbO^2 et $C^2H^4O^2$. La couleur se précipite partiellement, on ajoute AzH^3 jusqu'à saturation et précipite par NaCl. On filtre, reprend par CO^3Na^2 et précipite par SO^4H^2 . La matière, reprise par SO^4H^2 dilué et bouillant, se dépose par refroidissement (Lauth, 78).

C'est une couleur *bleue*, soluble dans l'alcool et dans CO^3Na^2 . Les solutions acides teignent en bleu la laine, la soie et le coton mordancé au tannin ; elles montent aussi sur mordants métalliques (78).

La diméthylaniline *m.*-carboxylée, dans les mêmes conditions, donne un composé que les oxydants ne transforment pas en matière colorante ; et l'ac. *p.*-carboxylé fournit du vert malachite par suite du départ du groupe CO^2H (78).

Dérivés aminés : B_1 , 2 AMINÉ (*ortho*). — On réduit le leucodérivé nitré correspondant. La base obtenue, purifiée par cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, est en cristaux incolores, fusibles à 134-135° C.

L'action des oxydants est caractéristique :

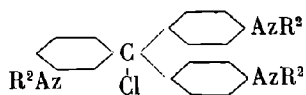
Avec PbO^2 et les ac. minéraux,	on a un bleu fugace ;
— PbO^2 et l'ac. acétique,	— bleu intense ;
— le chloranile en solution acétique,	— bleu magnifique
— AsO^4H^3 , à 130-150° C.,	— rouge brun que

les auteurs envisagent comme une méthylchrysaniline.

Si on acétyle le dérivé aminé, avant de l'oxyder par PbO^2 , on a un vert à nuance bleue, qui ne change pas de couleur si on le saponifie : on a alors le vert malachite *o.*-aminé (271).

B_1 , 3 AMINÉ (*méta*). — La réduction du leucodérivé nitré correspondant donne un corps fusible à 130° C., qui, par oxydation, se transforme en un vert qui ne résiste pas aux alcalis (219). La leucobase, traitée par CH^3I , à 150° C., donne un tri-iodométhylate qui chauffé perd CH^3I et redonne du vert (219). Le diazoïque de la base *m.*-aminée, combiné à l'ac. salicylique, donne le **vert azoïque** (p. 214-215).

On a préparé toute une série de couleurs de ce type en méthylant, éthylant le groupe AzH^2 en méta (D. R. P. 50293). Ces couleurs répondent au type général :

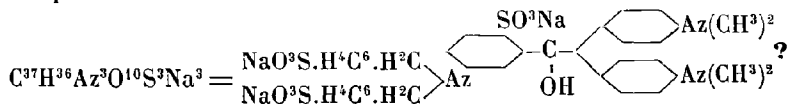


On peut sulfoconjuguer les leucobases avant de les oxyder, ou sulfoner les carbinols.

*B*₁ 3 AMINO (1 phényl 2.4 dinitré). — On chauffe à l'ébullition 2 p. de leucobase *m*.-aminée, 1 p. du corps $\text{O}^2\text{Az} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{Cl}$ et 10 lit. AzO^2

d'alcool, isole la nouvelle leucobase formée. Oxydée elle donne une couleur vert jaune peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude ou dans l'alcool. Dans SO^4H^2 elle se dissout en brun rouge, passant au vert par dilution. Elle teint sur *bain acide* la laine et la soie; cette propriété lui est communiquée par la présence des deux AzO^2 , malgré la présence des groupes basiques (D. R. P. 63026). On a rendu la couleur plus soluble en la sulfonant (D. R. P. 66791).

*B*₁ 3 AMINODIBENZYLDISULFONATE DE SODIUM 6 SULFONATE DE SODIUM :



Vert solide, vert solide extra, vert solide bleuâtre extra [*By.*]. — On chauffe, à 115°C., sous pression, 1 mol. du leucodérivé *m*.-aminé avec 2 mol. de chlorure de benzyle et NaOH. Les produits volatils étant enlevés à la vapeur d'eau, la leucobase dibenzylée est sulfonée avec quatre fois son poids de SO^4H^2 , à 20-28 % SO^3 , et le dérivé sulfonique est oxydé par PbO^2 . La couleur précipitée par NaCl est transformée en sel de soude (D. R. P. 37067).

Si l'on prolonge l'action de $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2\text{Cl}$, il se forme des dérivés tri et tétrabenzylés, par remplacement des CH^3 des groupes $\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ par $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2$. La couleur dibenzylée est d'un vert bleuâtre qui devient jaunâtre si le nombre de benzyle augmente. A la sulfonation, il faut introduire, outre les SO^3H qui se fixent d'abord sur le benzyle, un troisième SO^3H dans le noyau phényle; sans quoi il paraîtrait que la couleur ne résiste pas aux alcalis. L'influence de ce groupe sulfonique semble confirmée dans le B. F. 240788 (p. 955).

Le produit commercial est une poudre cristalline bleu vert foncé, soluble en vert bleu dans l'eau et en jaune rouge dans SO^4H^2 . Faiblement diluée, cette dernière est peu colorée; si on augmente la dilution, la coloration vert bleu reparait.

Le vert solide teint la laine sur bain acide, en vert résistant bien aux alcalis et aux acides, mais moins à la lumière ; après cinq jours d'exposition, la nuance a peu changé, mais elle a disparu presque entièrement après trois semaines.

Dérivés nitrés : B_1 2 NITRÉ (*ortho*). — Le leucodérivé se prépare en chauffant au bain-marie, sans dépasser 100° C., 1 p. *o.*-nitrobenzène méthanal, 3 à 4 p. diméthylaniline et 1 p. $ZnCl^2$. Le produit formé cristallise, dans un mélange d'alcool et de benzène, en prismes jaune d'or fusibles à 159-160° C. Par oxydation, on obtient un vert plus bleuâtre que le vert malachite, et dont la base fond à 163° C. (271).

B_1 3 NITRÉ (*méta*). — On opère comme ci-dessus, en prenant l'aldéhyde *m.*-nitré. Le leucodérivé cristallise dans l'alcool, en prismes ou aiguilles jaunes fusibles à 152° C. Quand on l'oxyde, il donne un vert analogue au vert malachite (219, 271).

B_1 4 NITRÉ (*para*). — Le leucodérivé se forme : 1° par condensation de 1 mol *p.*-nitrobenzèneméthanal avec 2 mol. diméthylaniline, en présence de $ZnCl^2$. La masse est épuisée par l'eau bouillante acidulée, et le résidu purifié par cristallisation dans le toluène (219, 252); 2° en condensant 1 mol. diméthylaniline avec 1 mol. $O^2Az.H^4C^6.CH.OH.C^6H^4.Az(CH^3)^2$; 3° en nitrant la leucobase du vert malachite (D. R. P. 17082), soit par le mélange nitrosulfurique, soit par un nitrate et SO^3H^2 , soit enfin par AzO^3H à 65 %.

L'oxydation de la leucobase nitrée conduit à un vert assez jaunâtre que l'on peut aussi obtenir en nitrant directement le vert malachite (D. R. P. 16105).

Dérivé hexanitré. — Fischer a préparé un leucodérivé hexanitré en dissolvant à froid le tétraméthyl-diaminotriphénylméthane dans de l'ac. nitrique ($d=1,4$) chargé de vapeurs nitreuses. Après quelques minutes, on verse dans l'eau, filtre et fait cristalliser dans l'ac. acétique. Le corps fond à 200° C. en se décomposant (148). Dœbner a également eu un dérivé hexanitré dépourvu de propriétés colorantes (151) en nitrant directement la base du vert.

Dérivés hydroxylés et alcoyloxylés : B_1 2 HYDROXYLÉ (*ortho*). — Le leucodérivé s'obtient en chauffant 7-8 heures, au bain-marie, 10 p. aldéhyde salicylique avec 22-25 p. diméthylaniline et 20 p. $ZnCl^2$. Il cristallise dans l'alcool et le benzène en aiguilles fusibles à 127-128° C., douées de propriétés phénoliques et basiques.

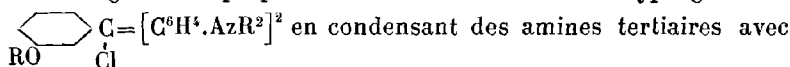
Par oxydation avec PbO^2 , on a une couleur verte de nuance plus jaune que le vert malachite (229; D. R. P. 11412).

B₁ 3 HYDROXYLÉ (méta). — On prépare la leucobase soit en diazotant le *m.*-aminotétraméthylldiaminotriphénylméthane et décomposant le diazo par l'eau bouillante, soit, ce qui est préférable, en condensant l'aldéhyde *m.*-hydroxylée avec 2 mol. de diméthaniline. Par oxydation, à l'aide de PbO^2 , on a la couleur, qui teint la laine et la soie en bleu vert.

Le dérivé disulfonique de cette couleur forme le *bleu patenté* (p. 958) (D. R. P. 46384).

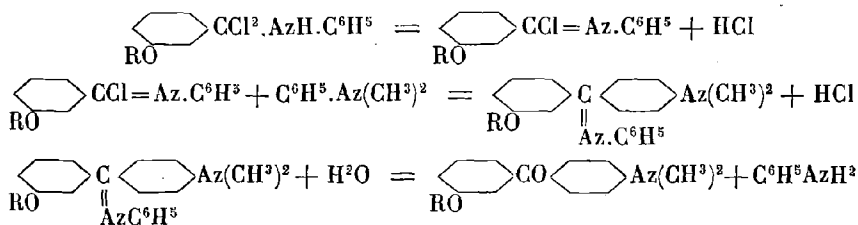
Des dérivés alcoylés ont été obtenus en alcoylant la couleur formée ou en condensant l'aldéhyde *m.*-alcoyloxylée avec la diméthylaniline.

On a également préparé une série de couleurs du type général :



la cétone : $\text{RO} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{array}$ en présence de PhCl^3 . Cette cétone se prépare en traitant par l'eau et HCl , à 70-80° C., le produit de l'action, à 90° C. de PhOCl^3 et de la diméthylaniline sur l'anilide de l'ac. benzoïque *m.*-alcoyloxylé.

L'action de PhOCl^3 sur l'anilide donne un dérivé dichloré qui perd ensuite HCl ; et les diverses phases de la réaction sont :



La condensation de cette cétone avec les amines tertiaires se fait comme à l'ordinaire (D. R. P. 65952).

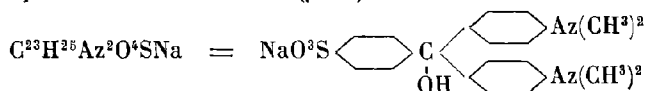
Dérivés sulfoniques : B₁ 2 SULFONIQUE (ortho). — On chauffe ensemble 15 p. de tétraméthylldiaminodiphénylméthanol et 12 p. ac. *m.*-sulfanilique dissous dans 300 lit. d'eau. Le produit formé précipité par NaOH , est recueilli et redissout dans 20 p. SO^3H^2 et 100 lit. d'eau, auxquels on ajoute, après refroidissement, 100 lit. d'alcool et 6 p.

AzO³Na dissous dans 20 lit. d'eau. Le diazoïque est décomposé en présence d'un peu de Cu²O. Quand il ne se dégage plus d'azote, on dilue dans 4000 lit. d'eau, neutralise par l'acétate de sodium et transforme le leucodérivé en couleur en l'oxydant par PbO². Le plomb est enlevé à l'état de sulfate, et la solution colorante neutralisée est évaporée à sec (B. F. 240788).

D'après le brevet, le groupe sulfonique serait en ortho du carbone central. La couleur est une poudre à reflets métalliques soluble dans l'eau en bleu; la soude et l'ac. acétique ne changent pas la couleur de la solution, les ac. minéraux la font passer du bleu au vert, puis au jaune. Elle teint la laine en bleu vert résistant aux alcalis.

B₁ 3 SULFONIQUE (*mé*ta). — En traitant l'aldéhyde benzoïque à 40° C. par l'ac. sulfurique fumant, on a un dérivé *m.*-sulfonique. Ce dernier, condensé avec 2 mol. diméthylaniline, à 120-150° C., en présence de SO⁴KH, donne une leucobase que l'on oxyde par PbO². La couleur formée est une poudre vert foncé soluble dans l'eau en bleu vert. Par addition de HCl, la couleur passe au jaune vert, puis au jaune. En solution acide, elle teint la laine en bleu vert (D. R. P. 25373).

B₁ 4 SULFONATE DE SODIUM (*para*):



Vert helvétia [*I.*]. **Vert acide** [*C.*]. — (N'est pas dans le commerce). On chauffe au bain-marie 100 p. leucodérivé avec 500 p. SO⁴H², jusqu'à solubilisation dans l'eau alcaline. On verse alors le tout dans l'eau et neutralise par la soude. La solution, rendue faiblement acétique, est oxydée avec 75 p. PbO². On filtre et isole le sel de sodium de la matière colorante (246; D. R. P. 6714, 10410, 14944).

On peut encore prendre 10 p. de la base du vert séchée à 100° C., l'introduire, en remuant, dans 90 p. SO⁴H²; et chauffer jusqu'à solubilisation. On sature ensuite par la chaux, filtre et concentre par évaporation (D. R. P. 6714).

D'après Dœbner, le sel de sodium est en lamelles brillantes peu colorées, le sel de magnésium (C²³H²³Az²SO³)²Mg + 4H²O forme des aiguilles incolores, et le sel de calcium C²³H²³Az²SO³)²Ca + 3H²O est en aiguilles peu colorées. L'ac. libre constitue des aiguilles vertes peu solubles en vert dans l'eau froide et plus dans l'eau chaude (151).

G. Schultz, en l'oxydant par $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et SO^4H^2 , a obtenu de l'acide *p.*-sulfobenzoïque, ce qui indique la place du groupe sulfonique.

Le sel de chaux, très soluble dans l'eau bouillante, est incolore. Il devient vert par les acides et teint la laine et la soie. Son faible pouvoir colorant est cause qu'il n'est pas employé.

Dérivés chloro-nitrés : B_1 3 NITRÉ 4 CHLORÉ. — On condense l'aldéhyde $\text{Cl} \langle \text{hexagon} \rangle \text{CHO}$, avec 2 mol. diméthylaniline, et l'on oxyde O^2Az (D. R. P. 64736).

L'aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée condensée avec 2 mol. diméthylaniline *m.*-chlorée, donne une leucobase qui ne forme pas de couleur par oxydation (291).

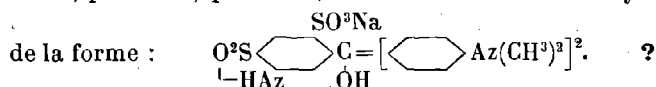
Dérivés chloro-sulfoniques : B_1 3 CHLORÉ 4.6 DISULFONIQUE. — On chauffe, à 60-70° C., 20 kil. du leucodérivé *m.*-chloré correspondant, (p. 950) avec 100 k. SO^4H^2 à 20 % SO^3 . Quand un essai se dissout dans AzH^3 , la sulfonation est terminée et on prépare le sel de soude de l'ac. sulfonique. On dissout 5 kil. de ce sel dans 1000 lit. d'eau, on additionne de SO^4H^2 et oxyde par PbO^2 . Le sulfate de plomb enlevé, on isole la couleur comme à l'ordinaire. Celle-ci est en poudre rouge cuivre à éclat métallique ; elle se dissout dans l'eau en vert et teint, sur bain acide, la laine et la soie en vert bleu solide aux alcalis (D. R. P. 55621).

On a aussi préparé un vert bleu en condensant l'aldéhyde benzoïque dichlorée avec la diméthylaniline, sulfonant la couleur et oxydant l'ac. sulfonique formé.

Dérivés amino-sulfoniques : B_1 3 AMINO 4 SULFONIQUE. — On réduit la couleur chloro-nitrée précédente, ou on condense l'aldéhyde $\text{OHC} \langle \text{hexagon} \rangle \text{Cl}$, avec la diméthylaniline, et traite par un bisulfite, AzO^2 réduit (D. R. P. 64736).



B_1 3 AMINO 4.6 DISULFONIQUE ? — La sulfonation de la leucobase *m.*-aminée correspondante, donne un disulfonique qu'une oxydation transforme en couleur. Cette couleur, dont la base est colorée, teint la laine en nuance résistant aux alcalis. On peut également sulfoner le carbinol, mais il est préférable d'opérer sur le leucodérivé (D. R. P. 48573).

Si on oxyde la couleur elle-même, elle se transforme en couleur bleue, par suite, peut-être, de la formation d'un anhydride interne

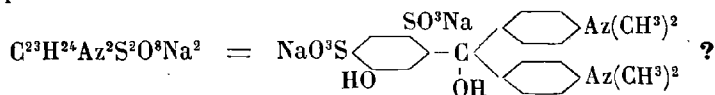


Dérivés nitro-sulfoniques : *B*₁ **3** NITRÉ **4** SULFONIQUE. — On traite par le bisulfite de soude, le vert malachite : *B*₁ **3** NITRÉ **4** CHLORÉ, le chlore est remplacé par SO³H (D. R. P. 64736).

Dérivés carboxy-nitrés : *B*₁ **3** NITRÉ, *B*₂ **3** CARBOXYLÉ, *B*₃ **3** CARBOXYLÉ. — On condense l'aldéhyde benzoïque *m.*-nitrée avec 2 mol. diméthylaniline-*o.*-carboxylé. Par oxydation on a un bleu beaucoup plus vert que celui obtenu avec l'aldéhyde non nitrée, dont d'ailleurs il possède les mêmes propriétés chimiques et tinctoriales (Lauth, 78).]

Dérivé hydroxy-sulfonique : *B*₁ **3** HYDROXY **4** SULFONIQUE. — On condense, avec la diméthylaniline, ou l'aldéhyde nitro-sulfonique : HO²S  CHO puis on réduit, diazote et décompose le diazo par H²O, ou l'aldéhyde hydroxychlorée : Cl  CHO dont on remplace Cl par SO³H, à l'aide des sulfites alcalins, et on oxyde (D. R. P. 64736).

*B*₁ **3** HYDROXY **4.6** DISULFONATE DE SODIUM :



Bleu patenté superfin extra BN. Bleu carmin extra. [*M.*] — On dissout 30 p. de leucobase-*m.*-hydroxylée dans 150 p. SO⁴H² à 10 % SO³ ; on laisse à la température ordinaire jusqu'à solubilité dans AzH³, et isole le sel du sulfo-leucodérivé, par les procédés habituels. On dissout alors 10 p. de ce sel dans 300 p. d'eau acidulée par SO⁴H² et oxyde avec la quantité théorique de PbO². On filtre le sulfate de plomb et purifie la couleur d'après les méthodes usuelles (D. R. P. 46384). La sulfonation peut s'opérer, avec moins d'avantages, sur le carbinol lui-même.

Le bleu patenté est une poudre bleue soluble en beau bleu dans l'eau et dans l'alcool. La coloration devient verte en solution légèrement acide, même par C²³H⁴O² et violet bleu en solution alcaline. Cette dernière solution, chauffée au bain-marie, perd peu à peu sa colora-

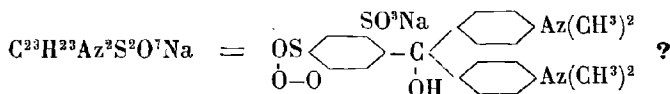
tion sans toutefois devenir incolore. Si on neutralise, la coloration ne se modifie pas et la solution teint en violet pâle ; mais, si on ajoute une quantité d'acide convenable, la coloration primitive reparait en quelques jours, à froid, en quelques heures, à chaud. Toutefois, la puissance tinctoriale a légèrement diminué.

Rosenstiehl (87) regarde ce phénomène comme une saponification, puis une étherification du carbinol sulfonique, plus lentes à se produire que dans les couleurs de triphénylméthane non sulfoniques. La fonction alcool tertiaire du carbinol se trouverait confirmée par cette lenteur tout à fait comparable à celle de l'étherification des alcools de la série grasse, et plus démonstrative que celle observée avec la fuchsine, par exemple, dont la saponification, et inversement l'étherification, se font avec une rapidité rappelant les amines et leurs sels.

Le bleu patenté a la précieuse propriété de ne pas être décoloré par les alcalis, et par suite de résister à la boue alcaline. Cette qualité jointe à la pureté de sa nuance lui a assuré un grand emploi dans la teinture de la laine, où il remplace le carmin d'indigo pour les tons modes et même les nuances directes.

On a préparé des bleus patentés dont OH est alcoylé, en partant d'une aldéhyde *m*-alcoyloxylée, sulfonant la leucobase et oxydant ensuite.

*B*₁ 3.4 SULTONE 6 SULFONATE DE SODIUM :



Cyanine B. [*M.*]. — Pour obtenir la leucobase de cette couleur, on condense l'aldéhyde benzoïque *m*-hydroxylée-*p*-sulfonique avec la diméthylaniline. Le corps formé est laissé en contact, pendant 3 h., à 150° C., avec cinq fois son poids de SO³H² à 20 % SO³. Il se forme l'anhydride interne, en même temps qu'il y a fixation d'un deuxième groupe sulfonique. La masse, versée dans l'eau, est neutralisée par la craie. La solution filtrée est directement oxydée par PbO³ et la quantité voulue de SO³H². On ajoute de la magnésie et filtre, après quelque temps. Le sel magnésien est en feuillets vert bleu renfermant de l'eau (D. R. P. 64736).

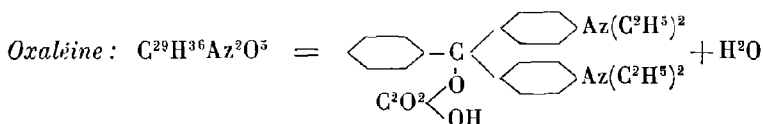
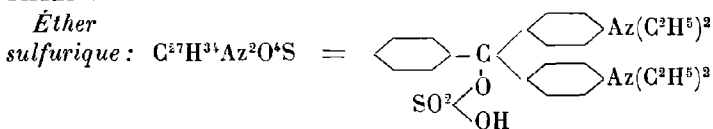
Meister dissout, dans 2000 lit. d'eau bouillante, 20 kil. de bleu patenté et oxyde à l'ébullition, en versant une solution de 60 kil. sulfate de fer dans 1000 litres d'eau. Après 3-4 h., on ajoute de la craie

et continue à faire bouillir, jusqu'à complète séparation du fer. On filtre et évapore à sec (D. R. P. 60961).

La cyanine se dissout dans l'eau en bleu indigo. Sur bain acidulé, elle teint la laine et la soie en bleu moins vert que le bleu patenté.

Couleurs amino-éthylées.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_2 4 AMINODIÉTHYLÉ, B_3 4 DIAMINODIMÉTHYLÉ :



Vert brillant [P.] [B.] [By.] [C.] [M.], vert malachite G, vert diamant G. [B.], vert éthyle [A.], vert solide J. [Mo.], nouveau vert victoria, vert émeraude, etc. — Le vert brillant s'obtient, comme le vert malachite, en remplaçant la diméthylaniline par la diéthylaniline (188, 206) et opérant en présence d'ac. oxalique desséché, qui donne de meilleurs résultats que $ZnCl^2$ (270). Ses propriétés sont les mêmes que celles de son homologue inférieur; chauffé à 180° C., en tube scellé, il se scinde en diéthylaniline et benzoyle-diéthylaniline (p. f. 78° C.).

Ses éthers sont de couleurs plus jaunes que celles du vert malachite. L'*éther sulfurique* $C^{27}H^{34}Az^2SO^4$, en cristaux ressemblant à l'or mussif, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'*oxaléine* $C^{29}H^{36}Az^2C^2O^5H + H^2O$ est en gros prismes assez solubles. Le *chlorozincate* $(C^{27}H^{34}Az^2Cl)^2ZnCl^2 + 2H^2O$ est en aiguilles rouge brun ou en prismes à reflets métalliques.

Leurs solutions sont plus jaunes que celles du vert malachite et elles teignent les fibres textiles en nuances plus jaunes.

Le *leucodérivé* : $H^3C^6.CH = [C^6H^4.Az(C^2H^5)^2]^2$ se prépare comme son homologue inférieur; on le purifie en passant par le picrate qui cristallise dans le benzène, et que l'on décompose ensuite par la soude. Il est en aiguilles fusibles à 62° C.

Produits de substitution du vert brillant.

Dérivés chlorés : B_1 **4** COLORÉ (*para*). — Le benzèneméthanal *p.*-chloré, condensé, à 110-115° C., avec la diéthylaniline, donne une leucobase fusible à 110° C., qui s'oxyde en vert dont la base fond à 120-121° C. Ce vert est moins jaune que le vert brillant, il ressemble au dérivé tétraméthylé correspondant (285).

Un dérivé trichloré a été obtenu par O. Fischer en condensant le trichlorobenzèneméthanal avec la diéthylaniline et oxydant ensuite (D. R. P. 25827).

Dérivés nitrés : B_1 **2** NITRÉ (*ortho*). — La leucobase s'obtient en chauffant quelques heures, au bain-marie, 1 p. benzèneméthanal *o.*-nitré, 3 à 4 p. diéthylaniline et 1 p. 1/2 ac. oxalique desséché; on précipite par la soude, enlève l'excès de base à la vapeur d'eau et opère comme pour l'homologue inférieur. La leucobase est en cristaux rouges fusibles à 109° C. (270), et donne, par oxydation, un vert à nuance bleue. Par réduction, il fournit un leucodérivé *o.*-aminé fondant à 136° C., et se transformant, par oxydation, en dérivé de la phénylacridine.

B_1 **4** NITRÉ (*para*). — On opère, comme pour l'isomère précédent, avec le benzèneméthanal *p.*-nitré. La leucobase fond à 113° C., et le vert, formé par son oxydation, n'est pas plus jaune que le vert tétraméthylé correspondant. Par réduction, on a un leucodérivé fondant à 118° C. et qui, oxydé, donne un violet triaminotétréthylé, dont le dérivé acétylé est vert (p. 1001).

Dérivés sulfoniques. — On les a obtenus en sulfonant directement le vert brillant ou sa leucobase et oxydant ensuite (D. R. P. 14944).

Couleurs amino-butylées.

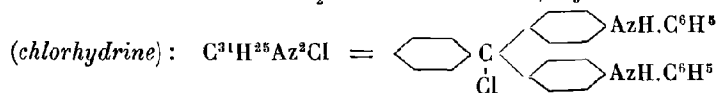
Par l'action, sur la dibutylaniline, de $C^6H^5.CCl_3$ (151) ou de $C^6H^5.CHO$ et oxydation (D. R. P. 18959), on a un vert.

Couleurs amino-amylées.

Par l'action, sur la diamylaniline, de $C^6H^5.CCl_3$ (151) ou de $C^6H^5.CHO$ et oxydation (D. R. P. 18959), on a un vert.

Couleurs phénylées.

TRIPHÉNYLCARBINOL : B_2 **4** AMINOPHÉNYLÉ, B_3 **4** AMINOPHÉNYLÉ



L. LEFÈVRE. — MAT. COLOR. — II.

61

Viridine. — Cette couleur se prépare : 1° En oxydant par le chloranile ou l'ac. arsénique la benzyle diphénylamine (D. R. P. 8251; 250, 256), ou le diphényldiaminotriphénylméthane (D. R. P. 11412).

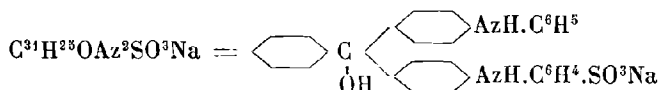
2° En chauffant avec de l'aniline le diaminotriphénylcarbinol (151).

3° En traitant la benzyldiphénylamine par C^2Cl^6 (B. F. 70876, add.), ou la diphénylamine par $C^6H^5.CCl^3$ (151, 250). Le vert formé est bleuâtre et insoluble dans l'eau.

4° En chauffant l' α -naphtol dibromé avec le produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque et de la diphénylamine (126).

Dérivé chloré : B_1 4 CHLORÉ (*para*). — Il a été obtenu en condensant l'aldéhyde benzoïque *p*-chlorée avec 2 mol. de diphénylamine, et oxydant, par le chloranile, la leucobase formée. La couleur obtenue est bleue (285).

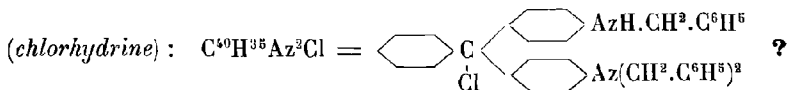
Dérivé sulfonique : B_2 4 AMINOPHÉNYLSULFONIQUE :



Vert alcalin [*Br. S.*]. — Il s'obtient : 1° par sulfonation du vert insoluble précédent (250); 2° par l'action sur la diphénylamine sulfonique de $C^6H^5.CCl^3$ ou de $C^6H^5.CHO$ et oxydation (D. R. P. 73126). C'est une poudre vert foncé soluble dans l'eau en vert. Cette solution précipite par HCl et devient brune par NaOH. La solution sulfurique est rouge fuchsine; par dilution, elle précipite en vert. La couleur teint la laine en vert.

Couleurs amino-benzylées.

TRIPHÉNYLCARBINOL : B_2 4 AMINOENZYLÉ, B_3 4 AMINODIBENZYLÉ



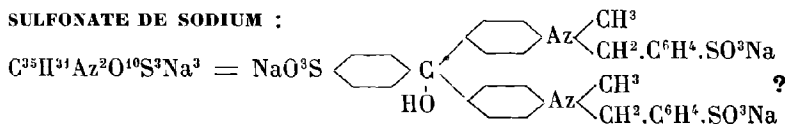
Vert de Paris [*P.*]. — (N'est pas dans le commerce). Quand on oxyde la monobenzyl ou la dibenzylaniline, il se forme une couleur verte en même temps qu'il se produit de l'aldéhyde benzoïque. Il est probable que cette aldéhyde réagit avec deux molécules d'amines pour donner un leucodérivé, qui, sous l'influence de l'oxydant, fournit le vert. Le vert de Paris serait donc un mélange de tri et de tétrabenzylidiaminotriphénylcarbinol (51).

Le vert de Paris est insoluble dans l'eau. On l'employait en teinture en solution alcoolique. Il fut bientôt abandonné.

Des couleurs vertes solubles, qui peuvent être considérées comme des dérivés sulfoniques du vert de Paris, ont été préparées par de Lalande (D. R. P. 9569), en oxydant par $\text{Cr}^2\text{K}^2\text{O}^7$ ou MnO^4K la dibenzylaniline sulfonique ou ses homologues. La couleur formée est soluble dans l'eau; ses sels sont peu colorés; elle teint la laine sur bain acide en vert bleu.

Couleurs amino-méthylbenzylées.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 SULFONATE DE SODIUM, B_2 4 AMINO-MÉTHYLBENZYLSULFONATE DE SODIUM, B_3 4 AMINOMÉTHYLBENZYL-SULFONATE DE SODIUM :



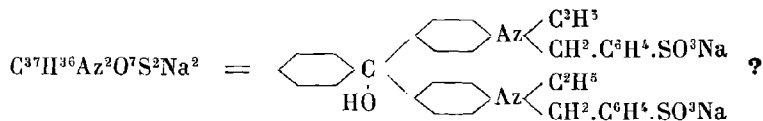
Vert sulfo B [*P.*], vert lumière S F bleuâtre [*B.*], vert acide [*By.*]. — On condense la méthylbenzylaniline avec le benzène-méthanal. La leucobase formée est sulfonée, puis oxydée. On admet que le vert sulfo B renferme $3\text{SO}^3\text{H}$. En partant de la méthylbenzylaniline sulfonique, on a un vert qui n'en renferme que deux (D. R. P. 50782).

Le vert sulfo B est une poudre brun noir, soluble en vert dans l'eau et dans l'alcool. La solution sulfurique est jaune; par dilution, elle devient jaune rouge, jaune vert et verte.

Le vert sulfo B est très employé dans la teinture de la laine et de la soie, qu'il teint en vert, sur bain acide.

Couleurs amino-éthylbenzylées.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_2 4 AMINO-ÉTHYL-BENZYLSULFONATE DE SODIUM, B_3 4 AMINO-ÉTHYL-BENZYLSULFONATE DE SODIUM :



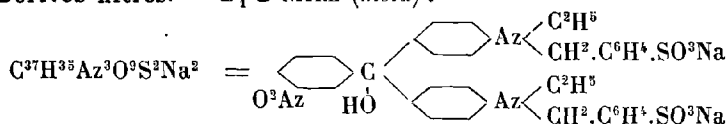
Vert Guinée B [*A.*]. — On chauffe, 7 à 8 h., à 110°C ., 80 p. du dérivé sulfonique de l'éthylbenzylaniline, avec 34 p. benzène-méthanal et 30 p. d'eau. 100 p. de l'ac. sulfonique sont additionnées de

400 p. d'eau et 31 p. soude à 40° B. On ajoute 120 p. PbO², en suspension dans 1500 p. d'eau, puis 45 p. SO⁴H² à 66° B., dilué dans 300 p. d'eau. Après filtration, on prépare le sel de sodium de la couleur avec 30 p. NaOH, dissoute dans 200 p. d'eau (D. R. P. 50782).

Le vert *Guinée B* est soluble dans l'eau en vert; la solution devient jaune brun par HCl et précipite en vert par NaOH. La solution sulfurique est jaune.

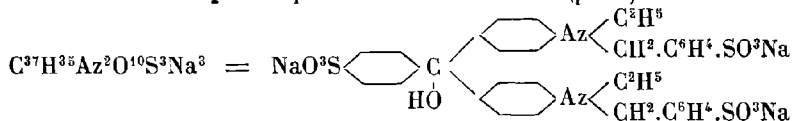
Dérivés de substitution du vert Guinée B.

Dérivés nitrés. — *B*₁ 3 NITRÉ (*mé*ta) :



Vert Guinée B V [A.]. — On condense le benzéneméthanal *m.*-nitré avec l'éthylbenzylaniline sulfonique, dans les mêmes conditions que ci-dessus. La leucobase formée, oxydée, donne la couleur, soluble dans l'eau en vert.

Dérivé sulfonique : *B*₁ 4 SULFONATE DE SODIUM (*para*) :



Vert sulfo J [P.], **vert lumière S F jaunâtre** [B.], **vert acide** [By.] [C.], **vert acide S O F.**, **vert lumière S.** — On condense, en présence d'un déshydratant, le benzéneméthanal avec l'éthylbenzylaniline; la leucobase qui prend naissance fond à 115-116° C. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et la ligroïne, soluble dans l'acétone et le benzène. On la sulfone par SO⁴H² fumant, et oxyde le leucodérivé trisulfonique par PbO² (304).

La couleur se dissout en vert dans l'eau. Sur bain acide, elle teint en vert la laine et la soie.

TECHNIQUE DES COULEURS *p.*-DIAMINÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Deux méthodes sont employées, la première, et jusqu'ici de beaucoup la plus importante, consiste à condenser avec une amine aromatique l'aldéhyde benzoïque substituée ou non (159); la seconde

repose sur la condensation, avec le tétraméthyl-diaminodiphénylméthanol, de corps comme l'ac. benzoïque.

1^{er} PROCÉDÉ : Matières premières. — Généralement elles se préparent en dehors de l'usine de matières colorantes.

Aldéhyde benzoïque. — Elle s'obtient en traitant par un lait de chaux, sous pression, le corps $C^6H^5.CHCl^2$ qui prend naissance par l'action de Cl sur le toluène.

Les dérivés de substitution de l'aldéhyde benzoïque se préparent d'après les procédés classiques.

Bioxyde de plomb. — On dissout, en chauffant à la vapeur, 22 k. litharge, 40 k. ac. acétique à 40 % et 100 k. d'eau. La solution ainsi obtenue d'acétate de plomb est traitée par une bouillie fine de chlorure de chaux (27 k. dans 54 lit. d'eau). On s'assure que la transformation en PbO^2 est complète en déposant une goutte du liquide sur du papier à filtre; il se forme autour de la tache brune de PbO^2 une auréole humide incolore, qui ne doit plus se colorer par $(ClO)^2Ca$.

On laisse reposer, filtre, fait bouillir deux fois le précipité avec de l'eau, filtre chaque fois, et finalement ajoute un poids déterminé d'eau pour avoir une quantité connue de PbO^2 en suspension.

Il est préférable d'employer le bioxyde de plomb sec dont on calcule la richesse par des essais d'oxydation sur la leucobase même; généralement le titre des produits commerciaux varie de 95 à 98 % de PbO^2 .

Vert malachite. — La préparation de la couleur comprend quatre opérations : 1° Préparation de la leucobase; 2° Oxydation de cette leucobase; 3° Purification et cristallisation du vert; 4° Traitement des résidus.

1° Préparation de la leucobase. — Dans une marmite en fonte B (fig. 11 et 16) à double enveloppe, munie d'un trou d'homme T sur le couvercle, d'un manomètre M, d'un tube C pour l'arrivée de l'air comprimé et d'un agitateur A, on introduit 100 k. diméthylaniline et 40 k. d'aldéhyde. Quand le tout est bien mélangé, on ajoute, en 2 h., 40 k. de $ZnCl^2$ en poudre, on ferme la marmite, et chauffe, un jour, à 60° C., un deuxième jour à 80° C. et un troisième à 100° C. La condensation est alors terminée. Pour enlever l'excès de diméthylaniline on envoie le tout, à l'aide de l'air comprimé, dans un appareil

à distiller B (*fig. 12 et 16*) muni d'un trou d'homme T et deux serpentins à vapeur S et S'.

La masse est chauffée par le serpentin fermé S, l'autre serpentin

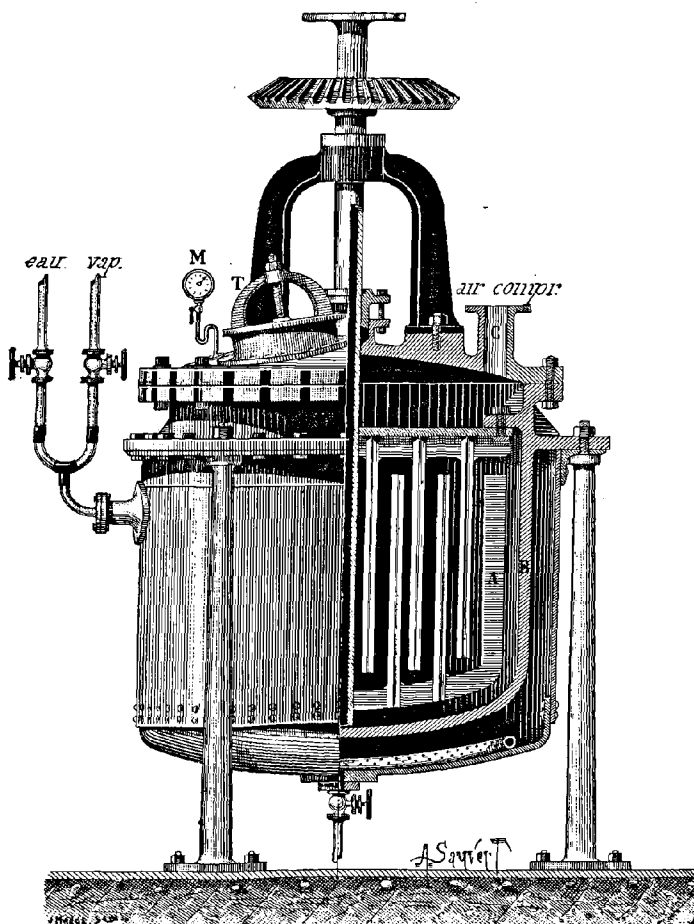


Fig. 11. — Appareil pour préparer la leucobase du vert malachite.

S' est ouvert, et permet de faire barboter la vapeur dans le produit liquéfié. La diméthylaniline entraînée est condensée dans le réfrigérant R. On arrête la distillation quand il ne passe plus que de l'eau; on ouvre alors le robinet de vidange R et le produit s'écoule dans

une bassine en cuivre à double fond C placée au-dessous de l'appareil distillatoire (fig. 16 et 18).

La solution du chlorure de zinc vient surnager, on l'enlève par siphonage, elle servira plus tard à précipiter la matière colorante. La leucobase, lavée à l'eau froide, est ensuite fondue en

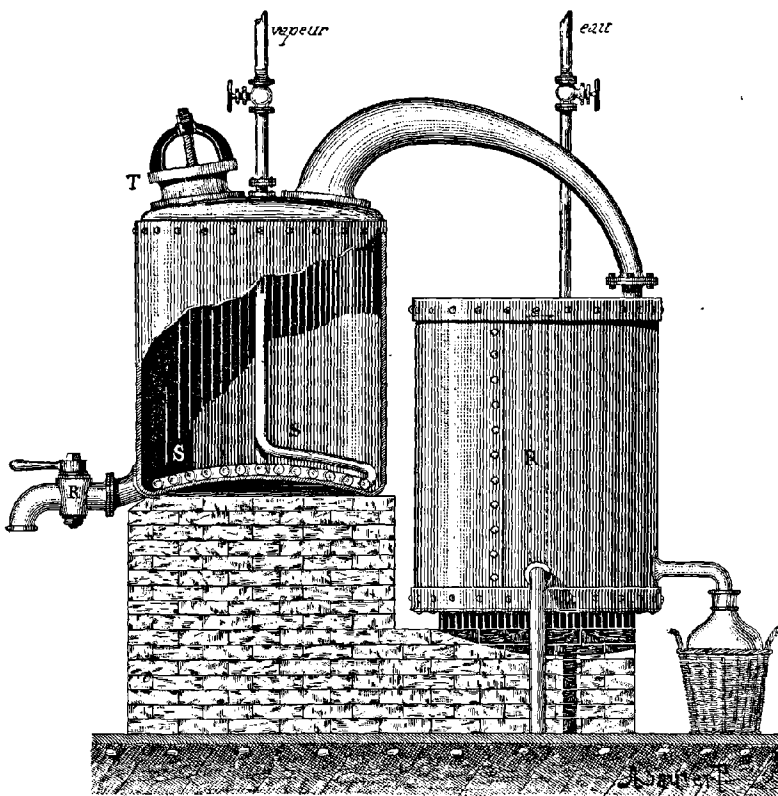


Fig. 12. — Appareil à entraîner la diméthylaniline par la vapeur d'eau.

faisant arriver la vapeur dans le double fond de la bassine; en la remuant constamment elle est sèche au bout de 12 h. On en coule un poids connu sur des plaques de zinc, généralement 33 k. par plaque. Le rendement en leucobase s'élève à 97-98% de la quantité théorique, en tenant compte des 7 à 8 k. de diméthylaniline que l'on recueille dans la distillation.

2° *Oxydation.* — La plaque portant les 33 k. de leucobase est mise sur le serpentín à vapeur d'une petite cuve en bois J (*fig. 16*) de 500 litres. On ouvre la vapeur, la leucobase fond et se détache de la plaque que l'on enlève; on fait arriver 200 lit. d'eau, porte à l'ébullition et ajoute une quantité suffisante de HCl pour dissoudre la leucobase (généralement 25 k. HCl à 21° B.), ce que l'on reconnaît quand une tâte ne précipite plus par l'eau. La solution limpide est envoyée en la remuant dans la cuve à oxydation K (*fig. 16*) placée au-dessous de la première et renfermant environ 1000 k. d'eau et 31 k. $C^2H^4O^2$ à 40 °/0.

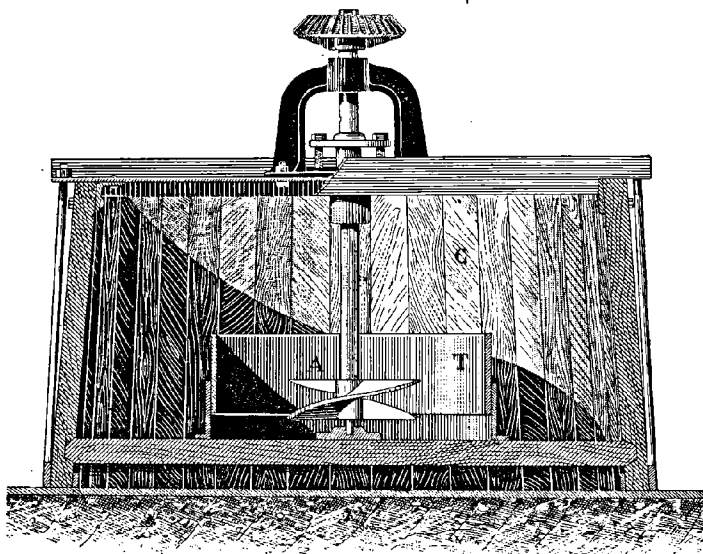


Fig. 13. — Cuve à oxyder la leucobase du vert malachite.

Cette cuve en bois C (*fig. 13*) est munie d'un agitateur hélicoïdal A, entouré d'un anneau en tôle T, permettant une rapide agitation du liquide qui se trouve en même temps aspiré par l'espace vide qui sépare l'anneau du fond de la cuve.

D'un autre côté, on a préparé, dans le récipient L (*fig. 16*), une pâte renfermant la quantité théorique de bioxyde de plomb; au besoin cette quantité a été augmentée ou diminuée selon le résultat d'essais préliminaires effectués sur une petite quantité de la leucobase. Fréquemment, en effet, la quantité théorique de PbO^2 ne donne

pas un vert, ayant en teinture le maximum d'éclat. C'est la partie la plus délicate de la préparation du vert malachite, elle demande beaucoup d'attention. La pâte d'oxyde de plomb (1 p. d'oxyde, 2 p. d'eau) est versée dans la cuve à oxydation, dans l'espace de 5 à 10 minutes; l'agitateur remue énergiquement le liquide.

Dans la cuve J qui a servi à préparer le sel diacide de la leucobase on dissout 72 k. SO^4Na^2 dans l'eau de façon à avoir un volume total de 300 litres. Quand on juge l'oxydation terminée, on verse dans la

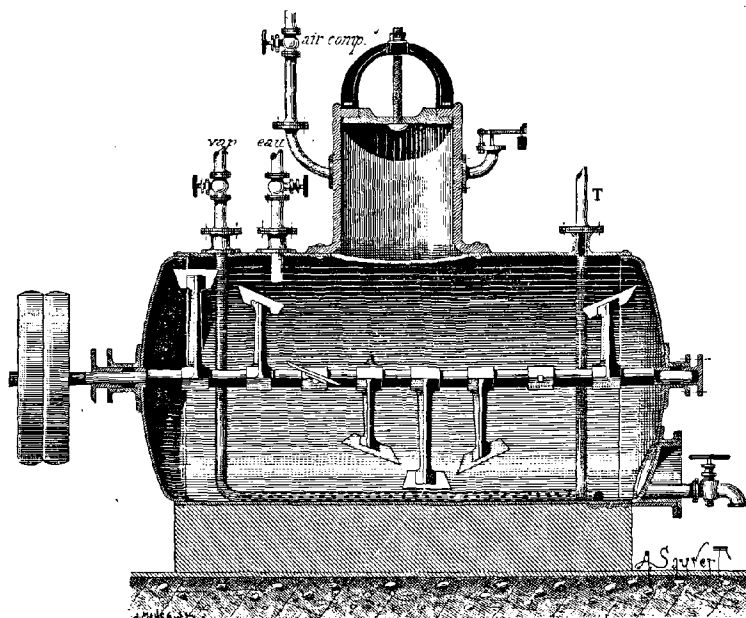


Fig. 14. — Chaudière à extraction.

cuve à oxydation, toujours en remuant, 400 litres de la solution de sulfate (1/3 de la hauteur du liquide); on laisse 12 h. le sulfate de plomb se déposer, et on filtre le liquide sur des filtres F en feutre placés au-dessus des cuves à précipitation D.

3° *Purification et cristallisation du vert.* — Le vert en solution est précipité dans les cuves D, à l'état de chlorozincate peu soluble dans un excès de chlorure de zinc et d'eau salée. On met dans chaque cuve 20 k. ZnCl^2 solide ou la quantité correspondante d'une solution de ZnCl^2 à 50 % venant de la préparation de la leucobase, et on préci-

pite complètement le chlorozincate par addition d'une quantité suffisante de sel; la liqueur mère doit être à peine colorée. Il faut environ 175 k. de sel. Après 12 h., on filtre, les eaux sont jetées et le résidu, mélange de chlorozincate et de sel, est laissé égoutter puis versé dans la chaudière à extraction E (fig. 14 et 16).

Cette chaudière, munie d'un agitateur A, forme de palettes placées en spirale sur un axe carré, a reçu d'avance 2400 lit. d'eau que l'on a portée à l'ébullition à l'aide du serpentin à vapeur; quand le vert est introduit, on agite et laisse bouillir 10 minutes, on ajoute 500 litres d'eau froide pour précipiter les résines qui se sont dissoutes avec le vert, on laisse reposer environ un quart d'heure, on ferme la chaudière et introduit l'air comprimé qui envoie par le tube de vidange T le liquide dans un filtre à disposition spéciale G (fig. 15 et 16).

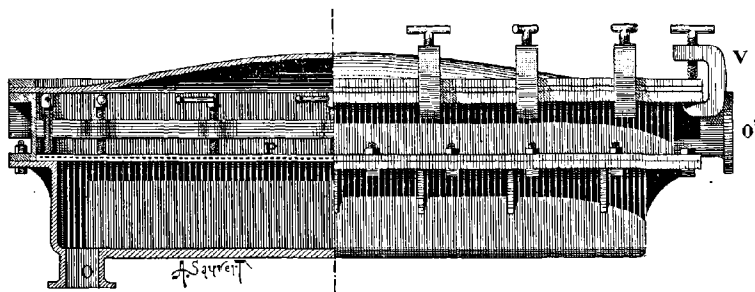


Fig. 15. — Filtre à pression de bas en haut.

Il se compose d'un récipient carré en tôle dont la partie supérieure mobile est maintenue par des vis de pression V. Le récipient est partagé en deux parties par une toile de coton épaisse qui vient s'appliquer sur une plaque métallique P perforée d'un grand nombre de trous. Le liquide entre par l'ouverture O, placée en bas, traverse la toile qui retient les parties solides, et passe dans le second compartiment, d'où il s'écoule par l'ouverture O', pratiquée sur le côté, dans une grande cuve en bois H où il se refroidit jusqu'à 40° C. On précipite alors la base de la couleur par une addition de 100 k. AzH^3 . A cette température, l'hydrate d'oxyde de zinc reste en solution, on filtre; du liquide, recueilli dans le monte-jus I, on retirera AzH^3 .

Pour obtenir le vert en cristaux on dissout, dans une cuve en bois M, 120 k. $C^2O^4H^2$ dans 1200 k. d'eau, on porte à l'ébullition et

ajoute 100 k. de base; après dissolution, on additionne d'eau pour former un volume de 800 litres et on filtre au-dessus de cuves hautes et légèrement coniques N et O. A la liqueur filtrée, qui est à 80° C., on verse, en remuant, 30 k. AzH^3 à 20 % et on met, sur le liquide même, des planches sur lesquelles se déposeront les cristaux.

Quand la température du liquide est descendue à 18° C., on arrête la cristallisation, car au-dessous de cette température l'oxalate d'ammoniaque se déposerait à son tour. On enlève les planches de la surface et on vide la cuve au-dessus d'un filtre, et on recueille les cristaux du vert qui se sont déposés sur les parois latérales et sur les planches de la surface. Quand ils sont égouttés, on les turbine dans des sacs de laine et on les sèche à l'étuve entre 50 et 60° C. Il importe d'avoir des cristaux d'une grosseur moyenne, ce à quoi on arrive en réglant le refroidissement du liquide et en opérant à l'abri des trépidations. Le rendement en cristaux s'élève à environ 30 % de la quantité théorique de la leucobase; en d'autres termes, avec 100 k. de leucobase on obtient à peu près 70 k. de cristaux d'oxalate.

4° Traitement des résidus. — *a) De la condensation.* — La diméthylaniline distillée une seconde fois avec la vapeur d'eau, décantée, séchée sur du sel sec, rentre dans la fabrication. La solution de chlorure de zinc séparée de la leucobase est additionnée de $ZnCl^2$ solide, de façon à former une solution à 50 % $ZnCl^2$ qui sert à précipiter le vert à l'état de chlorozincate.

b) De l'oxydation. — Le résidu formé de sulfate de plomb et d'un peu de couleur, et venant d'une dizaine d'opérations est épuisé par 2000 litres d'eau bouillante, on laisse refroidir et on filtre. La liqueur colorée est précipitée par ZCl^2 et $NaCl$, et le chlorozincate recueilli rentre dans la fabrication. Le sulfate de plomb est encore traité une fois par l'eau bouillante acidulée de SO^4H^2 puis filtré et séché.

c) De la dissolution de la couleur brute. — La résine qui s'est déposée dans l'épuisement du chlorozincate par l'eau bouillante renferme toujours une certaine quantité de ce dernier; on en traite 200 k. par 2000 lit. d'eau bouillante additionnée de 20 k. HCl . On fait bouillir une demi-heure en remuant, on laisse reposer et filtre dans une cuve placée au-dessous. Le résidu sur les filtres est formé par une résine renfermant du sel, on le jette, et dans le liquide filtré, on précipite la base colorante par une addition de soude; elle sert à préparer le vert liquide ou le bleu marine. Les eaux mères

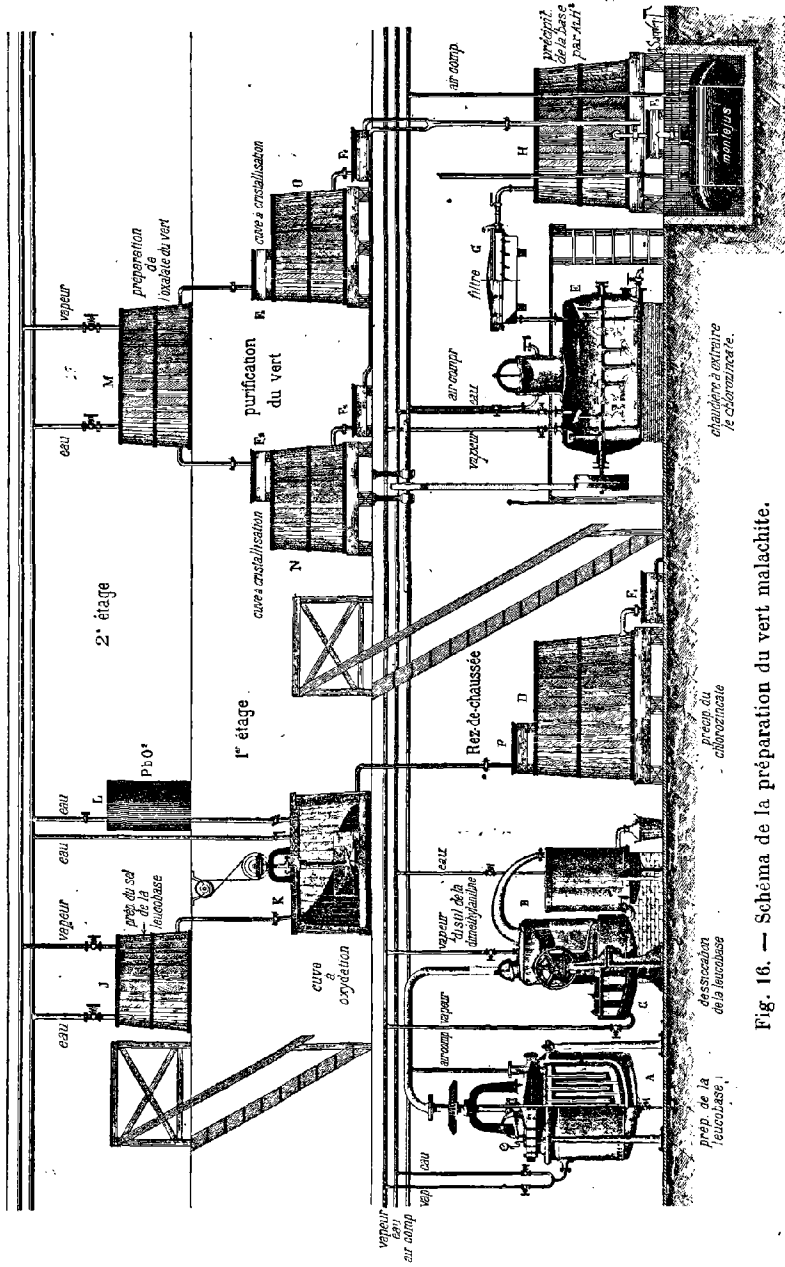


Fig. 16. — Schéma de la préparation du vert malachite.

de cristallisation, traitées à 80° C. par la soude jusqu'à réaction faiblement alcaline, laissent déposer la base à l'état de résine; après refroidissement, on la recueille par filtration, elle sert à préparer le vert liquide ou le bleu marine. Dans la liqueur filtrée on précipite l'oxalate de sodium par CaCl_2 , l'oxalate de chaux recueilli par filtration est mis à bouillir avec de l'eau, envoyé au filtr-epresse et traité pour régénérer l'ac. oxalique.

Les lessives ammoniacales provenant de la décomposition du chlorozincate sont traitées pour en extraire AzH_3 .

Vert liquide et bleu marine. — La base de la couleur résultant du traitement précédent est lavée à l'eau bouillante et recueillie sur un filtre. On y joint celle venant de la résine du chlorozincate et on les chauffe, dans une chaudière émaillée, avec leur poids de HCl et on verse, en remuant, dans de l'eau à 50° C.; les résines se séparent et le vert reste dissout. On laisse reposer un jour et la liqueur filtrée est précipitée à chaud par AzH_3 ; la base est recueillie.

Pour avoir le *vert liquide*, on dissout à chaud 50 p. de cette base ainsi purifiée dans 40 p. HCl et 50 p. d'eau, après refroidissement on filtre. S'il est nécessaire on acidule légèrement puis on étend avec de l'eau distillée pour arriver à la richesse voulue, correspondant généralement à 25 gr. vert cristallisé pour 100 gr. d'eau.

Le *bleu marine* est préparé en dissolvant 50 p. de la base précédente dans 40 p. HCl et 150 p. H_2O , et filtrant après refroidissement. On ajoute alors, à chaud et en remuant, 20 à 25 p. de violet de Paris, on étend à 250 litres et après refroidissement on filtre; la solution bleue est vendue sous le nom de *bleu marine*, *bleu coton*, *indigo liquide*.

Vert brillant. — Sa préparation ne diffère de celle du vert malachite que sur deux points: 1° la formation de la leucobase a lieu en présence d'ac. oxalique desséché; 2° le vert est préparé sous forme de sulfate, qui est moins soluble à chaud qu'à froid.

Les appareils sont les mêmes que pour le vert malachite.

1° *Préparation de la leucobase.* — Dans une chaudière en fonte à double enveloppe on introduit 60 p. diéthylaniline, 22 p. d'aldéhyde benzoïque, et ajoute, en une heure et en agitant, 32 p. d'ac. oxalique bien sec. On ferme la chaudière et chauffe comme pour le vert malachite.

La condensation terminée, on ouvre le trou d'homme et, en remuant toujours, on neutralise la pâte chaude par de la lessive de soude à 40° B. On ferme de nouveau la chaudière, chauffe à 80° C. et, par l'air comprimé, envoie le produit dans l'appareil à distiller. La diéthylaniline chassée, la leucobase est versée dans l'appareil à dessécher.

Avec 180 k. diéthylaniline, 66 k. d'aldéhyde benzoïque et 96 k. $C^2O^4H^2$, on a de 225 à 230 k. de leucobase sèche.

2° *Oxydation*. — Elle s'effectue comme celle du vert malachite, mais on ne précipite pas le vert à l'état de chlorozincate. C'est le chlorhydrate que l'on épuise par l'eau, et dont on précipite la solution par AzH^3 .

3° *Purification et cristallisation du vert*. — Dans une chaudière émaillée à double fond, on verse 120 kil. SO^4H^2 , 280 kil. d'eau et on ajoute au mélange chaud 100 k. de base. Après dissolution, on laisse refroidir à 20° C., et ajoute, très lentement en agitant, 130 kil. AzH^3 à 16 %. On chauffe à 50-60° C. Le vert commence à se précipiter, on laisse reposer et filtre sur de la laine. La liqueur filtrée est portée rapidement à 85-90° C.; le vert se dépose en cristaux que l'on recueille par filtration et turbinage. On recueille ainsi, en vert cristallisé, à peu près le poids de la base mise en œuvre.

4° *Traitement des résidus*. — Il s'effectue comme pour ceux du vert malachite.

Vert sulfo ou vert acide. — On le prépare avec l'éthylbenzylaniline obtenue par benzylation de la diéthylaniline ou éthylation de la benzylaniline.

1° *Préparation de la leucobase*. — Elle s'effectue comme celle du vert brillant. On prend 21 k. d'aldéhyde et 10 k. d'éthylbenzylaniline; la leucobase renferme de l'ac. benzoïque et de l'aldéhyde dont on la débarrasse par distillation à la vapeur d'eau, après saturation par la soude. L'oxalate de soude décanté est traité pour la régénération de l'ac. oxalique.

Avec 240 k. d'éthylbenzylaniline, 63 k. d'aldéhyde, 102 k. $C^2O^4H^2$ et 300 k. NaOH à 36° B., on obtient environ 280 k. de leucobase sèche.

2° *Sulfonation*. — La leucobase (50 k.), pulvérisée le mieux possible avec des marteaux en bois, est introduite dans un appareil A' (*fig. 17*) semblable à celui qui sert à préparer la leucobase; avec 200 k. SO^4H^2 à 20 % SO^3 . On refroidit extérieurement pour ne pas dépasser 45° C.;

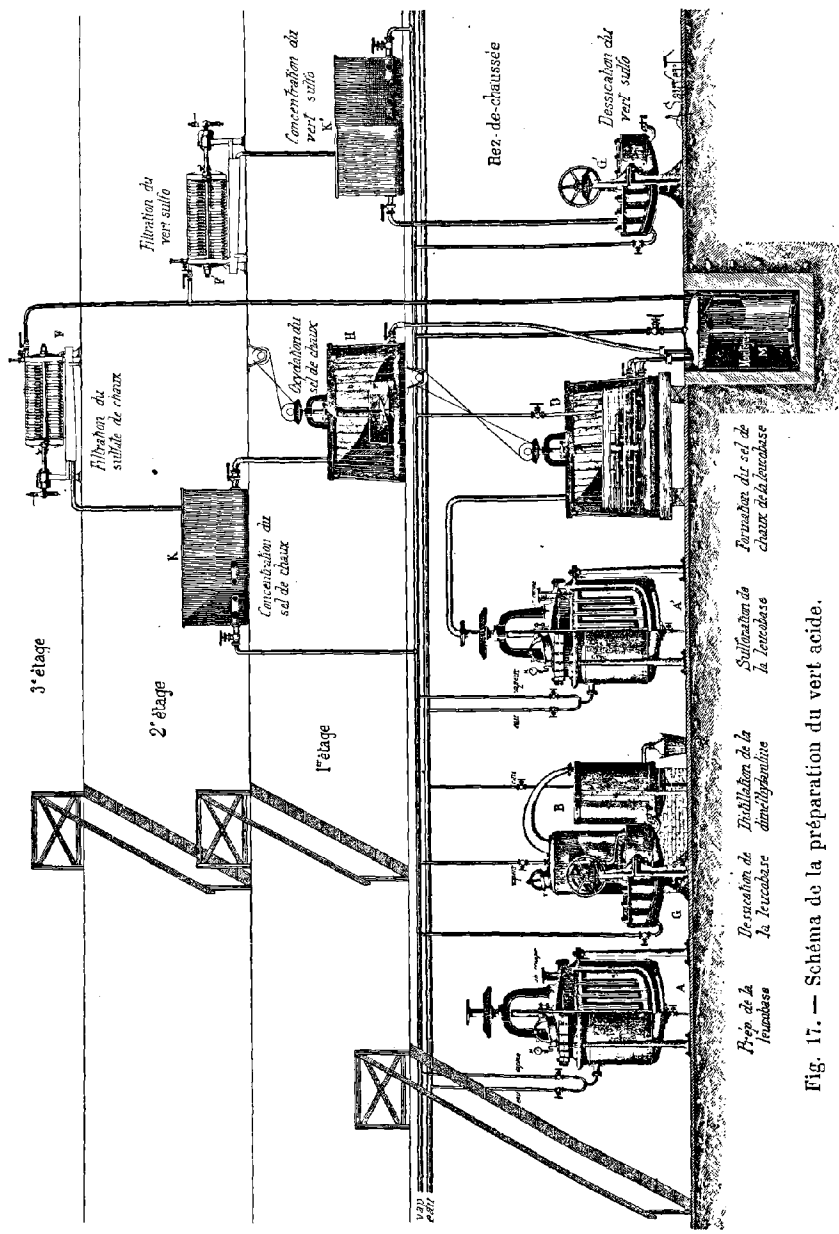


Fig. 17. — Schéma de la préparation du vert acide.

la leucobase se dissout rapidement avec dégagement de SO^2 et de CO^2 venant d'un peu de $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ retenu par la leucobase. On chauffe 2 h. à 80-85° C.; quand une tête se dissout sans trouble dans AzH^3 on procède à des essais d'oxydation pour voir si on est arrivé au type voulu. Selon le résultat on arrête ou on continue l'opération.

La masse, refroidie, est envoyée dans une cuve en bois D munie d'un agitateur et renfermant 1000 lit. d'eau dans laquelle on a délayé environ 150 k. CaO pour enlever l'excès de SO^4H^2 . On facilite la filtration du plâtre en faisant bouillir et ajoutant, en remuant, 500 lit. d'eau; le tout refroidit, à 60-65° C., est coulé dans le monte-jus M et de là envoyé au filtre-pressé F. Le liquide filtré, additionné de l'eau de lavage bouillante des gâteaux du filtre-pressé, — environ 1000 lit. — est reçu dans une cuve K en tôle munie d'un serpentín fermé en cuivre, et évaporé à 1200 lit. On le fait arriver dans la cuve à oxydation H en le filtrant sur des filtres en laine placés au-dessus.

Oxydation. — Dans le liquide, refroidi à 15-20° C., et acjdulé avec 10 k. SO^4H^2 à 66° B., on verse rapidement, l'agitateur étant en marche, la quantité théorique de PbO^2 , sous réserve de ce que nous avons dit à la préparation du vert malachite. Après 10 à 15 minutes, l'oxydation est terminée, on élimine la chaux et le plomb par une quantité suffisante de CO^3Na^2 , environ 25 k., on chauffe à 70° C., et envoie au filtre-pressé F'. La solution colorée, recueillie dans une cuve en tôle K' chauffée avec un serpentín à vapeur en cuivre est évaporée à moitié, puis on la fait couler au-dessous dans les appareils à évaporer G' (*fig. 17 et 18*), dont les agitateurs, en forme de lames, raclent le fond. On évapore à sec et le produit, séché 2 à 3 jours à l'étuve, est pulvérisé dans un broyeur à boulets. On obtient 85 à 90 k. de vert en poudre en partant de 50 k. leucobase.

Les autres couleurs qui se préparent de la même façon sont : 1° le *vert solide* [By.], obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque *m.*-aminée, avec la diméthylaniline, puis benzylation, sulfonation et oxydation de la leucobase (D. R. P. 36067), toutes opérations semblables à celles de la préparation des verts sulfoniques; 2° le *bleu patenté* [M.], préparé avec l'aldéhyde benzoïque *m.*-hydroxylée; la leucobase est ensuite sulfonée puis oxydée (D. R. P. 46384). La *cyanine B.* [M.] est un produit d'oxydation du bleu patenté (D. R. P. 64736).

Les *verts Guinée* [A.] se préparent en condensant les alcoylbenzyl-anilines sulfonées avec l'aldéhyde benzoïque (D. R. P. 50782).

2^e Procédé. — On emploie le tétraméthyl-diaminodiphénylméthanol ou (hydrol) préparé en oxydant $\text{CH} = [\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)_2]^2$, obtenu par condensation de 2 mol. diméthylaniline avec 1 mol. aldéhyde formique.

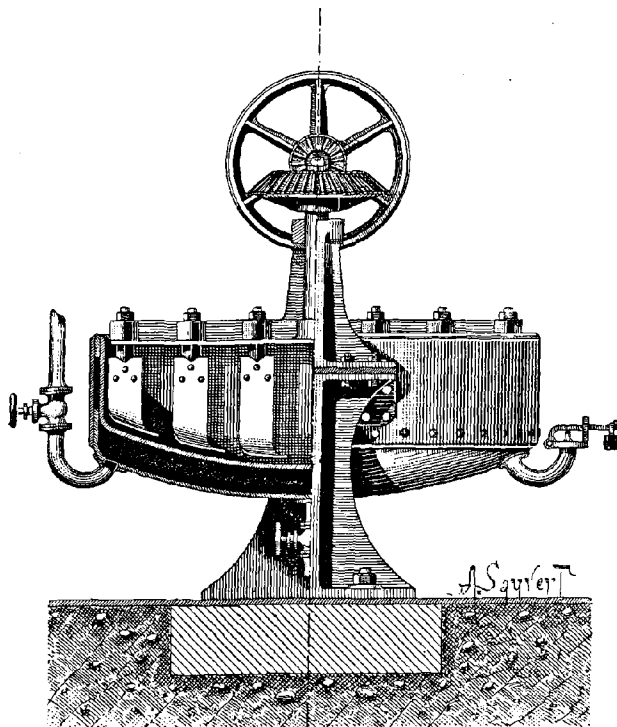


Fig. 18. — Appareil à évaporer.

Vert au chrome [By.]. — On chauffe 2 h., à 100° C., 27 p. d'hydrol, 15 p. d'ac. benzoïque, 200 p. SO^3H^2 , et verse le produit sur de la glace, on étend à 100 lit. d'eau, neutralise à peu près par NaOH et CaO et achève par l'acétate de soude qui précipite la leucobase. On la recueille, on la lave et on la sèche. On la dissout ensuite dans l'ac. acétique à 50 % et oxyde, avec les précautions ordinaires, par une pâte de PbO^2 . Le plomb est séparé à l'état de sulfate et la couleur est purifiée comme à l'ordinaire (D. R. P. 58483 ; P. A. F. 4951, 4907).

II. — APPLICATIONS

Généralités. — Toutes les couleurs de ce groupe ayant des applications industrielles, sont des verts plus ou moins jaunes ou plus ou moins bleus ; les plus importantes sont le vert malachite, le vert solide [*By.*], les verts sulfo B et les verts Guinée ; le vert brillant et le vert sulfo J, tous deux de nuances plus jaunâtres que les précédents. Le bleu patenté, plus nouvellement introduit dans la teinture, fait une sérieuse concurrence au carmin d'indigo, qu'il remplace avec avantage dans les nuances modes et pour les bleus clairs ; la cyanine est moins consommée que le bleu patenté dont elle dérive.

Viennent ensuite avec des emplois moindres, le nouveau vert Victoria [*I.*], le vert au chrome, etc.

Les verts sulfoniques s'emploient spécialement pour la laine et la soie ; les autres s'appliquent sur laine, soie, jute, mais surtout sur les fibres végétales mordancées au tannin.

A ce propos nous indiquerons les procédés généraux d'application des couleurs basiques à la teinture et à l'impression du coton.

Teinture du coton. — Le meilleur mordant est le tannin fixé en émétique (voir p. 437) ; pour les nuances foncées on fixe en pyrolignite de fer, le tannate de fer forme ainsi un *pied* à la couleur. Les mordants d'alumine donnent des nuances moins solides que le tannin.

Le tannin employé est le tannin en poudre du commerce ; dans les nuances communes ou foncées, on peut employer des extraits tannants, comme le sumac. Le bain doit être entre 50-60° C., au-dessous le coton ne se sature pas de tannin, au-dessus il abandonne du tannin à la solution. Nous avons déjà indiqué que l'on avait proposé sans beaucoup de succès, semble-t-il, de remplacer l'émétique par d'autres sels (*V. Chem. Zeit.*, 1881, 949 ; *B. M.* 1881, 438, 1885, 608 ; *Chem. Zeit.*, 1886, etc.). On lave toujours après mordantage.

La teinture s'effectue, pour les filés, dans des barques en bois ou dans des machines spéciales, et pour les tissus, au foulard ou aux jiggers. Il ne faut pas oublier que l'intensité de la couleur dépend de la quantité de tannin fixé. Dans les couleurs claires, on pourra teindre sans mordantage, mais alors ne pas laver après la teinture, cela naturellement au détriment de la solidité de la nuance. Pour éviter les inégalités, il est bon d'ajouter aux bains de teinture, un peu d'ac. acétique pour faire monter plus lentement la couleur.

Après teinture, on passe au savon à 50-60° C. pour enlever le colorant non fixé; pour les articles communs on se dispense de ce soin.

Toutes les couleurs basiques peuvent être mélangées entre elles; on arrive ainsi à produire une infinité de nuances composées :

Impression du coton. — Les épaississants employés sont la farine, l'amidon cru ou torréfié (amidon grillé), la fécule grillée ou léiogomme (la fécule crue épaissit mal les couleurs), la dextrine, les gommés arabique ou adragante, etc. L'amidon épaissit plus que la gomme, mais donne des nuances moins transparentes; d'un autre côté la gomme très épaisse se dessèche trop vite, tandis que l'amidon ou la farine n'ont pas cet inconvénient. Les mordants acides s'épaississent mal à l'amidon qu'ils liquéfient, il faut avoir recours à la gomme ou à l'amidon grillé.

Le même mordant, épaissi avec deux substances différentes, donnera des teintes variables suivant la nature de l'épaississant. Ces remarques suffisent à indiquer les règles que le coloriste doit suivre dans le choix des épaississants.

La méthode généralement employée pour imprimer les couleurs basiques est le procédé à la vapeur, consistant à imprimer la matière colorante et le mordant, à vaporiser et à passer en émétique.

La couleur d'impression renferme de l'ac. acétique et de l'ac. tartrique qui servent à dissoudre les couleurs et à empêcher leur précipitation. L'épaississant, cuit à part, est mélangé à la couleur dissoute dans l'eau et additionné d'ac. acétique et tartrique; on porte le tout à l'ébullition en remuant, on laisse refroidir et ajoute alors le tannin dissout.

La quantité de tannin à employer s'élève à environ 2 fois le poids de la couleur pour les fuchsines et les violets et à 3 fois pour les verts. Quand on veut couper une couleur, il faut que l'épaississant ajouté renferme du tannin, car celui qui est dans la couleur ne supporte pas le coupage comme celle-ci.

Le vaporisage se fait sous pression et dure de 1 h. à 2 h. Pour les nuances ordinaires, on n'emploie pas d'émétique; mais si l'on veut une couleur solide au savon, on passe après vaporisage, dans un bain, à 70-80° C., renfermant 10-15 gr. d'émétique et 4-6 gr. de craie par litre. Puis on lave, savonne et chlore au besoin.

Quelques couleurs gagnent en intensité à être imprimées sur tissu

foulardé en bain de 4-5 % d'huile pour rouge, ou en stannate de soude à 4-8° B., puis en SO_3H^2 à 1° B.

Réserves. — Elles se font en appliquant sur le tissu un corps capable de se combiner à l'excès de tannin que renferme la laque colorée; celle-ci reste insoluble et se dépose sur l'étoffe au lieu de pénétrer à l'intérieur. L'émétique, rendu soluble par la présence de NaCl, se prête fort bien à cette fabrication. On imprime un mélange, épaissi à l'amidon grillé, de 300 gr. émétique et 300 gr. sel par litre d'eau. Après vaporisation on passe en eau chaude pour détacher mécaniquement le tannate d'antimoine formé, puis on savonne (B. M. 1881, 438).

Enlevage. — Il s'opère par destruction du tannin à l'aide de la soude caustique (Binder).

Vert malachite [P.].

(Aldéhyde benzoïque + 2 mol. diméthylaniline et oxydation.)

Coton. — On mordance le coton en tannin que l'on fixe en gélatine, émétique ou fer, suivant les procédés ordinaires (p. 437). Le fer donne des verts très foncés appelés *vert bouteille*, *vert russe*. On teint à froid avec 1 à 2 % de couleur, puis on monte à l'ébullition qu'il est bon de maintenir quelque temps pour donner de la vivacité à la nuance; bien qu'elle perde un peu en intensité, après teinture, on passe au savon à 50-60° C., pour avoir des verts déchargeant le moins possible. (Échantillon n° 129.)

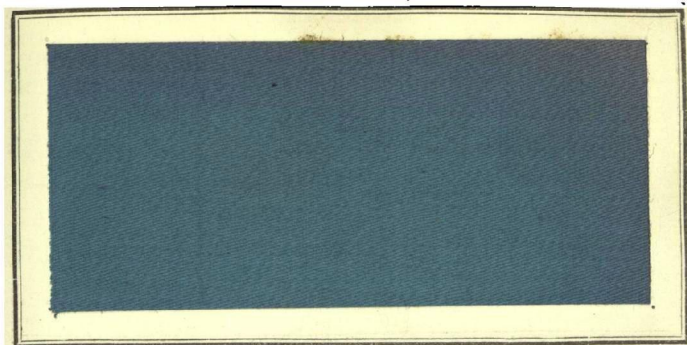
Toutes les couleurs basiques peuvent s'allier au vert malachite pour donner des nuances mode très variées.

En impression, le vert malachite est d'un usage courant; on emploie le procédé ordinaire des couleurs vapeur.

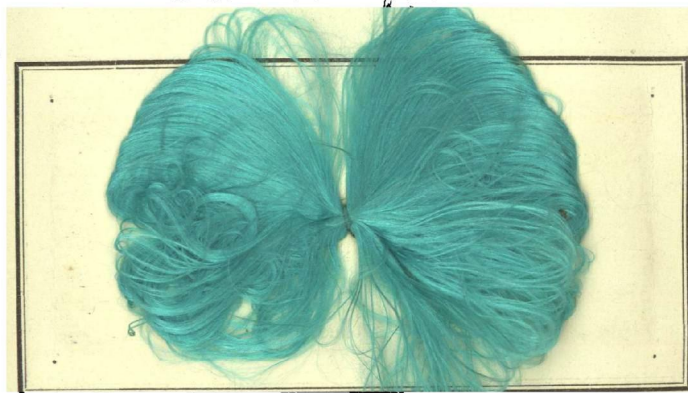
Laine et soie. — Le vert malachite ne teint pas la laine non mordancée, il faut la préparer au soufre, en la passant en hyposulfite puis en ac. sulfurique, mais il est préférable d'employer les verts sulfo qui teignent bien et ont l'avantage de s'allier aux autres couleurs acides.

La soie se teint sur bain de savon coupé.

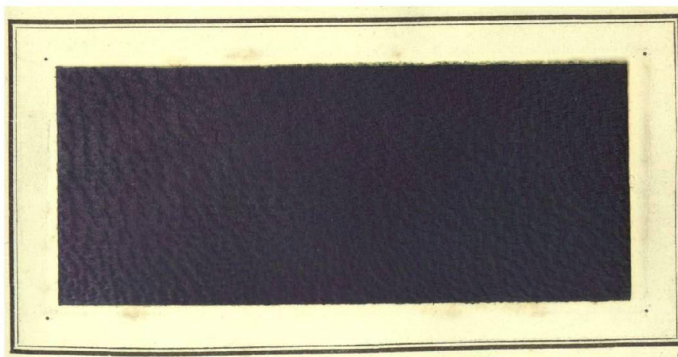
Il ne faut pas oublier qu'il est préférable d'employer, dans la teinture du vert malachite, des appareils en bois ou en cuivre étamé et d'éviter le cuivre seul.



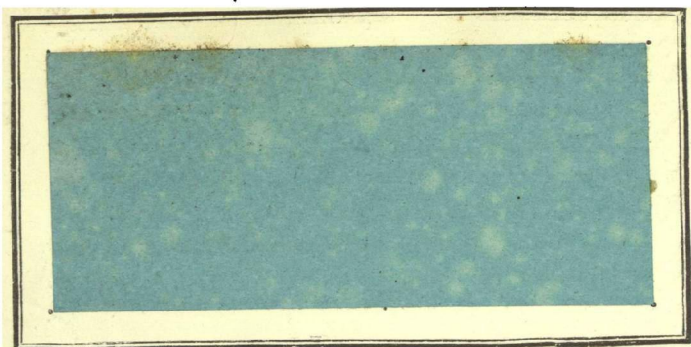
N° 129. — Vert malachite sur coton.



N° 130. — Vert brillant sur soie (1.5 0/0).



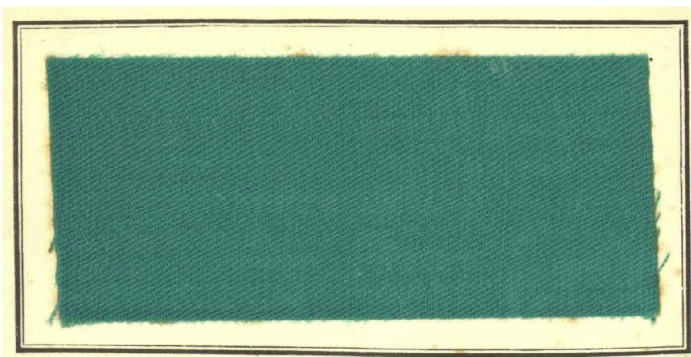
N° 131. — Vert brillant sur cuir.



N° 132. — Vert Brillant sur papier (0.75 0/0).



N° 133. — Vert sulfo B sur laine (2 0/0).



N° 134. — Vert sulfo J sur laine (2 0/0).

Vert brillant [P.].

(*Aldéhyde benzoïque + 2 mol. diéthylaniline et oxydation.*)

* Il a une nuance plus jaune que le vert malachite et il s'emploie de la même façon. Ses applications sont les mêmes. L'échantillon sur soie n° 130 a été teint, sur bain de savon coupé neutre ou peu acide, avec 1,5 % de *Vert brillant [B.]*.

Le vert brillant, comme le vert malachite, est utilisé pour la coloration des papiers, soit seul (échantillon n° 132 teint avec 0,75 % *vert brillant [P.]*), soit mélangé à du violet pour produire des bleus foncés.

Il sert aussi à la teinture des peaux et des cuirs. A ce sujet, nous ajouterons aux indications que nous avons données, page 441, sur la teinture des cuirs par le procédé dit à la brosse, employé particulièrement à la teinture des cuirs en noir au campêche et des chevreaux pour gants, quelques détails sur la teinture par la méthode dite au *plongé* ou au *trempe*, qui s'applique au mouton, à la chèvre et à différentes autres peaux utilisées pour la préparation des maroquins, cuirs vernis, chagrins, basanes, etc., etc.

Les peaux, suivant l'animal dont elles proviennent, ont des qualités spéciales et des propriétés particulières qu'il est indispensable de connaître pour les teindre. Il arrive même que des peaux d'animaux de même espèce se comportent différemment à la teinture, selon la couleur de la toison de l'animal. Ce phénomène est dû à la différente nature des pigments. Le tannage des peaux destinées à la teinture en couleur s'opère au sumac; on obtient ainsi des peaux bien blanches capables de recevoir les nuances les plus délicates. Généralement, le tannin que renferme la peau sert de mordant, les couleurs employées étant toujours basiques, sauf quelques ponceaux acides qui montent bien sur le cuir. Dans certains cas, on mordance à l'alun, surtout pour les couleurs composées faites d'un mélange de couleurs d'aniline et de couleurs végétales. Hummel et Procter (*J. of. Chem. Ind.*, 1894, 496), pour éviter les inégalités dues à la présence d'un excès d'acide tannique dans la peau, conseillent de tremper celle-ci, pendant 1/4 à 1/2 h., dans un bain d'émétique à 45°C.

Dans un certain nombre d'ateliers, la teinture s'effectue dans de grandes chaudières en cuivre, chauffées à feu nu ou à la vapeur, et dans lesquelles sont suspendues les peaux qui, de cette façon, se colorent des deux côtés, mais plus particulièrement du côté fleur.

Le plus souvent, on se sert de barques rectangulaires en bois, basses et à fond plat, inclinées sur leur grand axe, de façon à maintenir le bain, fait aussi court que possible, sur l'un des côtés de la barque. On teint toujours en plusieurs bains, les barques étant disposées en séries. Prenons, par exemple, une série de 4 barques A, B, C, D; D renferme un bain neuf, A, B, C des bains ayant déjà servi et dont la richesse va en augmentant de A à C. On teint deux peaux à la fois; on les replie côté chair sur côté chair, de façon que la teinture ne prenne que sur le côté fleur. On entre les deux peaux, au préalable bien mouillées, dans le bain tiède A, le moins riche; après un certain nombre de tours, elles arrivent dans le bain B, plus riche; de là, après le nombre de tours voulus, elles passent dans C, plus riche que B, et, enfin, on les finit dans le bain neuf D, puis on les lave. On jette le bain épuisé A, on le remplace par un bain neuf et la teinture suivante commence en B, passe en C et D, pour se terminer dans le bain neuf A, et ainsi de suite.

Les peaux, après teinture, subissent différentes manipulations mécaniques selon l'usage auquel elles sont destinées.

Nos échantillons ont été faits de cette façon avec du mouton scié.

Verts sulfo B et J [*P.*].

(Aldéhyde benzoïque + 2 mol. méthyl ou éthylbenzylaniline, sulfonation et oxydation.)

Ils servent exclusivement pour la teinture de la laine. On teint sur bain acide avec addition d'un peu d'alun. Les verts sulfo s'allient facilement aux autres couleurs acides. La marque B (échantillon n° 133) (aldéhyde benzoïque + éthylbenzylaniline) est moins jaune que la marque J (échantillon n° 134). Le pouvoir colorant de ces verts est plus faible que celui du vert malachite.

Le vert *Guinée B* (ald. benzoïque + éthylbenzylaniline sulfonique) et le vert *Guinée B V.* (ald. benzoïque *m.*-nitré + éthylbenzylaniline sulfonique) sont très voisins des verts précédents et s'emploient de la même façon.

Bleu patenté [*M.*].

(Aldéhyde benzoïque *m.*-hydroxylée + 2 mol. diméthylaniline, sulfonation et oxydation.)

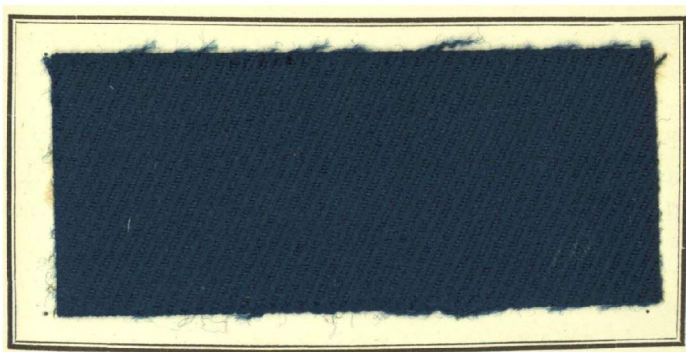
Il sert à la teinture de la laine, seul pour les nuances bleu clair,



N° 135. — **Bleu patenté** sur laine (2 0/0).



N° 136. — **Cyanine** sur laine (2 0/0).



N° 137. — **Vert solide** sur laine (2 0/0).

mais surtout dans les nuances composées où il remplace avantageusement, par sa pureté, le carmin d'indigo. On teint comme à l'ordinaire sur bain acide de sulfate de soude; les nuances sont fort belles et résistent aux boues alcalines (échantillon n° 135). On ne peut arriver avec le bleu patenté à des teintes foncées; car, à une certaine intensité, la couleur ne monte plus et le bain reste coloré.

Cyanine [M].

(Oxydation du bleu patenté.)

On s'en sert pour obtenir des nuances plus bleues que celles du bleu patenté. Il a les mêmes propriétés et s'emploie de la même façon. L'échantillon n° 136 a été teint avec 2 % de couleur.

Vert solide [By].

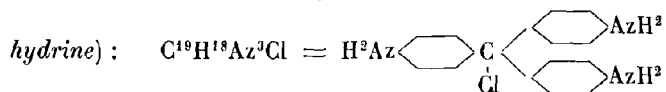
(Aldéhyde benzoïque *m*-aminée + 2 mol. diméthylaniline, benzylation, sulfonation et oxydation.)

Cette couleur est très intéressante par suite de sa solidité aux alcalis et sa consommation est considérable. Elle permet, unie à un violet solide aux alcalis, de réaliser des nuances genre carmin indigo. L'échantillon n° 137 a été teint avec 2 % de couleur.

§ 3. — COULEURS *p*-TRIAMINÉES.

Couleurs aminées.

TRIPHÉNYLCARBINOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINÉ, B_3 4 AMINÉ (*chlor-*



Parafuchsine. — Elle a été signalée, pour la première fois, par Rosenstiehl, en 1866 (111), dans l'oxydation d'un mélange de *p*-toluidine et d'aniline. Depuis, on a constaté qu'elle se forme aussi dans l'oxydation des anilines pour rouges et qu'elle existe dans la fuchsine commerciale, d'où on peut l'extraire par plusieurs méthodes. Un grand nombre d'autres procédés ont permis d'obtenir soit la parafuchsine directement, soit son leucodérivé.

Préparation. — 1° Par oxydation de 2 mol. aniline et 1 mol. *p*-toluidine. On conduit l'opération comme pour la préparation de la fuchsine. La cuite est épuisée par l'eau acidulée avec 1 à 2 % HCl; on filtre et précipite par NaCl. La chrysaniline reste dans les eaux-

mères; on redissout le précipité dans l'eau bouillante; les cristaux qui se déposent en premier lieu renferment presque toute la viol-aniline. Les eaux-mères, précipitées par NaCl, donnent la parafuchsine, que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante (111).

2° En oxydant un mélange de diaminodiphénylméthane et d'aniline. On chauffe, à 160° C. :

Diaminodiphénylméthane.....	50 p.
Aniline.....	200 à 500 p.
Chlorhydrate d'aniline.....	200 à 500 p.
Azobenzène.....	100 p.



Si on remplace l'azobenzène par l'ac. arsénique, on chauffe à 195-200° C. (D. R. P. 61146).

3° On peut aussi opérer avec :

Anhydrobenzèneméthanalaniline.....	50 p.
Aniline et son chlorhydrate.....	En excès.
Chlorure de fer.....	5 à 10 p.
Nitrobenzène	100 p.

Dans les deux cas, on traite la masse comme une cuite ordinaire de fuchsine. Les rendements ne sont pas excellents, mais un important perfectionnement a été réalisé;

4° En employant l'isomère du diaminodiphénylméthane :

 AzH.CH².HAz. , obtenu par l'action, à 100° C., de la formaldéhyde sur l'aniline en présence de potasse (p. 856). En chauffant ce corps avec de l'ac. arsénique et de l'aniline, il se transpose en diaminodiphénylméthane, en même temps que l'aniline se soude au carbone méthanique. D'après les auteurs (333), les rendements en parafuchsine seraient théoriques.

5° Par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline :



6° Par l'action de AzH², à 120-150° C., sur l'aurine.

7° En oxydant la leucaniline C¹⁹. Cette oxydation s'effectue toujours avec de mauvais rendements, les groupes AzH² étant très sensibles aux oxydants même les plus faibles. On a essayé toute une série de corps, comme le chlorure ou le nitrate mercurique (D. R. P. 16766), le chlorure ferreux (D. R. P. 16710, 16750, 16766, 41929), le chlorure ferrique (D. R. P. 15120, 19304), les oxydes de Fe, Mg et de Cu (D. R. P. 19484), les dérivés nitrés et les azoïques (D. R. P. 61146), etc.

En dernier lieu, on a essayé d'oxyder dans un liquide où la leuc-

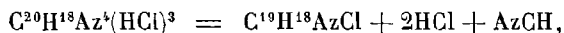
aniline est soluble et la fuchsine insoluble, afin de soustraire celle-ci à l'action ultérieure de l'oxydant. On a pris l'acétone (D. R. P. 70905) et l'alcool méthylique (D. R. P. 72032) comme solvants et MnO^2 comme oxydant. On ignore la valeur technique de ces procédés récents.

Pour séparer la parafuchsine qui se forme dans la préparation industrielle de la fuchsine, on utilise : 1° la cristallisation de l'acétate de la fuchsine, celui de la para ne cristallisant pas ; 2° la différence de solubilité des deux bases dans l'alcool ou dans l'eau ; 3° le déplacement de la rosaniline de ses sels par la pararosaniline.

Cette dernière s'obtient en ajoutant un excès de soude à la dissolution bouillante de parafuchsine ; par refroidissement, il se dépose des aiguilles enchevêtrées. La rosaniline C^{19} ressemble beaucoup à son homologue, la rosaniline C^{20} ; elle est plus soluble dans l'eau et moins soluble dans l'éther. Sa chlorhydrine est un peu moins soluble dans l'eau que la fuchsine ; elle renferme $4H^2O$ qu'elle perd à $120-130^\circ C$.

En traitant la rosaniline C^{19} en solution chlorhydrique par 3 mol. nitrite de sodium, on a un hexazoïque $C^{19}H^{13}OAz^6Cl^3$, que l'on précipite par le chlorure d'or acide en un chloraurate $C^{19}H^{13}OAz^6Cl^3 + 3AuCl^3$. Le chlorure de cet hexazoïque, décomposé par l'eau bouillante, se convertit en aurine. Par l'alcool bouillant, on n'a pas de triphénylméthanol ; il se forme de l'aurine et une matière oxygénée non encore étudiée (144).

Le cyanhydrate $CAzC(C^6H^4.AzH^3)^3$, qui se décompose à $160^\circ C$. sans fondre, et dont la trichlorhydrine, chauffée à $180-190^\circ C$., se décompose suivant l'équation :



se diazote et l'hexazoïque formé se transforme, par ébullition avec l'eau, en cyanhydrate d'aurine. L'alcool donne une réaction beaucoup plus compliquée.

Par une longue ébullition avec HCl, la rosaniline C^{19} se scinde en *p*-diaminobenzophénone $CO(C^6H^4.AzH^3)^2$ (p. f. $237^\circ C$.) et aniline.

La parafuchsine donne, en teinture, des nuances plus jaunâtres que celles de la fuchsine ; elle n'est pas employée industriellement à l'état de pureté, mais elle existe dans la fuchsine commerciale.

Leucodérivé ou *p*-leucaniline (*p*-triamino-triphénylméthane). — On le prépare par divers moyens synthétiques dont le principe con-

siste à grouper, autour d'un carbone central, 3 mol. d'aniline. Au lieu de prendre de l'aniline, on peut nitrer directement un corps possédant un carbone central déjà entouré de noyaux benzéniques, comme le triphénylméthane. Par nitration, on obtient un dérivé *p.*-trinitré qu'il n'y a plus qu'à réduire pour avoir la *p.*-leucaniline.

Les corps capables de fournir un carbone central et dont on s'est servi, sont : l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde formique. Avec le premier, il suffit de condenser 2 autres noyaux benzéniques ; avec le second, il en faut 3. Si on part de l'aldéhyde benzoïque non substituée, on peut : 1° la condenser avec du benzène ; on a du triphénylméthane, et on retombe alors dans le cas précédent ; 2° la condenser avec 2 mol. d'aniline ; il se forme un dérivé diaminé, qu'une nitration transforme en *p.*-nitro-*p.*-diamino que l'on réduit.

En partant de l'aldéhyde *p.*-nitrée, on peut la condenser : 1° avec le benzène, en présence de SO^2H^2 : le leucodérivé mononitré formé est transformé en *p.*-trinitré par une nitration ultérieure (D. R. P. 40340), puis on réduit ; 2° avec 2 mol. d'aniline, puis réduction (D. R. P. 16710, 16750, 16766). Il est évident que l'on peut réduire le groupe Az^2 de l'aldéhyde avant d'opérer la condensation.

Ce dernier procédé est le meilleur, il serait même susceptible d'application industrielle, si la transformation du leucodérivé en matière colorante par les oxydants donnait de bons rendements.

D'après Fischer, on chauffe, à 120° C., 1 mol. aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée, 2 mol. chlorhydrate d'aniline, un excès d'aniline et du ZnCl^2 . On traite par l'eau chaude, pour enlever le chlorure de zinc, on ajoute de la soude, enlève l'aniline par la vapeur d'eau et purifie la base nitrée par cristallisation dans le benzène. Par réduction à l'aide de Zn et $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, elle se transforme quantitativement en leucodérivé. Dans cette opération, on trouve une petite quantité d'une autre base dont le chlorhydrate est plus soluble et dont le produit de réduction, oxydé, donne une couleur rouge violet peu intense (239, 255, 260). On évite la formation de ce corps en prenant le sulfate d'aniline (D. R. P. 16766).

Parmi les autres corps qui ont servi à fournir le carbone central, nous citerons : l'iodoforme, le corps $\text{O}^2\text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{CHCl}^2$ (D. R. P. 15120, 19304), la *p.*-nitrobenzylaniline (D. R. P. 41929), l'ac. méthylsulfurique (D. R. P. 67128), la diméthylaniline et même le violet de méthyle (D. R. P. 30357).

On rencontre souvent la *p*.-leucaniline dans les eaux-mères de la préparation industrielle de la fuchsine (233).

Le trichlorhydrate de *p*.-leucaniline cristallise dans HCl bouillant, en lamelles ayant pour formule $C^{19}H^{19}Az^3(HCl)^3 + H^2O$. Le sulfate (SO^4H^2 sur dissolution alcoolique de la leucobase) est une masse cristalline s'oxydant rapidement à l'air.

Le dérivé triacétylé (excès d'anhydride acétique, 1 h. à l'ébullition sur la base sèche) est en lamelles roses fondant à 177° C., s'oxydant beaucoup mieux que la leucaniline pour donner une *p*.-rosaniline acétylée. Avec le chlorure de benzoyle on a une benzoyl-*p*.-leucaniline, fusible à 149° C. (260).

Le dérivé hexazoïque $HC(C^6H^4.Az = AzCl)^3$ s'obtient par l'action du nitrite de sodium sur la *p*.-leucaniline en solution chlorhydrique. On l'isole par l'alcool et l'éther. Ses dissolutions bleu verdâtre sont décolorées par les ac. forts. Pour le transformer en triphénylméthane, par ébullition avec l'alcool, il faut prendre des précautions spéciales (144).

Dérivés de substitution de la rosaniline C^{19} .

Dérivés chlorés : B_2 3 CHLORÉ, B_3 3 CHLORÉ (*diortho*). — On l'obtient en oxydant, par AsO^4H^3 , un mélange d'*o*.-chloraniline et de *p*.-toluidine. La nuance qu'il donne sur soie est plus bleuâtre que celle de la fuchsine, ses éthers sont moins stables et sont décomposés partiellement par l'eau bouillante.

Dans les mêmes conditions, la *m*. et la *p*.-chloraniline donnent des jaunes analogues à la phosphine.

Dérivés hydroxylés : B_2 5 MÉTHOXYLÉ, B_3 5 MÉTHOXYLÉ (*rosanidine*) :

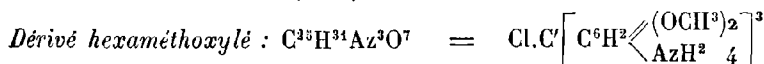
On condense (255) 1 mol. aldéhyde benzoïque *p*.-nitrée et 2 mol. *o*.-anisidine en présence de $ZnCl^2$. On reprend par l'ac. acétique étendu et bouillant, ajoute H^2O et filtre. On élimine l'excès d'anisidine et d'aldéhyde par la vapeur d'eau et précipite par AzH^3 . La leucobase nitrée cristallise dans le benzène en aiguilles jaunes d'or (p. f. 107-108° C.), retenant C^6H^6 . Par réduction, on a la leucanisidine qui cristallise dans l'alcool en lamelles (p. f. 182-183° C.), presque insolubles dans l'eau. Le chlorhydrate est soluble dans l'ac. chlorhydrique concentré, contrairement à ceux de leucaniline. Chauffé

à 130° C., il se transforme en chlorhydrine de rosanisidine, soluble dans l'eau en violet rouge avec fluorescence bleue assez intense (255).

En oxydant par le chloranile en solution alcoolique la base nitrée, on a une matière colorante vert jaunâtre, qui, réduite avec précaution par Zn et HCl, donne la rosanisidine.

Cette dernière peut encore se préparer directement en oxydant par l'ac. arsénique 1 mol. *p.*-toluidine et 2 mol. *o.*-anisidine.

B₂ 6 MÉTHOXYLÉ, B₃ 6 MÉTHOXYLÉ. — La *m.*-anisidine se condense avec l'aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée, pour donner une leucobase nitrée fondant à 189° C. et dont le produit de réduction se colore à l'air en violet bleu intense (291).

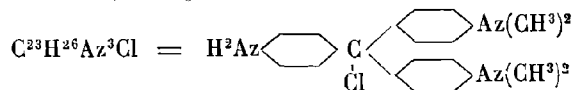


L'ac. eupitonique, chauffé à 160-170° C., avec une solution aqueuse de AzH³ se transforme en rosaniline C¹⁹ hexaméthoxylée. Ses éthers sont bleus, ils teignent mal la laine ordinaire, mais montent en bleu sur la laine soufrée et sur le coton mordancé au tannin.

Dérivés sulfoniques. — Ils s'obtiennent soit en sulfonant directement la rosaniline C¹⁹, soit en sulfonant son leucodérivé (P. A. H. 4809, refusée), puis oxydant ensuite. D'après un autre brevet (D. R. P. 15120), on aurait des rosaniline C¹⁹ sulfoniques en chauffant, à 170-200° C., 1 mol. chlorure de *p.*-nitrobenzyle avec 2 mol. d'aniline *p.*-sulfonique. Ces dérivés n'ont pas été décrits.

Dérivés méthylés de la Rosaniline C¹⁹.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINÉ, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (chlorhydrine) :



Le leucodérivé s'obtient en réduisant le dérivé nitré correspondant (p. 961) (286), on précipite par AzH³, et dissout dans le benzène, auquel on ajoute de l'éther de pétrole. Il se dépose des résines, puis des cristaux que l'on fait recristalliser dans l'alcool. Ils fondent à 151-152° C.; le dérivé acétylé fond à 108° C. (259).

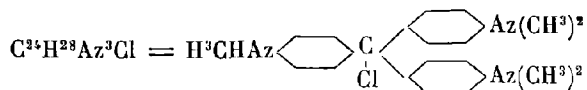
En chauffant au bain-marie 2 p. hydrol de Michler, 1 p. 2HCl (*d*=1,18), 1 p. C⁶H⁵.AzH³.HCl et 10 p. d'eau, on a un leucodérivé

que Nathansohn et Muller (306) regardent comme un dérivé *o.*-aminé. Mais le fait qu'il s'oxyde normalement en donnant une couleur violet rouge, ne concorde pas avec cette façon de voir; car la présence de AzH^2 en *ortho* par rapport au C. central, conduirait plutôt à des dérivés de l'acridine. Il est donc probable que c'est un dérivé *para* (D. R. P. 27032).

Par oxydation de la leucobase on a un violet à nuance rouge, qui a été ainsi obtenu en chauffant avec AzH^2 le corps :

$HO\langle \text{hexagon} \rangle ClC = [\langle \text{hexagon} \rangle Az(CH^3)^2]^2$ (D. R. P. 31321). En acétylant ce violet, on le transforme en vert, que l'on obtient aussi en oxydant la leucobase acétylée (259, 266). Par saponification, ce vert se transforme en violet.

TRIPHÉNYLMÉTANOL : B_1 4 AMINOMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



Violet de Paris [*P.*], **violet méthyl B.** [*A.*] [*B.*] [*By.*] [*C.*] [*M.*], **violet direct**, **violet de méthylaniline**, etc. — Le violet de Paris est un mélange de penta et d'hexaméthylrosaniline, et d'une petite quantité de dérivé tétraméthylé. Le violet de Paris fut obtenu, en 1859, par Lauth (39, 82), en oxydant la diméthylaniline qu'il venait de découvrir. Ce n'est qu'en 1866, quand Bardy eut réussi à préparer industriellement cette amine, que la maison Poirrier et Chappat breveta la préparation d'un violet par l'oxydation de ce corps à l'aide de divers agents, comme les chlorures d'étain ou de mercure, le chlorure d'iode, le chlorate de potasse (B. F. 71970). Les rendements étaient très faibles, il fallut l'élégant procédé de Lauth (B. F. 73925) au chlorure de cuivre pour les améliorer et les amener à ce qu'ils sont aujourd'hui, presque théoriques, malgré l'inconnu qui existe encore dans ce procédé. Toutes les autres méthodes d'oxydation proposées depuis n'ont pu remplacer celle de Lauth. Et cependant la diméthylaniline se transforme en violet avec la plus grande facilité, son chlorhydrate chauffé à sec donne du violet (Lauth), ainsi que son dérivé monoiodé (p. f. 79° C.), à 100° C (B. 10 760), etc.

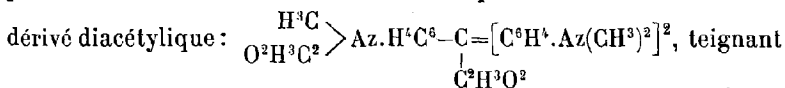
Le tableau suivant donne un résumé chronologique des procédés d'oxydation de la diméthylaniline :

Bichromate de potasse, Chlorure de chaux, Nitrate de mercure, Ac. arsénique,	} Lauth (82), (1861).	Azotate cuivrique, NaCl et sable,	} Lauth (1867); Hofmann (1873, 178).
Iode, Chlorure d'iode, Biodure de mercure, Bichlorure de mercure, Chlorate de potasse, Bichlorure d'étain,		} Poirrier et Chappat (B. F. 71970, 16 juin 1866).	
Azotate cuivrique et sable, Acétate mercurique, HCl à 130° C.,	} Lauth (B. F. 73925, 1 ^{er} déc. 1866).		Cl électrolytique,
		Brome,	Azotate cuivrique, NaCl, phénol et sable,

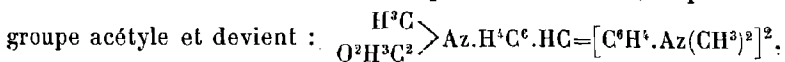
Le mécanisme de la réaction qui donne naissance au violet de Paris a été expliqué par Fischer & Körner (266) et confirmé par Noelting (101; voir p. 930).

L'oxydation de la diméthylaniline par le chloranile donne aussi le violet de Paris (228, D. R. P. 8251, 11811); Wichelhaus avait cru un instant que c'était un violet différent de ce dernier. (Voir aussi pour la formation du violet par le chloranile 251, 259, 262, 267, 268.)

Pour isoler la pentaméthylrosaniline, on acétyle, au bain-marie, le violet de Paris — naturellement non benzylé, — par un excès d'ac. acétique et d'acétate de sodium. Au bout de quelques heures, on dissout le tout dans l'eau et précipite par NaCl et ZnCl². Le précipité, redissous dans l'eau, est soumis à la précipitation fractionnée par NaCl. Il se sépare d'abord du violet, puis on précipite la liqueur verte par un alcali et fait cristalliser le corps dans l'alcool. C'est un



les fibres en un vert plus jaune que le vert brillant, mais très instable; il fond à 223-225° C. Traité par Zn et C²H³O², il perd un



corps cristallisant dans l'alcool absolu, en cristaux fusibles à 142-143° C. et dans l'alcool étendu, en cristaux fondant à 128° C. Le dernier groupe acétyle, enlevé par HCl concentré et bouillant, laisse le leucodérivé du violet pentaméthylé, cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 115-116° C. Par oxydation, on a un violet plus bleu que le violet tétraméthylé et moins bleu que le violet hexamé-

thylé (266); chauffé 200 h. avec HCl, il se scinde en triméthylbenzophénone et diméthylaniline (282).

Le violet pentaméthylé, traité par le chlorure de benzyle, donne un violet plus bleu, connu sous le nom de *violet 350 N*. — Il ne fixe qu'un groupe acétyle; sous l'action du chlorure, de l'iodure ou du nitrate de méthyle, il fournit des couleurs vertes (vert méthyle, vert à l'iode). Avec un excès de CH_3I , à 100°C ., on obtient un iodométhylate incolore fusible à 183°C . : $\text{HC}[\text{C}^6\text{H}_4.\text{Az}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$, et qui, chauffé, perd CH_3I et donne l'hexaméthyl-*p*-leucaniline fusible à 173°C . (266).

Le violet de Paris teint la laine, la soie, le jute, le lin et le coton mordancé au tannin. Il est, en outre, employé pour la teinture des plumes, des fleurs artificielles, des peaux, la fabrication des encres, des crayons, etc. Son emploi est considérable. On l'a préconisé, sous le nom de *pyoktanine*, pour certaines maladies où il agirait comme antiseptique ? (*M.* 4, 344).

Dérivés du violet de Paris. — Produits d'additions.

Vert méthyle [*P.*] [*By.*], **vert étincelle** [*Mo.*], **vert double** [*K.*], **vert de Paris**, **vert solide**, **vert de méthylaniline**, **vert lumière**, **vert en poudre**, etc. — En 1868, la maison Poirrier prépara ce vert par l'action de l'iodure de méthyle sur le violet de Paris. L'iode étant devenu d'un prix trop élevé, Lauth et Baubigny (26) le remplacèrent avantageusement par le nitrate de méthyle, déjà employé par Levinstein (B. F. 64355) pour transformer la rosaniline en violet.

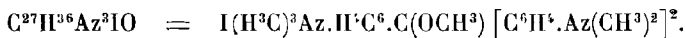
On chauffait, 10-12 h., à $70-80^\circ\text{C}$., en remuant, 2 p. violet de Paris, 3 p. alcool méthylique, 1 p. nitrate de méthyle et la quantité suffisante de chaux pour saturer l'acide du violet. La masse, versée dans l'eau et neutralisée par HCl, renferme un mélange de vert, de violet et de produits incolores. On précipite le violet, en grande partie, en ajoutant du sel marin à la solution; on filtre et sépare le peu de violet que renferme encore le liquide, par une addition ménagée de ZnCl_2 . On a aussi employé l'alcool amylique qui enlève le vert à l'eau, tandis que le violet reste dissout.

La fabrication du vert par ce procédé avait pris une grande extension; on produisait journellement, à l'usine Poirrier, une centaine de kilog. de nitrate de méthyle, quand un terrible acci-

dent, causé par l'imprudence d'un ouvrier, vint l'arrêter net (Wurtz, *Prog. de l'Ind. des mat. color.*, p. 101). On remplaça le nitrate, si dangereux à manier, par le chlorure de méthyle dont Monnet et Reverdin ont, les premiers, indiqué l'emploi (Pli cacheté du 26 nov. 1874). On opère sur la base du violet soit avec l'alcool méthylique et HCl, soit avec CH^3Cl , sous pression ou sans pression.

On chauffe, à 40° C., la solution de violet dans l'alcool et on y fait passer un courant de CH^3Cl , en neutralisant peu à peu par NaOH. On distille l'alcool et on sépare le violet du vert, comme précédemment.

Rosenstiehl (*C. R.* 1895, 120, 264; *Bl.* 1895, 43, 546) a préparé le corps pur : $\text{I}(\text{CH}^3)^3\text{Az}.\text{H}^1\text{C}^6.\text{Cl}[\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2$ de la façon suivante. Il traite à froid, en solution aqueuse, le corps $\text{H}^3\text{CO}.\text{C}[\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^3$ par CH^3I . Après plusieurs jours, quand une goutte du mélange ne donne plus de violet, mais du vert pur par l'ac. acétique étendu, on sépare l'excès de CH^3I par distillation et on filtre. La solution aqueuse renferme le tri-iodométhylate, et le mono-iodo, resté sur le filtre, est mis à cristalliser dans l'alcool méthylique. C'est un corps blanc répondant à la formule :

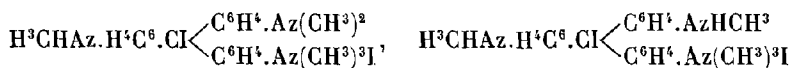


Chauffé légèrement avec l'ac. acétique étendu il se dissout en vert, et si l'on ajoute quelques gouttes de KI il se forme des cristaux renfermant : $\text{I}(\text{CH}^3)^3\text{Az}.\text{H}^1\text{C}^6.\text{Cl}[\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Ce corps diffère notablement du vert méthyle, il est plus instable il se décompose au-dessous de 100° C. et est plus fugace à la lumière. Aussi Rosenstiehl (*Bl.* 43, 546) et nous-même admettons que le vert méthyle se forme aux dépens des produits tétra et pentaméthylés qui se trouvent dans le violet de Paris.

L'hexaméthylrosaniline produit surtout un dérivé incolore qui se forme toujours, en quantités considérables, dans la préparation du vert méthyle et considéré à tort, par Hofmann et Girard, comme un iodométhylate de leucaniline. C'est, en effet, de l'iodométhylate d'hexaméthyltriaminométhanolméthylé $[\text{I}(\text{H}^3\text{C})^3\text{Az}.\text{H}^1\text{C}^6]^3 = \text{OCH}^3$, qui, saponifié par ébullition avec une solution alcoolique de soude, donne une base incolore insoluble dans l'eau et que les acides transforment en violet hexaméthylé (Poirrier, Bourgeois et Ro-

senstiehl, *B. R.* 1891, 67; Rosenstiehl, *Bl.* 1895, 546). Le vert méthyle serait donc un mélange des deux corps :



Il eut une grande vogue à son apparition; il détrôna le vert Cherpín, mais à son tour il fut remplacé par le vert malachite. Il teint la laine mordancée au soufre (Lauth) et la soie, en nuances peu solides à la lumière, et devenant violettes à une température de 100° C. par suite du départ de CH³I ou de CH³Cl.

Vert méthyle [*By.*], **vert éthyle**. — Il se forme par l'action du bromure ou du chlorure d'éthyle sur le violet de méthyle. C'est évidemment un mélange ayant les mêmes propriétés et aussi dépourvu d'emploi que le précédent.

Produits de substitution.

Dérivé carboxylé: *B*₁ **3** CARBOXYLÉ, *B*₂ **3** CARBOXYLÉ, *B*₃ **3** CARBOXYLÉ. — On chauffe à 100-110° C. 1 p. diméthylaniline *o.*-carboxylique avec 1,5-2 p. chloranile; la masse se boursoufle, on l'épuise par le benzène, puis on dissout dans CO³Na² et précipite par SO⁴H². Le précipité est repris par l'alcool; on filtre et évapore. Le résidu, dissous dans un alcali, est précipité par NaCl; on épuise par CO³Na² et précipite par SO⁴H², sèche et lave à l'éther bouillant. On a ainsi 60 % du poids de l'ac. employé en colorant pur.

La couleur est insoluble dans l'eau et soluble en violet dans l'alcool et dans CO³Na² d'où les ac. la précipitent. La solution sulfurique est jaune d'œuf. D'après son analyse, ce serait un mélange de tétra et de pentaméthyle rosaniline tricarboxylée. Elle teint en violet rouge la laine et le coton mordancé au tannin; elle teint aussi modérément les mordants métalliques. La solution alcoolique ne teint la soie qu'en présence d'ac. acétique (Lauth, 78).

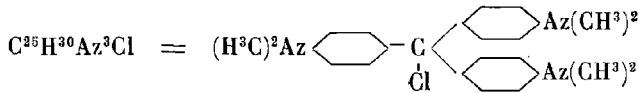
La diméthylaniline *m.*-carboxylée, dans les mêmes conditions, ne fournit pas de couleurs, et avec la diméthylaniline *p.*-carboxylée il y a départ de CO² (78).

Dérivés hydroxylés: *B*₁ **5** MÉTHOXYLÉ, *B*₂ **5** MÉTHOXYLÉ, *B*₃ **5** MÉTHOXYLÉ? — Grimaux (73), en chauffant, à 175° C., avec AsO⁴H³ ou C⁶H⁴.SO³Cl, l'*o.*-anisidine diméthylée, a eu une couleur bleue qui a

probablement la formule ci-dessus. Elle se forme aussi en chauffant seul, à 175-180° C. le chlorhydrate de la base. Ce bleu est, comme le violet de Paris, un mélange de dérivés méthylés. Il teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin.

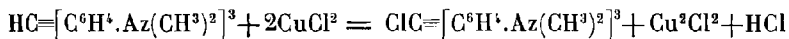
L'oxychlorure de carbone, dans les conditions où il donne, avec la diméthylaniline, le violet hexaméthylé, n'agit pas sur l'o.-anisidine diméthylée. Celle-ci ne s'oxyde pas non plus par le procédé Lauth au chlorure cuivrique.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (chlorhydrine) :

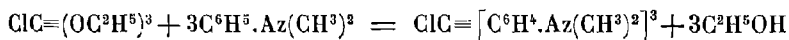


Violet cristallisé [B.] [I.]. [P.]. — Le violet cristallisé se forme, mélangé à d'autres dérivés moins méthylés, dans l'oxydation de la diméthylaniline par CuCl^2 (procédé Lauth), le chloranile (282), ou quelques autres oxydants. Wichelhaus en a retiré jusqu'à 27 % du violet de Paris (262, 267).

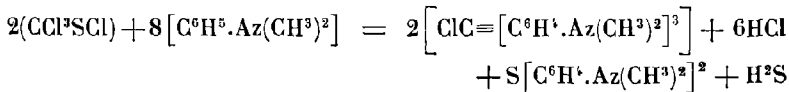
On l'obtient à l'état de pureté : 1° Par l'oxydation de sa leucobase :



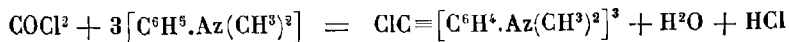
2° Par l'action du chloroformiate de méthyle sur la diméthylaniline, en présence de ZnCl^2 , ou, mieux, de AlCl^3 (276 ; D. R. P. 28318, 29960, 29962) :



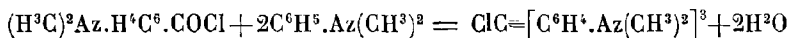
3° Par l'action de CCl^3SCl sur 3 mol. diméthylaniline, en présence de AlCl^3 . Il se forme, en même temps, de la thiodiméthylaniline fusible à 123° C., et un violet dont la base fond à 82° C. (284 ; D. R. P. 32829) :



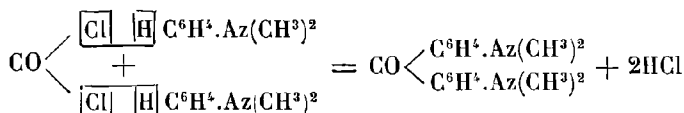
4° Par l'action de l'oxychlorure de carbone COCl^2 sur la diméthylaniline, en présence d'un agent de condensation : AlCl^3 , PhCl^3 ou PhOCl^3 (D. R. P. 26012, 29943) :



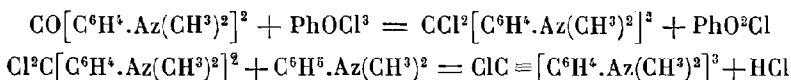
En fait, la réaction se passe en deux phases. Dans la première, il y a formation du chlorure d'acide : $(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az}.\text{H}^4\text{C}^6.\text{COCl}$, qui, en présence de l'agent de condensation, réagit sur deux autres molécules de diméthylaniline :



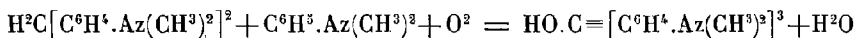
En opérant dans les conditions indiquées par Michler (183), on peut isoler la cétone qui prend naissance, selon l'équation :



Cette cétone se transforme, par les agents chlorurants, comme PhOCl^3 , en dérivé dichloré, qui s'unit à une troisième mol. d'amine avec élimination de HCl :



5° Par oxydation du tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, en présence de diméthylaniline :



6° Par l'action de CCl^4 sur la diméthylaniline en présence de AlCl^3 (D. R. P. 66511) :



Le violet cristallisé est constitué par la chlorhydrine, qui cristallise, par refroidissement de ses solutions aqueuses, en cristaux du système hexagonal (276). Ses solutions sont d'un beau violet et douées d'une grande puissance tinctoriale. La soude en précipite la base qui fond à 190°C . Si l'on opère en solution alcoolique, il se sépare un précipité incolore cristallin constitué par l'éther du carbinol, et qui diffère selon l'alcool employé. Ces éthers sont très instables, ils se saponifient à froid; ils fixent facilement $3\text{CH}^3\text{I}$, pour donner des iodures $\text{RO}.\text{C} \equiv [\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2\text{I}]^3$ solubles dans l'eau, perdant CH^3I au-dessous de 100°C ., ou par la soude alcoolique, et se transformant, par AgOH , en bases énergiques (Rosenstiehl, *C. R.* 1895, 420, 182; *Bl.* 1895, 546).

Soumis, 200 h., à une ébullition prolongée avec HCl, le violet hexaméthylé éprouve une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance, et se scinde en diméthylaniline et tétraméthyldiaminodiphénylméthanone (282).

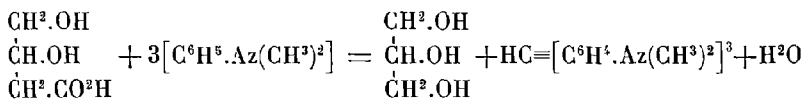
Le violet hexaméthylé teint en nuances un peu plus bleues que le violet de Paris et a les mêmes emplois.

Leucodérivé. — Il fond à 173° C. (276), son chloroplatinate : $[C^{10}H^{12}(CH^3)_6Az^2Cl]^2 [PtCl^4]^3$ est rouge brique. Ce leuco s'obtient par les procédés suivants :

1° Par réduction du violet cristallisé ;

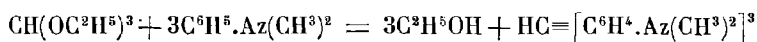
2° En condensant, à 140-150° C., le sulfate de diméthylaniline avec les formines des alcools polyatomiques, en présence de SO^4H^2 (D. R. P. 61815).

Si on opère avec la monoforimine de la glycérine, l'équation doit être :

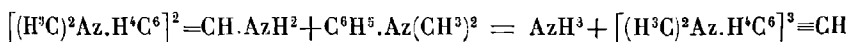


En chauffant, à 100-120° C., pendant 15 jours, 1 mol. de glycol, 2 mol. de diméthylaniline, en présence de 100 gr. $ZnCl^2$, il se forme de l'hexaméthylparaleucaniline et du diméthylaminophénylméthane (243).

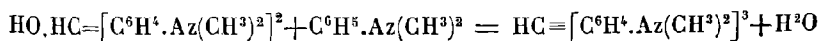
3° Par l'action du formiate de méthyle sur la diméthylaniline en présence de $ZnCl^2$. On chauffe au bain-marie, pendant quelques heures, 1 p. éther orthoformique et 3 à 4 p. diméthylaniline ; on ajoute, peu à peu, 2 p. $ZnCl^2$. L'excès de base, enlevé par la vapeur d'eau, on dissout le résidu dans HCl, filtre et précipite par AzH^3 ; la base se sépare cristallisée. Une purification dans l'alcool la donne en belles lamelles argentines fusibles à 172-173° C. (268) :



4° En condensant, à 70-90° C., en solution aqueuse, 1 mol. diméthylaniline avec 1 mol. leucauramine (D. R. P. 64270) :



5° Par condensation du tétraméthyldiaminodiphénylméthanol (benzhydrol) avec la diméthylaniline :



L'hydrol se prépare par union de 2 mol. de diméthylaniline, à l'aide de l'aldéhyde formique, et oxydation, ou par réduction ménagée de la cétone correspondante.

L'hexaméthyltriaminotriphénylméthane, à froid, avec un excès d'iode de méthyle, donne un triiodométhylate :

$C^{28}H^{60}Az^3I^3 = HC \equiv [C^6H^4.Az(CH^3)^3I]^3$, fines aiguilles incolores perdant très facilement CH^3I et fondant à $183^\circ C.$ en se décomposant (*B.* 11, 2344; *Bl.* 13, 1895, 546).

Produits d'addition.

Iodométhylates d'hexaméthylrosaniline C¹⁹. — Le mono-iodométhylate a été obtenu à l'état de pureté par Rosenstiehl (*C. R.* 1895, 120, 264), en traitant l'éther du carbinol par CH^3I et saponifiant par KI . D'une façon générale, on obtient ce corps en traitant par la soude en solution aqueuse ou alcoolique, puis par KI , les corps des formules générales : $HO.C \equiv [C^6H^4.Az(CH^3)^3I]^3$ ou $RO.C \equiv [C^6H^4.Az(CH^3)^3I]^3$

Il y a d'abord départ de $2CH^3I$, puis remplacement de OH ou de OR par I . Avec le corps, $HC \equiv [C^6H^4.Az(CH^3)^3I]^3$, il faut oxyder au préalable. La couleur verte qui prend naissance a pour formule :



elle diffère, comme nous l'avons dit, du vert méthyle commercial.

Le dernier terme de l'action de CH^3I sur la rosaniline C^{19} ou ses éthers est le triiodométhylate incolore : $HO.C \equiv [C^6H^4.Az(CH^3)^3I]^3$, il n'échange plus OH contre I ou Cl (Rosenstiehl, *Bl.* 1895, 546).

Produits de substitution.

Dérivés carboxylés : B, 3 CARBOXYLÉ. — On chauffe, 1/2 h. au bain-marie, 1 mol. benzhydrol, 1 mol. diméthylaniline-*o*-carboxylée avec de l'eau (10 fois le poids de l'hydrol) et HCl (1 fois le poids de l'hydrol). On dissout dans un peu d'eau et précipite par AzH^3 . On reprend par $C^2H^4O^2$ et oxyde par PbO^2 . Le violet formé est purifié. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il teint la laine et la soie, ainsi que le coton mordancé au tannin, en violet moins bleu que le violet hexaméthylé. Il teint faiblement les mordants métalliques (Lauth, 78).

La diméthylaniline-*m*-carboxylée a donné par condensation avec

l'hydrol des résultats incertains, mais avec l'ac. *p.*-carboxylé, il y a départ de CO² et formation de violet hexaméthylé (78).

Dérivés hydroxylés : *B*₁ 6 MÉTHOXYLÉ, *B*₂ 6 MÉTHOXYLÉ, *B*₃ 6 MÉTHOXYLÉ? — Un bleu auquel, par analogie, on peut attribuer cette formule, a été obtenu par Grimaux en faisant agir COCl², en présence de AlCl³, sur la diméthylaniline-*m.*-méthoxylée (*m.*-anisidine diméthylée). Cette base ne s'oxyde pas par le chlorure cuivrique à froid; avec (H³C)²Az(1)C⁶H⁴(4)COCl elle donne une couleur bleue; avec C⁶H⁵.SO³Cl, il se forme aussi un bleu bientôt détruit par la violence de la réaction.

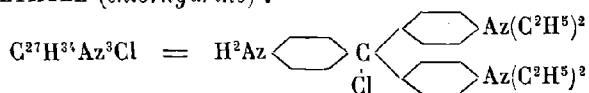
Le bleu formé avec COCl² donne des nuances bleu pur sur la laine, la soie et le coton mordancé au tannin (73). Chauffé, à 100° C., avec SO³H², il se transforme en rouge fluorescent sans éclat.

Dérivés sulfoniques. — Ils s'obtiennent difficilement, et il est préférable de sulfoner les violets qui renferment du benzyle. Néanmoins, on les a préparés en chauffant, à 100-120° C., 10 p. violet méthylé, avec 40 p. SO³H² à 20 % SO³ (D. R. P. 2096).

Des dérivés disulfoniques ont été obtenus en transformant, en hydrol, le tétraméthyl diaminodiphénylméthane disulfonique, condensant avec 1 mol. de diméthylaniline et oxydant (D. R. P. 65047).

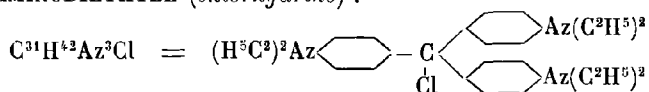
Dérivés éthylés de la rosaniline C¹⁹.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINÉ, *B*₂ 4 AMINODIÉTHYLÉ, *B*₃ 4 AMINODIÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



Par réduction du leucodérivé nitré correspondant (p. 961), on a une nouvelle leucobase fondant à 118° C., et qui oxydée donne ce violet dont le dérivé acétylé est vert (285).

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINODIÉTHYLÉ, *B*₂ 4 AMINODIÉTHYLÉ, *B*₃ 4 AMINODIÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



Violet hexa-éthylé [*P.*], violet à l'éthyle [*B.*] [*I.*]. — Ce violet ne peut se former par oxydation directe de la diéthylaniline, puisqu'il ne se produit pas, dans cette action, de corps capable de

fournir un carbone central; mais si l'on introduit, au préalable, un de ces corps, comme CH^2O , on obtient le violet. C'est ainsi qu'un mélange de diéthylniline et d'aldéhyde formique, oxydé par le procédé Lauth (chlorure cuivrique), donne d'excellents rendements en violet hexaéthylé. L'aldéhyde formique commence par former un dérivé tétraéthyl diaminé du diphénylméthane, qui s'oxyde en hydrol, puis se condense avec l'excès de diéthylniline. En effet, si l'on prépare ce corps à l'avance, et qu'on l'oxyde avec de la diéthylniline, on a le violet, avec de bons rendements (101).

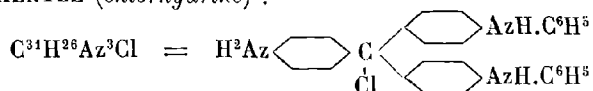
Ces procédés ne paraissent pas être employés dans la pratique, qui utilise plutôt les synthèses à l'oxychlorure de carbone.

Dans ce genre de réactions, tous les procédés que nous avons indiqués pour le violet hexaméthylé sont applicables, il suffit de remplacer la diméthylniline par la diéthylniline (Voir D. R. P. 26016, 27032, 27789, 29943, 29962, 61815, 64270, 66511).

Les propriétés chimiques et tinctoriales du violet hexa-éthylé sont les mêmes que celles du violet hexaméthylé; les nuances qu'il donne sont plus bleues.

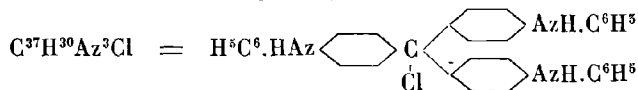
Dérivés phénylés de la rosaniline C¹⁹.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINÉ, B₂ 4 AMINOPHÉNYLÉ, B₃ 4 AMINOPHÉNYLÉ (chlorhydrine) :



Meldola (127) l'a obtenu en oxydant, par la quantité théorique de AsO^3H^3 , un mélange d'une mol. de *p*-toluidine et de 2 mol. de diphénylamine, en solution dans l'ac. acétique. Le produit a été sulfoné.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINOPHÉNYLÉ, B₂ 4 AMINOPHÉNYLÉ, B₃ 4 AMINOPHÉNYLÉ (chlorhydrine) :



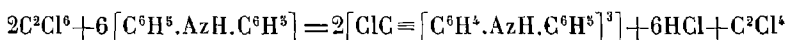
Ce bleu se forme dans différentes réactions et porte plusieurs noms, mais il semble, malgré les avis divers, que tous ces produits sont, ou tout au moins renferment de la rosaniline C¹⁹ triphénylée.

Azuline. — C'est le plus ancien bleu, il fut breveté (B. F. 54911) par Guinon, Marnas et Bonnet, teinturiers à Lyon, mais sa découverte

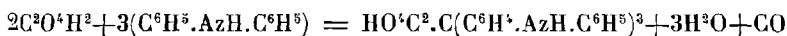
a été revendiquée par Richoud, chimiste chez ces industriels (*M. S.* 1862, 463). On le préparait en chauffant, à 180° C., 5 k. d'ac. rosolique avec 6-8 p. d'aniline. Le produit formé était très complexe, parce que l'ac. rosolique et l'aniline employés n'étaient pas des corps uniques, et qu'à côté du dérivé triphénylique il se forme des produits encore phénoliques provenant du remplacement incomplet des OH par le groupe AzH.C⁶H⁵. En effet, la couleur, insoluble dans l'eau, soluble en bleu dans l'alcool et dans l'éther, colorait en violet rouge les alcalis caustiques. Aussi n'est-il pas étonnant que l'on ait cru longtemps à une différence entre le bleu de Lyon et l'azuline, mais, d'après Dale & Schorlemmer, celle-ci serait bien une rosaniline triphénylée.

L'azuline, rendue soluble par sulfonation, eut un grand succès à son apparition; depuis, elle a été complètement abandonnée.

Bleu de diphénylamine à l'alcool, bleu direct, bleu de Bavière à l'alcool [A.]. — Girard et de Laire (*B. F.* 70876), après avoir préparé industriellement la diphénylamine (aniline sur son chlorhydrate, à 200-300° C.), la transformèrent en bleu en la chauffant avec le bichlorure de carbone :



Ils remplacèrent bientôt C²Cl⁶ par l'ac. oxalique. La formation du bleu s'opère à 130° C.; on a essayé de l'expliquer de bien des manières sans qu'aucune soit satisfaisante et s'appuie sur des faits bien observés. L'équation brute peut s'écrire :



La façon la plus simple d'expliquer cette réaction consiste à supposer que l'ac. formique qui prend naissance opère la condensation; mais on devrait avoir un leucodérivé au lieu de la couleur que l'on obtient. Peut-être se forme-t-il dans la réaction de l'aldéhyde formique et de l'oxygène?

Meldola (126), en fondant la diphénylamine avec le phénol tribromé ou l' α -naphtol dibromé (p. f. 111° C.), a obtenu un bleu qu'il considère comme identique au bleu de diphénylamine.

L'oxydation de la diphénylamine par CuCl² donne un bleu que certains auteurs considèrent comme le bleu de diphénylamine, mais on ne se rend pas bien compte de cette identité. Longtemps on a cru que

le bleu de diphénylamine était différent du bleu de triphényl-rosaniline, mais Hausdörfer (*B.* 23, 1961) a montré qu'ils avaient la même composition. Toutefois, d'après les praticiens, les cuites de bleu de diphénylamine sont tout à fait différentes des cuites de bleu d'aniline, et les bleus de diphénylamine sont toujours plus verts que les bleus d'aniline même préparés en présence d'ac. benzoïque.

Le bleu de diphénylamine s'obtient en chauffant, à 110° C., 25 p. de diphénylamine, ajoutant peu à peu, en 1 h., 50 p. C²O²H², et portant la température à 125° C., puis à 130° C., pendant 8 à 9 h. On remue pendant tout ce temps; il se dégage des volumes égaux de CO² et de CO et, en même temps, de la vapeur d'eau, des ac. oxalique et formique et de la diphénylamine que l'on condense dans un réfrigérant. L'opération terminée, on introduit, dans la chaudière, 60 litres d'eau bouillante, agite et verse le tout dans 100 lit. d'eau bouillante. Après 10 minutes d'agitation, on enlève cette eau, d'où on régénérera l'ac. oxalique qu'elle renferme; on lave encore une ou deux fois à l'eau, puis on dissout dans l'alcool, ajoute NaOH jusqu'à coloration rouge persistante, filtre et précipite le bleu par HCl.

La perte en ac. oxalique est assez considérable, car il s'en décompose beaucoup plus qu'il ne serait nécessaire pour la réaction. Cette décomposition croît avec la température et on ne peut l'éviter, car à 100° C., il ne se forme que des traces de bleu et l'ac. oxalique se volatilise. Il faut, en moyenne, pour produire 1 k. de bleu, 1 k. 9 de diphénylamine et 9 k. 5 d'ac. oxalique.

Le bleu de diphénylamine était intéressant, à cause de la pureté et du ton verdâtre de sa nuance, mais son prix élevé a beaucoup diminué sa consommation, et l'on fabrique surtout les bleus obtenus par l'action de l'aniline sur la rosaniline. Néanmoins on trouve dans le commerce, sous le nom de **bleu éthyle**, un bleu pour soie préparé par la maison Gerber & C^o, de Bâle, à l'aide de l'ac. oxalique et de la diphénylamine.

Le bleu de diphénylamine est une poudre brune, à odeur de diphénylamine, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en bleu, et dans SO²H² en brun jaune. Par dilution, cette dernière solution précipite en bleu. Le bleu de diphénylamine s'emploie en teinture à l'état d'ac. sulfonique.

Le bleu de diphénylamine s'obtient encore : 1° en condensant, à 100° C., 5 p. aldéhyde-*p.*-nitrobenzoïque avec 12 p. diphénylamine

et 12 p. $ZnCl^2$, réduisant la leucobase, puis la phénylant et, enfin, l'oxydant (D. R. P. 16707).

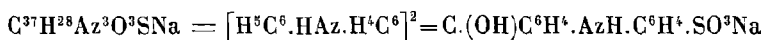
2° En chauffant, 3 h., à 170° C., 10 p. diphényldiaminodiphénylméthane (méthanal sur diphénylamine, D. R. P. 58072), 20 p. diphénylamine, 5 p. de son chlorhydrate, 5 p. *o*-nitrotoluène et 5 p. $FeCl^3$. On extrait à l'alcool bouillant. Par refroidissement de la liqueur filtrée, le chlorhydrate de la couleur cristallise (D. R. P. 67013).

3° Heumann chauffe 6 h. au bain-marie la diphénylamine avec $AlCl^3$ et CCl^4 (D. R. P. 66511).

Triphénylrosaniline-sulfoniques. — On les prépare de plusieurs façons : 1° par l'action de l'ac. sulfurique sur le bleu de diphénylamine; 2° en chauffant la diphénylamine sulfonique avec l'ac. oxalique; 3° en condensant la diphénylamine sulfonique avec le méthanal, et oxydant. Le premier procédé est le plus ancien et le plus employé.

Bleu d'aniline. — C'est une triphénylrosaniline obtenue en traitant, en présence d'ac. benzoïque, la rosaniline C^{19} par l'aniline pure.

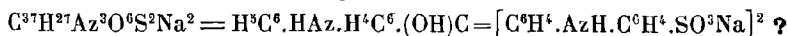
B_1 SULFONATE DE SODIUM :



Bleu alcalin D. [A.]. — On dissout peu à peu 10 k. chlorhydrate du bleu à l'alcool dans 45 k. SO^4H^2 , à 66° B.; la température monte à 40-45° C.; on la porte, en 1 h. 1/2, à 70-75° C., et on la maintient jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve en vert, à froid dans AzH^3 . On verse dans 4-5 p. d'eau; le bleu se précipite, et on le lave pour le dissoudre ensuite dans NaOH.

Le sel de soude formé est une poudre bleu foncé insoluble dans l'eau froide, soluble en bleu dans l'eau chaude. Cette solution précipite en bleu par HCl et devient violet gris par NaOH. Ce bleu est spécial à la teinture de la laine.

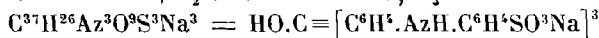
B_1 SULFONATE DE SODIUM, B_2 SULFONATE DE SODIUM :



Bleu de Bavière D S F. [A.]. — On opère comme pour le précédent, jusqu'à ce qu'une tâte, incomplètement soluble à froid dans AzH^3 , soit soluble à chaud dans AzH^3 à 50 %₀. Le produit est formé par un mélange d'acides di- et trisulfoniques. C'est une poudre bleu

indigo peu soluble en bleu dans l'eau. Il sert à la teinture de la soie.

B_1 SULFONATE DE Na, B_2 SULFONATE DE Na, B_3 SULFONATE DE Na :



Bleu de Bavière DBF. [A.]. — On introduit rapidement 20 k. bleu à l'alcool dans 110 k. SO^3H^2 à 66° B., et chauffe doucement jusqu'à 100° C. A ce moment, le produit doit se dissoudre dans l'eau froide. On laisse refroidir, verse dans l'eau et recueille le précipité que l'on traite par un lait de chaux. On transforme le sel de Ca en sel de Na soluble en bleu dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il teint la laine et la soie en bleu, mais est surtout employé à la teinture du coton.

On a préparé un autre dérivé trisulfonique en chauffant, 1/2 h., à l'ébullition, 8 p. 1 diphénylamine sulfonate de sodium sec, 10 lit. HCl, 0 p. 750 méthanal à 40 % et 175 lit. d'eau, puis en versant en une heure, dans la liqueur bouillante, 16 p. chlorure ferrique à 47 % Fe^2Cl^6 dissout dans 100 lit. d'eau.

La couleur formée, redissoute dans un alcali, est précipitée par un acide; elle donnerait des nuances plus pures et plus brillantes que celle obtenue par sulfonation de la triphénylrosaniline (D. R. P. 76072). Dans cette réaction, il se forme un dérivé du diphénylméthane, qui, sous l'influence de l'oxydant, s'unit à une 3^e mol. d'amine sulfonée, pour donner le triphényl-carbinol sulfoné coloré.

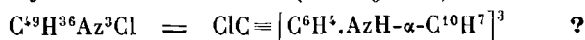
On peut aussi oxyder 2 mol. diphénylamine sulfonique et 1 mol. méthyldiphénylamine sulfonique. Dans ce cas, c'est le groupe méthyle de cette dernière qui sert de carbone central (D. R. P. 75178).

Le **bleu méthyle** [C.], **bleu méthyle MBJ pour coton** [O.], **bleu vert brillant pour coton** [By.], **bleu méthyle à l'eau** [B.], est obtenu en sulfonant le produit de la phénylation de la rosaniline C¹⁹. Il a les mêmes propriétés que le bleu de Bavière, et donne les mêmes nuances en teinture. Ce sont probablement deux corps identiques ou ne différant que par le nombre de SO^3H .

ROSANILINE HEXAPHÉNYLÉE. — Action de $COCl^2$ sur $Az(C^6H^5)^3$. Elle se dissout en bleu violet dans SO^3H^2 et bleu pur dans l'alcool (Heydrich, B. 49, 758).

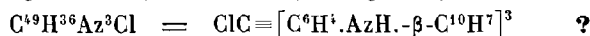
Dérivés naphtylés de la rosaniline C¹⁹.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINO- α -NAPHTYLÉ, B_2 4 AMINO- α -NAPHTYLÉ, B_3 4 AMINO- α -NAPHTYLÉ (chlorhydrine) :



Il a été obtenu par Hausdörfer (B. 23, 1981), en chauffant la phényl- α -naphthylamine avec l'ac. oxalique. Il est insoluble dans l'eau et possède des propriétés analogues au bleu de diphenylamine.

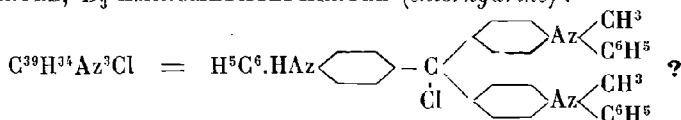
TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINO- β -NAPHTYLÉ, B_2 4 AMINO- β -NAPHTYLÉ, B_3 4 AMINO- β -NAPHTYLÉ (*chlorhydrine*) :



Meldola (127) a préparé ce corps en chauffant, 15 à 20 minutes, la rosaniline C^{19} avec la β -naphthylamine et un peu d'ac. benzoïque, à une température de quelques degrés supérieure au point de fusion de ce dernier corps. Il se dégage AzH^3 et l'on obtient une masse colorée en bleu, dont les ac. sulfoniques teignent la laine et la soie en bleu foncé, plus rougeâtre que les bleus de phénylrosaniline.

Dérivés méthylphénylés de la rosaniline C^{19} .

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINOPHÉNYLÉ, B_2 AMINOMÉTHYLPHÉNYLÉ, B_3 AMINOMÉTHYLPHÉNYLÉ (*chlorhydrine*) :

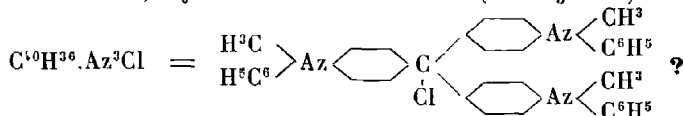


Bleu de méthyldiphénylamine. — Il a été préparé par Bardy en oxydant la méthyldiphénylamine par l'ac. arsénique, les nitrates, chlorures, bromures et iodures métalliques, l'iode et le chlorate de potasse (B. F. 88713).

Meister, Lucius & Brüning emploient le chloranile (D. R. P. 8251), et Espenschied (D. R. P. 14621) le corps CCl^2SO^2Cl .

La formation de ce bleu est analogue à la formation du violet de Paris à l'aide de la diméthylaniline. Le carbone central est formé par l'un des groupes CH^3 , et la couleur formée est un mélange de produits mono-, di- et triméthyltriphénylés.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINOMÉTHYLPHÉNYLÉ, B_2 AMINOMÉTHYLPHÉNYLÉ, B_3 AMINOMÉTHYLPHÉNYLÉ (*chlorhydrine*) :



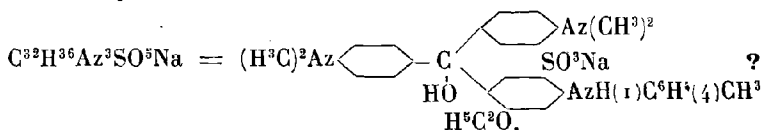
Il s'obtient : 1° en chauffant la méthyldiphénylamine avec de l'ac. oxalique; 2° en faisant agir $COCl^2$ sur la méthyldiphénylamine (D. R. P. 34463); 3° en chauffant, à 70° C., 150 p. de cette base avec

75 p. AlCl_3 , et introduisant en 2 heures, en agitant, 70 p. CCl_4 ; on chauffe 6 h. en poussant à la fin vers 90-100° C. La cuite, traitée par l'eau bouillante, est séchée, pulvérisée et débarrassée, par le benzène bouillant, de l'excès d'amine (D. R. P. 66511).

Dérivés sulfoniques. — Ils s'obtiennent par sulfonation du bleu précédent. Le **nouveau bleu de Höchst** [M.] est un produit de ce genre obtenu par sulfonation du produit formé par l'action de COCl_2 sur la méthyldiphénylamine. Il se dissout en bleu dans l'eau, et en rouge brun dans SO^+H^2 . Sur bain acide, il teint la laine en bleu.

*Dérivés méthyl-*p.*-crésylés de la rosaniline C¹⁹.*

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 3 SULFONATE DE SODIUM 4 AMINO-*p.*-CRÉSYLÉ 6 ÉTHOXYLÉ



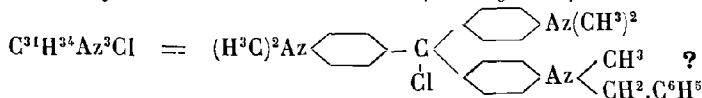
Violet à l'acide 6 BN. [B.] [I.]. — On condense, d'après les procédés indiqués dans la D. R. P. 27789, la tétraméthyl di-*p.*-aminodiphénylméthanone, avec la *m.*-éthoxy-phényl-*p.*-crésylaniline obtenue en chauffant, 24 h., en autoclave, à 115-120° C., 100 p. *m.*-hydroxyphénylcrésylamine (J. pr. 33, 209), 20 p. NaOH, 400 p. alcool méthylique et 40 p. $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$.

Pour solubiliser la couleur, on en broie finement 30 p. avec 30 p. sulfate de soude sec, et introduit doucement le mélange dans 150 p. SO^+H^2 à 24 % SO^3 , en ne dépassant pas 6° C. Quand une tâte se dissout dans l'eau alcaline, on verse sur de la glace, neutralise par NaOH et précipite avec SO^+Na^2 (D. R. P. 62539).

La couleur, soluble en bleu violet dans l'eau et dans l'alcool, teint la laine et la soie en violet bleu résistant aux alcalis, et est très employée.

Dérivés méthylbenzylés de la rosaniline C¹⁹.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 4 AMINOMÉTHYLBENZYLÉ (*chlorhydrine*) :



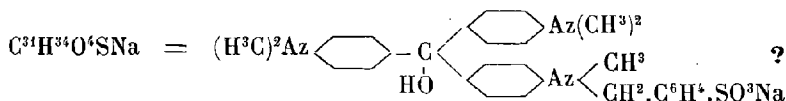
Violet 350 N. [P.], **violet 5 B. ou 6 B.** [By.], **violet méthyl extra 6 B.** [A.] [C.] [M.], **violet de Paris 6 B.**, **violet benzylé.**

— L'introduction, du groupe benzyle dans les couleurs, a acquis une grande importance par suite de la facile sulfonation de ce groupe. Elle a été appliquée pour la première fois par Lauth et Grimaux (46), qui firent réagir $C^6H^5.CH^2Cl$ sur la rosaniline et obtinrent un violet insoluble. Lauth fit subir la même réaction au violet de Paris et obtint un violet benzylé à nuance plus bleue.

En opérant à $80^\circ C.$, il n'entre en réaction qu'une seule molécule de benzyle ; à $80-100 C.$, il s'en fixe plusieurs et le violet formé devient plus bleu ; enfin, à $140^\circ C.$, un certain nombre de CH^3 sont remplacés par du benzyle, et le violet devient insoluble.

Le violet 350 N. du commerce est un mélange, puisqu'il est préparé avec le violet de Paris, qui renferme divers dérivés méthylés. Il teint la laine et la soie, ainsi que le coton mordancé au tannin, en nuances plus bleues que celles du violet non benzylé.

Dérivé sulfonique : B_3 4 AMINOMÉTHYLBENZYL SULFONATE DE SODIUM :



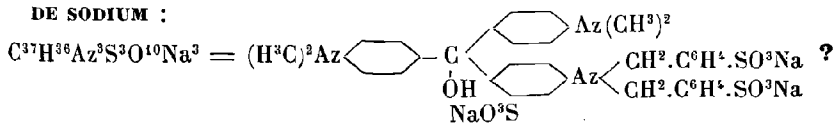
Violet acide pâte [P.], violet acide 4 BN. [B.], violet acide 6 B [By.], etc. — On réduit le violet de Paris, benzyle et sulfone la leucobase, à chaud, avec SO^4H^2 à $66^\circ B.$, ou à froid, avec un acide fumant puis réoxyde le dérivé sulfonique isolé.

Seion le nombre de groupes C^7H^7 que la leucobase renferme, elle se sulfone une ou plusieurs fois, et le violet devient de plus en plus bleu. Ces couleurs montent bien sur bain acide (D. R. P. 31509).

Le produit monobenzylé pur a été obtenu en condensant la tétraméthyl-diaminodiphénylméthanone avec la méthylbenzylaniline et sulfonant ensuite (D. R. P. 27789). On pourrait évidemment sulfoner la méthylbenzylaniline avant de la condenser.

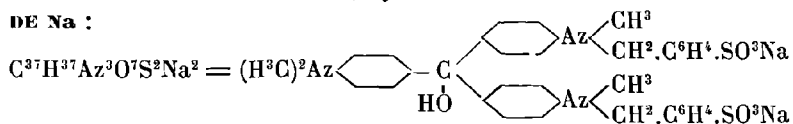
Le violet acide teint la laine, sur bain acide, en violet bleu.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 4 AMINODIBENZYLDISULFONATE DE SODIUM, 6 SULFONATE DE SODIUM :



Violet 10 B [*By.*]. — On chauffe, à l'ébullition, 30 p. $C^6H^5.CH^2Cl$, 10 p. *m*-sulfanilique, et 10 p. NaOH dans 100 p. d'eau. La réaction finie, on fait passer la vapeur d'eau et précipite, par NaOH, l'ac. sulfonique benzylé. 35 p. de cet acide sont condensés avec 27 d'hydrol dissous dans 270 p. ac. acétique à 75 %. On verse dans l'eau et précipite le leucodérivé par CO^3Na^2 . On le sulfone à froid avec 5 fois son poids de SO^4H^2 à 27 % SO^3 , puis on oxyde (D. P. R. 68654, 69777). Le violet 10 B teint la laine en nuances solides aux alcalis.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 **4 AMINODIMÉTHYLÉ**, B_2 **4 AMINOMÉTHYLBENZYLSULFONATE DE Na**, B_3 **4 AMINOMÉTHYLBENZYLSULFONATE DE Na** :



Violet à l'acide 7 B. [*B.*] [*I.*]. — Il se prépare comme son homologue supérieur le violet formyle. Il est soluble en violet bleu dans l'eau et teint la soie et la laine en violet bleuâtre.

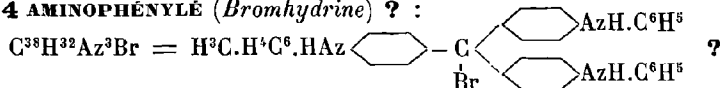
Un isomère non sulfoné de ce corps, appelé **violet benzylé B.** [*B.*], a été obtenu en condensant la dibenzylaniline avec la cétone de Michler (D. R. P. 27789; A. P. 297415).

Un autre isomère a été préparé en condensant, à 100° C., en présence de SO^4H^2 , l'hydrol et la dibenzylaniline; il y a en même temps sulfonation; par oxydation on a un violet acide (P. A. F. 5055).

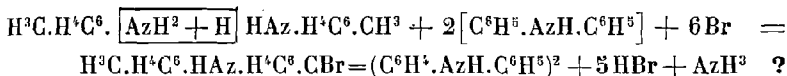
Rosaniline C^{19} *éthylbenzylée*. — Une couleur de ce genre, le **violet benzylé 2 B.** [*B.*], s'obtient en condensant la tétréthyldiaminodiphénylméthanone avec la dibenzylaniline (D. R. P. 27789, A. P. 297416).

Dérivés phénylcrésylés de la rosaniline C^{19} .

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 **4 AMINOCRÉSYLÉ**, B_2 **4 AMINOPHÉNYLÉ**, B_3 **4 AMINOPHÉNYLÉ (Bromhydrine) ?** :



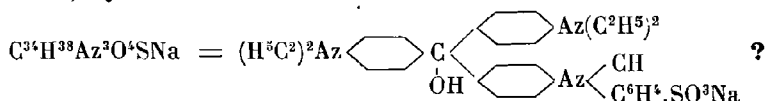
S'obtient, d'après Brunner et Brandenburg (198), en traitant, par 6 Br, 2 mol. de diphénylamine et 2 mol. de *p*-toluidine, puis chauffant à 150-180° C., il se forme du bromure d'ammonium et HBr. L'équation de cette réaction serait (198) :



La couleur est transformée en ac. sulfoné dont le sel de soude, poudre bleu foncé soluble dans l'eau, teint la laine et la soie en bleu.

Dérivé méthyléthylphénylé de la rosaniline C¹⁹.

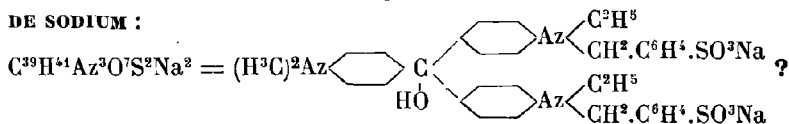
TRIPHÉNYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINODIÉTHYLÉ, *B*₂ 4 AMINODIÉTHYLÉ, *B*₃ 4 AMINOMÉTHYLPHÉNYLSULFONATE DE SODIUM :



Violet alcalin [B]. — Dans un appareil autoclave en fonte émaillée, on chauffe, 3-4 h., au bain-marie, 2 k. tétréthyl-diaminodiphénylméthanone, 4 k. méthyl-diphénylamine, 10 k. toluène, 1 k 5 PhOCl³. La réaction terminée, on neutralise à chaud par NaOH, ajoute de la ligroïne (le double du poids du toluène) et précipite la couleur par addition d'ac. acétique cristallisable. On sulfone le produit et on prépare son sel de sodium, qui teint la laine, sur bain acide ou *bain alcalin*, en nuances bleu violet (D. R. P. 27789; A. P. 353264).

Dérivé méthyléthylbenzylé de la rosaniline C¹⁹.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₂ 4 AMINO-ÉTHYLBENZYLSULFONATE DE SODIUM, *B*₃ 4 AMINO-ÉTHYLBENZYLSULFONATE DE SODIUM :



Violet acide 6 B. [A.], violet formyle [C.] — Ce violet se prépare : 1° en oxydant, à 50-60° C., par le bichromate de potassium en solution chlorhydrique, un mélange de diméthylaniline et de diéthyl-dibenzyl-disulfodiaminodiphénylméthane. L'acide disulfonique de la matière colorante se dépose; on le recueille et, après purification, on le transforme en sel disodique (D. R. P. 62339); 2° en condensant 36 k. diméthyl-*p*-aminobenzéneméthanal avec 2 mol. d'éthylbenzylaniline sulfonique. La leucobase, précipitée par NaCl, est recueillie et oxydée (D. R. P. 50782). La couleur formée teint, sur bain acide, la laine en violet, se rapprochant du violet 5 B. Elle monte aussi sur laine chromée.

TECHNIQUE DES COULEURS *p.*-TRIAMINÉES

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Parafuchsine. — Elle se prépare comme la fuchsine, en oxydant, soit par un dérivé nitré, soit par AsO^4H^3 , un mélange d'aniline et de *p.*-toluidine. Les procédés opératoires étant les mêmes, il est inutile de les décrire ici, d'autant plus que la parafuchsine, à l'état pur, n'est pas employée.

Dérivés alcoylés de la parafuchsine. — Ils ont une très grande importance industrielle ; on les obtient par deux méthodes : l'une, particulière à la diméthylaniline, est due à Lauth, et consiste à oxyder cette amine par CuCl^2 ; l'autre, tout à fait générale, consiste : 1° à faire agir dans certaines conditions, COCl^2 sur les amines tertiaires, pour avoir soit la couleur, soit une cétone intermédiaire que l'on condense ensuite avec une 3° mol. d'amine tertiaire ; 2° à condenser le produit de réduction (hydrol) de la cétone précédente, ou l'aldéhyde benzoïque *p.*-aminée, avec des amines primaires, secondaires ou tertiaires, et à oxyder les leuco-dérivés formés ; 3° à oxyder un mélange d'un dérivé *p.*-diaminotétralcoylé du diphénylméthane avec une mol. d'une amine tertiaire.

I. PREMIÈRE MÉTHODE. — Elle n'est employée que pour le :

Violet de Paris. — Les diverses phases de sa préparation comprennent : 1° l'oxydation, 2° la décomposition du violet cuivrique, 3° la sulfuration, 4° la séparation du sulfure du cuivre, et la formation du violet brut, 5° la purification du violet.

1° *Oxydation.* — Elle s'effectue dans un cylindre B horizontal, en tôle (*fig.* 19, 20 et 22), mobile sur son axe, lequel est muni d'agitateurs robustes A placés en spirale. Ce cylindre, dans la moitié de sa surface, est à double enveloppe, dans laquelle circule à volonté de l'eau ou de la vapeur. A l'aide d'une vis sans fin V, engrenant avec une roue dentée, calée sur l'axe du cylindre, celui-ci peut exécuter un demi-tour sur cet axe de telle sorte que le trou d'homme placé en haut se trouve en bas. Cette opération a pour but de vider l'appareil, l'opération achevée.

On met dans le cylindre 175 k. de sel marin sec et pulvérisé, auxquels on ajoute, en remuant avec l'agitateur, 10 k. SO^4Cu moulu.

On chauffe, à l'ébullition, l'eau de la double enveloppe, et après 5-10 minutes le mélange est parfait ; on y verse 8 k. phénol et 2 k. d'eau, et après 10 nouvelles minutes d'agitation le tout est bien homogène.

On introduit alors, l'agitateur étant toujours en marche, 20 k. diméthylaniline, on ouvre la vapeur, pour porter la masse à 55° C., on ferme le trou d'homme. La température est maintenue entre

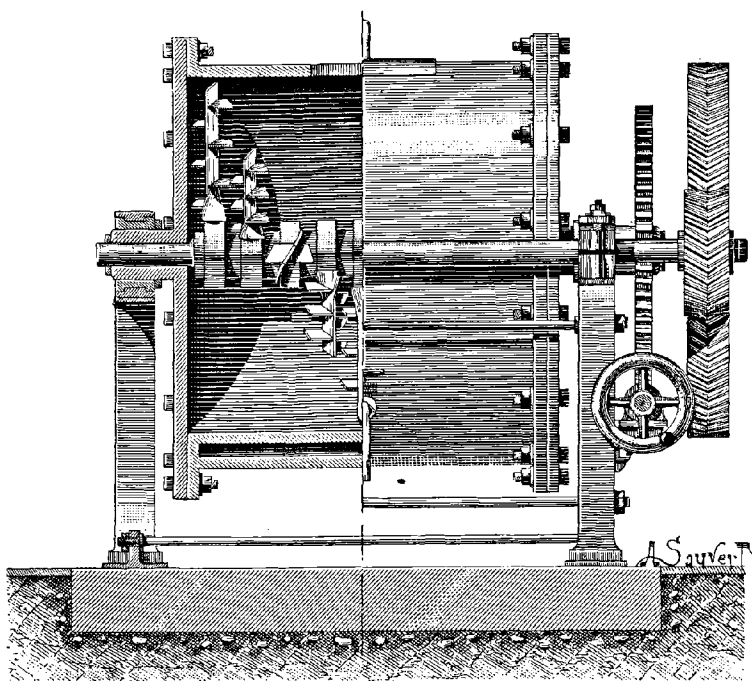


Fig. 19. — Appareil à oxyder la diméthylaniline (élévation et coupe).

35-60° C., soit à l'aide de la vapeur si elle baisse, soit en refroidissant avec un courant d'eau si elle monte ; la masse se fluidifie, puis elle devient pâteuse.

Pendant les premières heures elle émet des vapeurs, mais après on peut retirer le couvercle du trou d'homme et continuer l'oxydation à l'air libre. Après 8 heures, la matière, de gris foncé, est devenue dorée et n'adhère plus aux doigts ; l'oxydation est ter-

minée. On refroidit pour durcir un peu le produit, et on arrête l'agitateur. Le cylindre est renversé à l'aide de la vis sans fin, de façon à amener le trou d'homme en dessous. On remet l'agitateur en marche; la masse vient tomber dans un chariot placé sous le trou d'homme. On la dépose sur une surface dallée, et à l'aide de pelles en bois, on en fait des gâteaux de 10-12 centim. d'épaisseur, que l'on laisse refroidir une nuit. Quand ils sont suffisamment durs, on les

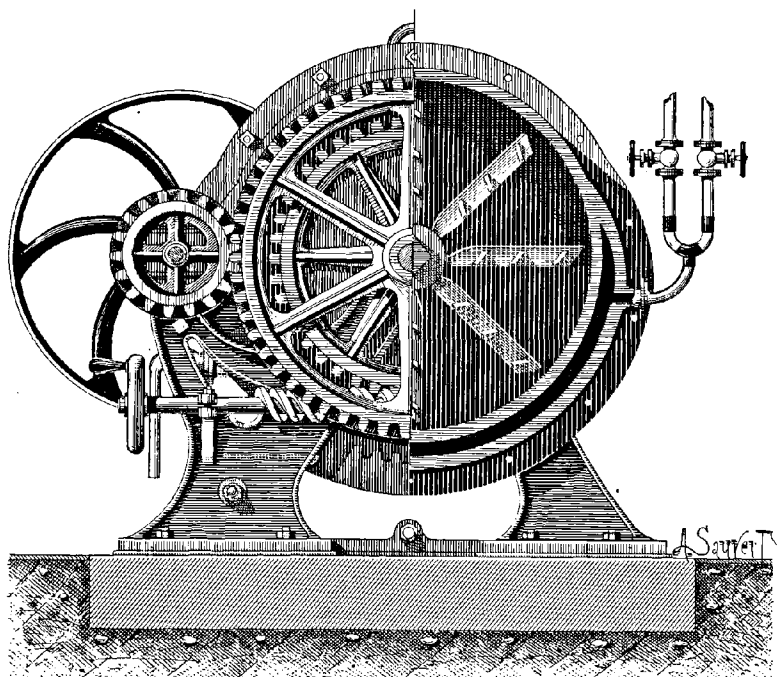


Fig. 20. — Appareil à oxyder la diméthylaniline (*profil et coupe*).

concasse avec des marteaux en bois en morceaux gros comme le poing. Pour les traitements ultérieurs, on réunit le produit de cinq opérations.

2^o *Décomposition du violet cuivrique.* — Elle s'opère dans une chaudière en tôle C (*fig. 21 et 22*), d'une contenance de 6000 litres, munie d'un agitateur, de deux trous d'homme, le premier est sur la partie supérieure et le second, en bas de la paroi latérale, porte, à sa partie

inférieure, un robinet de vidange R_1 . Un autre robinet R, situé au-dessus du trou d'homme, à une hauteur déterminée et dans un autre axe, permet de décanter. On introduit dans la cuve 3000 litres d'eau et un lait de chaux tamisé, préparé avec 40 k. chaux vive et

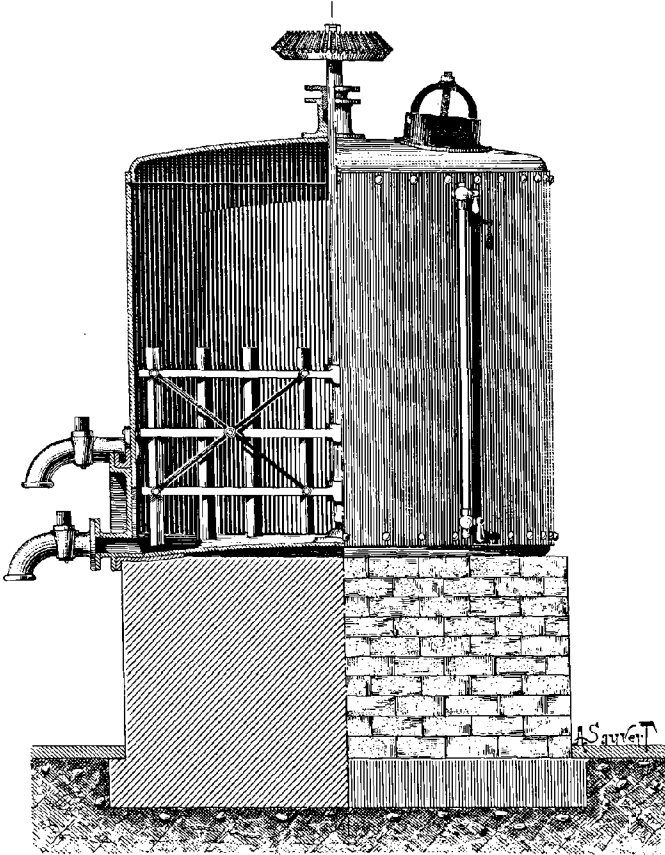


Fig. 21. — Appareil à décomposer et à sulfurer le violet cuivrique.

200 litres d'eau ; le tout est mélangé avec un agitateur. Par le trou d'homme supérieur, on jette le produit brut des cinq oxydations, en continuant à agiter : le phénol et le sel se dissolvent ; le violet, l'oxyde de cuivre hydraté et le sulfate de chaux restent en suspension, et quand la décomposition du violet cuivrique est complète, et que le tout est

laissé en repos, ils se déposent, au fond de la cuve, à l'état de boue.

Le robinet supérieur R est placé de telle façon que le dépôt des matières insolubles ne l'atteint pas; on l'ouvre pour décanter le liquide renfermant le sel et le phénol, que l'on dirige sur un filtre en laine placé au pied de la cuve, puis que l'on jette, les frais d'extraction du phénol étant trop élevés pour la valeur de celui-ci.

Quand le premier robinet ne coule plus, on met l'agitateur en marche et on ouvre le robinet inférieur R₁; le liquide s'écoule sur le même filtre qui retient les matières insolubles; à la fin, on débouche le trou d'homme et on lave à l'eau la chaudière, pour enlever toute la matière insoluble. Une fois celle-ci bien égouttée, on la remet dans la chaudière avec 3000 lit. d'eau, on agite, on laisse reposer, décante et filtre comme précédemment; ce lavage est répété une seconde fois, et le produit est finalement laissé égoutter sur le filtre.

3° *Sulfuration*. — Elle a pour but de transformer l'oxyde de cuivre, soluble dans HCl, en CuS insoluble, qui, dès lors, pourra être séparé de la base du violet, par un traitement avec HCl.

Dans une cuve D semblable à la précédente (*fig. 22*), on introduit la matière insoluble et 3000 lit. d'eau, on ferme le trou d'homme et agite. On fait alors arriver un courant de H²S produit par l'action de HCl sur les charrées de soude dans un appareil F (*fig. 22*) et lavé à l'eau en G. En 2-3 heures, l'oxyde de cuivre est transformé en CuS, et H²S n'est plus absorbé, on débouche le trou d'homme et laisse reposer. On décante, puis filtre sur un filtre en laine; la pâte dorée est mise égoutter une nuit.

4° *Séparation du sulfure de cuivre et précipitation du violet brut*. — Dans une cuve à extraction H (*fig. 14 et 22*) on met 1500 lit. d'eau, on verse, en agitant, la pâte précédente, et on ajoute 40 k. HCl à 21° B. On porte à l'ébullition pendant 10 minutes et on envoie au filtre-pressé I; le liquide est recueilli dans une grande barque en bois K. Le résidu de la cuve à extraction est épuisé, une seconde fois, avec 800 k. H²O et 5 k. HCl; on fait bouillir, laisse déposer et filtre. On épuise une troisième fois avec 500 k. H²O et 5 k. HCl, fait bouillir et filtre. Le résidu est jeté. Les liquides, recueillis dans plusieurs cuves, sont précipités, encore chauds, par une solution concentrée et filtrée de NaCl. Quand la solution ne colore plus le papier à filtre, la précipitation est complète, et le violet se rassemble au fond en une pâte goudronneuse

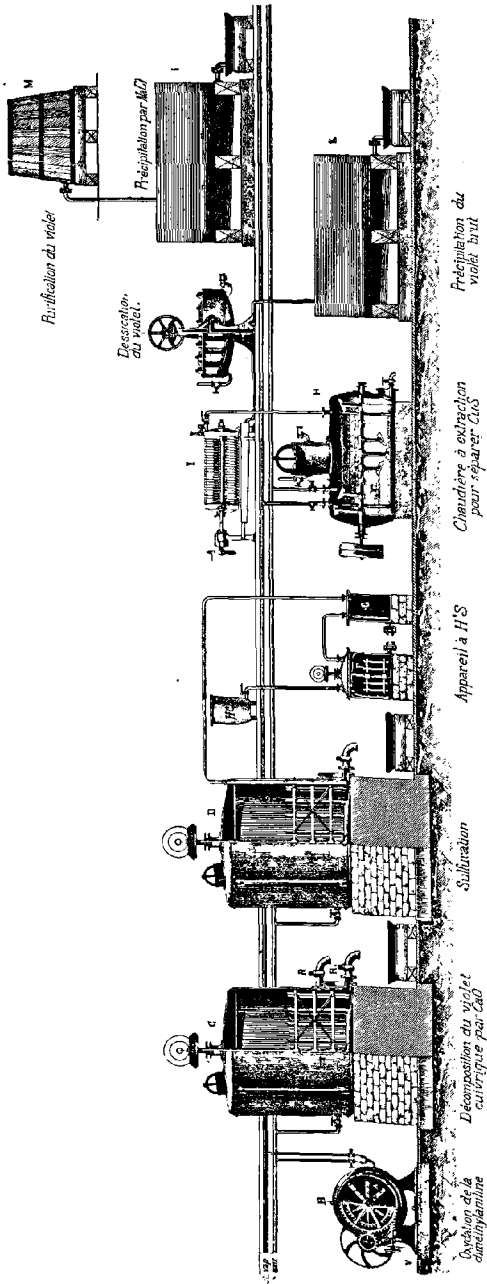


Fig. 22. — Schéma de la préparation et de la purification du violet de Paris.

brillante et mordorée. La solution salée chaude, surnageant le violet, est décantée à l'aide d'un robinet, et le violet, ramassé avec des seaux en tôle, est jeté dans la cuve à purification M.

5° *Purification du violet*. — Dans la cuve I (*fig. 22*), d'une contenance de 3 000 litres, on a mis 2 000 litres d'eau que l'on porte à l'ébullition avant d'y introduire le violet. Celui-ci se dissout en partie; on décante au siphon sur un filtre et le liquide est recueilli dans une barque. Le résidu de la cuve est épuisé une seconde fois par l'eau bouillante, on filtre la solution colorée que l'on réunit à la première. La résine qui reste est mise de côté et réunie à celles d'opérations précédentes; elle subira un nouvel épuisement. Les liqueurs filtrées sont précipitées par le sel. Le violet se rassemble au fond de la cuve en une résine; on décante l'eau salée, et la couleur est portée dans un appareil en cuivre à double fond, semblable à celui de la figure 18, mais non muni d'agitateur. On introduit la vapeur sous une pression de $1/2$ k. (110 - 115° C.) et on brasse la masse avec un bâton. Elle fond en fumant légèrement, puis après quelques heures (6 h.) elle commence à adhérer au bâton, et quand la surface se recouvre d'une pellicule ridée on arrête la vapeur, et à l'aide de cuillers en cuivre on enlève le violet pour le mettre sur des plaques en cuivre où il refroidit.

Le lendemain, on le détache de ces plaques avec des marteaux en bois; on nettoie également la bassine à dessécher, et le violet, concassé grossièrement, est passé au moulin. La poudre étalée sur des plaques est séchée deux jours à 60° C.; on la laisse refroidir et on la moule une seconde fois. Le rendement en violet atteint 80-90 % du rendement théorique.

Avant d'employer le phénol, dont le rôle dans la préparation du violet est d'ailleurs inconnu, on se servait d'un mélange de sel, de CuCl_2 et de chlorate de potasse. L'usage du phénol a élevé de 10 % le rendement en couleur.

Les diverses marques de violet se font en mélangeant le violet ainsi obtenu — mélange de tétra, de penta et d'hexaméthylrosaniline C¹⁹ — avec du violet benzylé, qui a une nuance plus bleue. La nuance des produits commerciaux s'indique par les lettres R et B, dont le plus ou moins grand nombre correspond à une teinte plus ou moins rouge ou plus ou moins bleue.

La pentaméthylrosaniline C¹⁹ s'obtient aussi en oxydant le pro-

duit de condensation du tétraméthylldiaminodiphénylméthanol avec la monométhylaniline (D. R. P. 27032). Ce procédé n'est pas appliqué industriellement.

Benzylation du violet de Paris. — Cette opération a pour but de

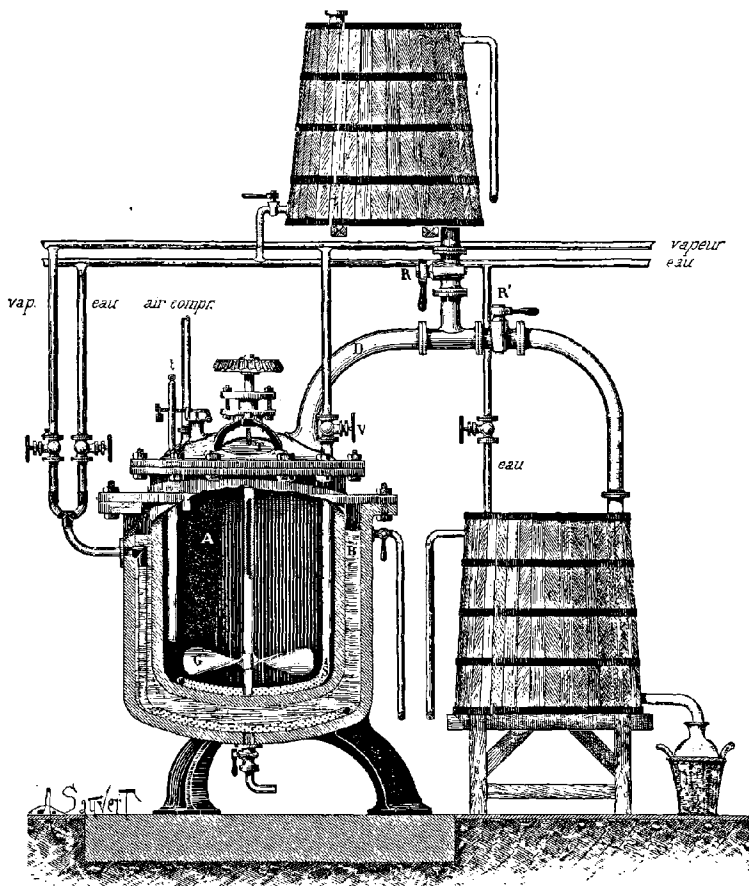


Fig. 23. — Appareil à benzylter le violet de Paris.

produire des violets plus bleus en remplaçant, par le groupe benzyle, l'hydrogène des dérivés non complètement méthylés qui se trouvent dans le violet de Paris. Cette réaction, indiquée par Lauth, fut appliquée dès 1867 par Bardy dans l'usine Poirrier, à Saint-Denis. Wurtz (*Prog. de l'ind. des mat. col. art.*, p. 94) a indiqué le mode opé-

ratoire suivi dans cette usine; le procédé actuel en diffère peu.

Dans une chaudière en fonte émaillée A (*fig.* 23), chauffée au bain-marie B et munie d'un agitateur G, d'un trou d'homme T, d'un thermomètre *t* plongeant à l'intérieur, d'un serpentín à vapeur S percé de trous et d'un tuyau de dégagement D, on introduit 25 k. d'alcool à 95° C. et 30 k. violet de Paris pulvérisé. Le tuyau D communique d'une part avec un réfrigérant ascendant, et d'autre part avec un réfrigérant ordinaire C; les robinets R et R' permettent de se servir à volonté de l'un ou l'autre de ces appareils. Pendant la benzylation, on ferme R' et on ouvre R. Si l'on veut opérer sous pression, on ferme les deux robinets.

On dissout le violet dans l'alcool en chauffant 1/2 h. à l'ébullition. Puis on ferme la vapeur et ouvre l'eau froide de façon à refroidir la solution alcoolique à 60° C.; on ajoute alors 18 k. de chlorure de benzyle, on agite 1/2 h. et ajoute peu à peu 24 k. NaOH à 31° B. Quand toute la soude est ajoutée, on chauffe, 4 h., à 80° C., au réfrigérant à reflux. La réaction est alors terminée, on verse, dans la marmite, 50 lit. d'eau et on ouvre le serpentín à vapeur; on ferme le robinet R et ouvre R'. La vapeur entraîne l'alcool et les produits volatils qui se condensent dans le réfrigérant C.

La masse est envoyée, par l'air comprimé, dans une cuve renfermant de l'eau chaude, et neutralisée, à l'ébullition, par 3 k. HCl (*d*=1,18). On laisse reposer et verse sur un filtre en feutre. Le résidu est épuisé par l'eau bouillante, et la liqueur filtrée est réunie à la précédente. On précipite cette solution par NaCl et laisse reposer une nuit; l'eau salée est décantée, le violet brut gommeux, repris par l'eau bouillante, est filtré pour séparer les résines. On précipite à nouveau par NaCl; le violet purifié est desséché et traité de la même façon que le violet de Paris. Le poids du violet benzylé réduit en poudre est à peu près égal à celui du violet de Paris mis en réaction (162).

Selon la température à laquelle on opère, et la quantité de chlorure de benzyle mis en réaction, on introduit un ou plusieurs groupes CH².C⁶H⁵ dans le violet de Paris, et la masse est d'autant plus bleue que le remplacement de H ou de CH³ par CH².C⁶H⁵ est plus avancé.

VIOLETS SULFONÉS. — La sulfonation du violet de Paris s'effectue mal, il est préférable d'opérer sur le produit benzylé.

Violet acide 4 BN. [*B.*], **violet acide 6 B.** [*By.*]. — Il s'obtient

en chauffant, à 100-120° C., 10 k. violet benzylé, 40 k. SO^4H^2 à 20 % SO^3 ; quand un échantillon ne précipite plus par les alcalis, on verse le tout dans l'eau, sature par CaO , filtre et décompose par CO^2Na^2 . On filtre de nouveau et évapore à sec (D. R. P. 2096). Il est plus simple de saturer par un alcali sans passer par la chaux, on ajoute assez d'eau pour former une solution concentrée qui est vendue telle quelle.

Le violet acide pâte [P.] est obtenu de cette façon.

Bayer (D. R. P. 31509) réduit, à 40° C., 10 k. violet méthyle par 40 k. ac. acétique à 50 % et 1 k. poudre de zinc. La liqueur décolorée est filtrée, étendue de 200 lit. d'eau et précipitée par 15 k. CO^2Na^2 sec. La leucobase est purifiée par dissolution dans HCl et précipitation par un alcali.

Pour la benzyler, d'après la nuance à obtenir, on en chauffe 10 k. en autoclave quelques heures, à 120-150° C., avec :

$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^3\text{Cl}$	3 k. 500	ou 7 k.	ou 10 k. 500
NaOH	1 k. 100	2 k. 200	3 k. 300

La soude est dissoute dans 5 p. d'eau; selon la quantité de chlorure de benzyle employé, il se forme des produits mono, di ou tribenzylés, par remplacement non seulement de H, mais de CH^3 par $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3$.

La benzylation terminée, on traite par la vapeur d'eau pour enlever les corps volatils, et la masse, coulée dans une cuve, est reprise par HCl étendu, filtrée et précipitée par un alcali. La leucobase benzylée recueillie et séchée est sulfonée à chaud avec 3 fois son poids de SO^4H^2 à 66° B., ou à froid avec de l'acide fumant. L'ac. sulfonique, isolé comme à l'ordinaire, est oxydé par PbO^2 de la même façon que l'on oxyde la leucobase du vert malachite (Voir aussi D. R. P. 69654, 69777).

La coloration de l'ac. libre du corps benzylé augmente avec le nombre de SO^3H , et sa nuance est d'autant plus bleue qu'il renferme de groupes C^7H^7 .

D'autres violets acides benzylés ont été préparés par synthèses directes à l'aide d'amines sulfonées au préalable, comme nous le verrons plus loin.

II. MÉTHODES SYNTHÉTIQUES. — Elles se divisent en deux classes, celles permettant d'obtenir directement les couleurs et celles qui ne donnent que des leuco-dérivés.

La première catégorie comprend : 1° l'action sur les amines *tertiaires*, en présence d'un agent de condensation comme PhCl^5 , AlCl^3 , ZnCl^2 , 1° de COCl^2 ; 2° des corps chlorés obtenus par l'action de PhCl^5 sur les acides de la forme $\text{R}^2\text{Az}(4)\text{H}^4\text{C}^6(1)\text{CO}^2\text{H}$, ou les cétones de la formule générale : $\text{R}^2\text{Az}(4)\text{H}^4\text{C}^6(1)\text{CO}(1)\text{C}^6\text{H}^4(4)\text{AzR}''^2$.

II Oxydation d'une amine tertiaire et d'un dérivé du diphenylméthane de la formule générale : $\text{R}^2\text{Az}(4)\text{H}^4\text{C}^6(1)\text{CH}^2(1)\text{C}^6\text{H}^4(4)\text{AzR}''^2$.

Dans la seconde classe, nous rangeons la condensation des amines *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires* avec les corps de la formule générale : $\text{R}^2\text{Az}(4)\text{H}^4\text{C}^6(1)\text{CH.OH}(1)\text{C}^6\text{H}^4(4)\text{AzR}''^2$, ou avec les aldéhydes : H^2 ou $\text{R}^2\text{Az}(4)\text{H}^4\text{C}^6(1)\text{CHO}$; les leucodérivés étant transformés en couleurs par oxydation.

Nous donnerons un exemple de chacun de ces procédés qui permettent, comme on le voit, de préparer un nombre considérable de

corps de la formule générale : $\text{R}^2\text{Az} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \text{AzR}''^2 \\ \text{AzR}''^2 \end{array}$

dans laquelle R peut être de l'hydrogène ou un groupe quelconque alcoyle, acide, phénylique, naphtylique, etc. Ces divers groupes peuvent être semblables ou dissemblables.

A. Méthodes directes. — 1° *Procédé à l'oxychlorure.* — Pour bien comprendre les réactions qui vont suivre, il convient de rappeler que COCl^2 , en excès, réagissant à 50° C., sans agent de condensation, sur la diméthylaniline, donne le chlorure de l'ac. *p*.-diméthylaminobenzoïque imprégné d'un peu de couleur; si l'on fait agir, à la température ordinaire, 1 mol. COCl^2 avec 2 mol. d'amine et un faible condensant, il se forme la tétraméthyldiaminodiphénylméthanone, également souillée d'une faible quantité de matière colorante; mais si l'on opère en présence d'un agent de condensation énergique, comme AlCl^3 , il se forme exclusivement de la matière colorante. Toutes les amines tertiaires donnent de semblables réactions.

Le procédé à l'oxychlorure ne permet donc d'obtenir que des couleurs du type : $\text{ClC} \equiv (\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzR}^2)^2$ ou $\text{ClC} \equiv \left(\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right)^2$.

Nous prendrons, comme exemple, la préparation du :

Violet cristallisé (hexaméthylé). — Dans une marmite en fonte émaillée, semblable à celle de la *figure 23*, on introduit 10 k. AlCl^3 et 40 k. de diméthylaniline. L'excès d'amine a pour but de maintenir

la masse fluide et neutre en absorbant HCl dégagé dans la réaction. On remue continuellement en faisant circuler de l'eau froide autour de la marmite. Quand la température tombe vers 30° C., on introduit peu à peu 6 k. COCl² que l'on fait arriver sous une légère pression par un tuyau plongeant dans la masse, et vissé sur le couvercle.

Le chlorure de carbonyle est à l'état liquide dans des cylindres munis d'un robinet et d'un ajutage que l'on visse sur un autre ajutage placé sur le tuyau d'arrivée. La pression du gaz liquéfié suffit à le faire pénétrer dans la masse liquide; au besoin, on chauffe légèrement au bain-marie. Le cylindre est pesé avant et après l'opération. On peut aussi employer des solutions titrées de COCl² dans le benzène ou le toluène.

La couleur se forme immédiatement; on maintient la température au-dessous de 30° C., la réaction dure 5 à 6 h. (D. R. P. 26016).

Il est préférable de laisser se produire la cétone intermédiaire; pour cela, on fait arriver, vers 15-20° C., en refroidissant et remuant 18 à 20 k. COCl² dans 100 k. diméthylaniline, et on laisse en repos 24 h.; puis on ajoute, en remuant, 50 k. diméthylaniline et 30 k. de ZnCl² finement pulvérisé et chauffe à 40-50° C., puis on introduit encore 20 k. COCl² et chauffe 6 h. à 50° C. (D. R. P. 29943).

Dans les deux cas, on purifie la couleur de la façon suivante: on verse doucement dans la chaudière de l'eau pour décomposer le chlorure d'aluminium, puis on ajoute de la soude diluée en quantité suffisante pour saturer tout HCl formé dans la réaction et rendre légèrement alcalin. On envoie la vapeur dans le serpentín percé, pour enlever l'excès de diméthylaniline et les produits volatils qui n'auraient pas réagi, et que l'on condense dans le réfrigérant. A l'aide de l'air comprimé, on envoie le tout, par un tuyau, sur un filtre en feutre. La base colorante, restée sur le filtre, est lavée, puis redissoute à chaud dans la quantité calculée de HCl; on filtre et sature, par NaCl, la solution filtrée. Le violet se précipite à l'état amorphe, devenant peu à peu cristallisé; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau.

Ainsi se préparent le *violet cristallisé* (diméthylaniline), le *violet à éthyle* (diéthylaniline), le *nouveau bleu de Höchst* (méthyldiphénylamine).

B. Procédé par condensation sur chlorure d'acide et sur cétone. — Ce procédé, qui permet d'obtenir à volonté des couleurs dont tous les groupes substitués sont symétriques ou dont les 2/3 seulement sont

semblables et l'autre tiers⁸ dissemblable, consiste à isoler les termes secondaires de la réaction de Michler, et à les condenser sur une troisième molécule d'une amine tertiaire, identique ou non à celle qui a donné naissance au produit secondaire.

On peut se servir du chlorure d'acide : $R^2Az(4)C^6H^4(1)COCl$, qui se forme en saturant, de $COCl^2$, une amine tertiaire, sans agent de condensation, et laissant en contact jusqu'à disparition de l'odeur de $COCl^2$; on traite alors le produit de la réaction par la soude étendue, qui décompose le chlorure d'acide et le chlorhydrate de l'amine. Celle-ci est enlevée par décantation et filtration, et la solution aqueuse du sel de soude de l'acide, décomposé par HCl , donne l'ac. benzoïque *p*. amino-dialcoylé. Cet acide, isolé, est condensé avec 2 mol. d'une amine tertiaire en présence de $AlCl^3$ (D. R. P. 34663).

Mais il est préférable, au lieu d'employer cet acide, de pousser l'action de $COCl^2$ sur l'amine tertiaire jusqu'à la formation de la cétone, $R^2Az(4)H^4C^6(1)CO(1)C^6H^4(4)AzR^2$, ce qui a lieu en mettant en contact 1 mol. $COCl^2$ et 2 mol. d'amine et chauffant longtemps, en vase clos, à 100° C. On reprend par l'eau bouillante, chasse à la vapeur d'eau l'excès de diméthylaniline, reprend par HCl et précipite par $NaOH$. On a ainsi la cétone que l'on condense avec une 3^{me} mol. d'amine tertiaire en présence d'un agent de chloruration et de condensation (D. R. P. 27789). Nous prendrons comme exemples, une couleur à trois groupes symétriques, et une autre couleur à deux groupes symétriques, le troisième étant dissymétrique.

Violet à l'éthyle. — Dans une chaudière émaillée semblable à celle de la figure 23, on introduit, en agitant et chauffant légèrement, 20 k. tétraméthyl-diaminodiphénylméthanone en poudre et 30 k. diméthylaniline. Quand la dissolution est terminée, on refroidit par un courant d'eau, et ajoute peu à peu en remuant 10 k. $PhCl^3$. La masse s'échauffe, se fluidifie, devient bleue, et sous l'influence du refroidissement se prend bientôt en bouillie cristalline. Après quelques heures, on reprend par l'eau bouillante alcalinisée légèrement par $NaOH$, et fait passer un courant de vapeur pour enlever la diéthylaniline. La base colorante est alors traitée comme dans la préparation à l'aide de $COCl^2$. On peut employer d'autres agents de condensation comme $COCl^2$, $PhOCl^3$, $PhCl^5$, $AlCl^3$, etc., que, selon les circonstances, en emploie directement, ou dilués dans un liquide neutre comme le toluène.

Violet à l'acide 6BN. — On dissout, comme ci-dessus, 25 k. tétraméthyl-diaminodiphénylméthanone et 20 k. *m.*-méthoxyphényl-*p.*-crésylamine dans 80 k. toluène; on ajoute ensuite 15 k. PhOCl^3 , en agitant tant que la masse s'échauffe; quand la température baisse, on introduit la vapeur dans la double enveloppe pour porter la température quelques heures à 100° C.

On ajoute de l'eau bouillante et de la soude pour déplacer la base de la couleur et enlève, à la vapeur d'eau, les produits volatils. Puis on envoie, à l'aide de l'air comprimé, dans un filtre placé sur une cuve; le produit est lavé, laissé égoutter et séché.

Pour le sulfoner, on en broie finement 30 p. avec 30 p. sulfate de soude sec, et introduit ce mélange dans 150 p. SO^2H^2 à 24 % SO^3 , en maintenant la température au-dessous de 6° C. Quand une tâte se dissout dans une solution alcaline, on verse sur de la glace, neutralise presque complètement avec NaOH et ajoute SO^2H^2 pour précipiter la couleur (D. R. P. 27789, 62539, 63260).

Un grand nombre de couleurs se préparent de la même façon en partant de différentes cétones que l'on condense avec toutes sortes d'amines. Les procédés opératoires varient peu. Selon la nature des corps, il faut modérer la réaction en refroidissant, ou diluant les corps réagissants, dans un solvant neutre : carbure aromatique, chloroforme, etc. Dans d'autres cas, il faut l'achever en chauffant. L'agent de condensation n'est pas indifférent : l'expérience prononcera sur son choix. Un excès d'amine est toujours avantageux.

C. Procédé par oxydation d'un dérivé du diphénylméthane et d'une amine tertiaire. — Il est utilisé pour fabriquer directement des couleurs sulfoniques. Comme exemple, nous prendrons le :

Violet formyle [C]. — Dans une cuve, on dissout 60 k. diéthyl-dibenzyl-diaminodiphénylméthane disulfonique (CH^3O sur éthylbenzylaniline et sulfonation ou $\text{H}^3\text{C}^6.\text{CH}^2\text{Cl}$ sur tétréthyl-diaminodiphénylméthane et sulfonation) dans 500 litres d'eau, et on ajoute une solution de 12 k. diméthylaniline dans 4 k. HCl. Les liqueurs réunies sont chauffées à 40° C. et oxydées par 10 k. $\text{Cr}^2\text{K}^2\text{O}^7$ en solution dans 200 litres d'eau; à la fin, on monte à 50-60° C.; l'ac. colorant peu soluble se dépose, on le recueille (D. R. P. 62339).

On peut varier à l'infini les corps soumis à l'oxydation, on en trouvera une longue liste dans le brevet cité.

2° *Méthodes indirectes.* — **D. Procédé par condensation des aldéhydes aromatiques *p*-aminées et des amines.** — Bien que de nombreux brevets aient été pris sur ces procédés, ils ne paraissent pas être entrés dans la pratique.

E. Procédé par condensation sur hydrol. — A première vue, il semble moins avantageux que le procédé sur cétone, et en effet il l'est dans certains cas, puisque l'hydrol se produit par réduction de la cétone ou oxydation du diphénylméthane, et qu'il faut oxyder une seconde fois pour avoir la couleur. Mais il a, dans d'autres cas, l'avantage de permettre des condensations qui n'iraient pas sur cétone, par exemple celle des amines primaires et secondaires. Nous donnerons comme exemple de ce procédé la préparation du :

Violet 10 B [By]. — On chauffe, à 100° C., dans une chaudière comme celle de la *figure 23*, 27 k. d'hydrol, 270 k. ac. acétique à 75 %, et 35 k. dibenzylaniline-*m*-sulfonique. Quand tout l'hydrol a disparu (absence de coloration bleue dans l'ac. acétique après avoir neutralisé par NaOH), la réaction est terminée.

On verse dans l'eau et neutralise alors la cuite par CO³Na² ; la leucobase sulfonique est recueillie sous forme de précipité bleu grisâtre. On la sulfone à nouveau à froid, avec 5 fois son poids de SO⁴H² à 27 % SO³ ; l'excès d'acide est enlevé par la chaux et le sel de chaux transformé en sel de soude. L'oxydation s'effectue par PbO² avec les mêmes précautions que nous avons indiquées pour le vert malachite (D. R. P. 68654, 69777).

Avec d'autres amines on opère en solution chlorhydrique aqueuse ou alcoolique plus ou moins concentrée, ou en solution sulfurique. Le milieu a une grande influence sur la condensation. Par exemple, tel corps se condense sur l'hydrol en solution chlorhydrique, ne réagit pas en milieu sulfurique.

F. Procédé par condensation sur formines d'alcools polyatomiques. — Cet intéressant procédé est employé dans l'usine Poirrier, à Saint-Denis, pour la préparation du violet cristallisé et du violet éthylique (D. R. P. 61185).

On emploie la formine de la glycérine que l'on obtient en chauffant, 1 h., à 110-115° C., parties égales de glycérine et d'acide oxalique ; on reprend par l'éther, distille dans le vide et rectifie sous

pression réduite. Le produit passe entre 160-180° C. et est formé, principalement, par la monoformine.

La condensation avec la diméthyl ou la diéthylaniline a lieu, en milieu sulfurique, à 140-145° C. On reprend par l'eau et un léger excès de NaOH, enlève l'excès d'amine par la vapeur d'eau, et isole la leucobase qu'une seule cristallisation dans l'alcool donne pure et fondant à 175° C. pour l'hexaméthylleucaniline.

L'oxydation est quantitative et s'effectue avec les précautions d'usage.

II. — APPLICATIONS

Toutes les couleurs de ce paragraphe sont violettes ou bleues ; elles sont en assez grand nombre, chaque fabricant ayant ses marques, dont les nuances varient du violet rouge au violet très bleu. Au point de vue tinctorial, on fera une différence entre les couleurs basiques et les couleurs acides. Les premières teignent les fibres animales sur bain neutre et les fibres végétales mordancées ou non ; dans ce dernier cas la solidité au lavage et au savonnage est très faible. Les couleurs acides sont réservées, plus spécialement, aux fibres animales, surtout pour les couleurs modes, teintes en bain acide.

Parmi ces couleurs il en est qui ont acquis récemment une grande importance par suite de leur résistance aux alcalis, qui leur donne la propriété de ne pas être tachées par la boue alcaline des villes ; tels sont le *violet 6BN*. [B.], le *violet à l'acide solide 10 B*. [By.], le *violet formyle*. [C.], etc.

Comme les méthodes d'application de ces couleurs sont les mêmes, au lieu de répéter pour chacune la même chose, nous indiquerons les procédés généraux en signalant, s'il y a lieu, les quelques particularités que nous rencontrerons. Pour les échantillons nous n'avons pas suivi l'ordre scientifique qui nous a servi dans la description des couleurs. Nous avons préféré nous en écarter un peu pour mieux faire voir les différences de teintes des couleurs homologues. D'ailleurs des renvois permettront de retrouver rapidement la constitution des couleurs.

Coton. — On se sert des violets basiques, dont le plus rouge est le *violet de Paris* (mélange de tétra, de penta et d'hexaméthylros-

niline C¹⁹), et le plus bleu est le *violet à l'éthyle* (hexéthylrosaniline C¹⁹), les nuances intermédiaires sont désignées par les lettres R ou B, selon qu'elles vont vers le rouge ou le bleu.

Filés. — La façon de teindre dépend de la solidité que l'on veut obtenir au lavage. Le procédé le plus simple et le plus économique consiste à passer les filés dans une solution tiède de savon blanc de Marseille à 8 ou 10 gr. par litre, à tordre et, sans laver, teindre en bain de violet, puis laver et sécher. On peut également mordancer en acétate d'alumine à 4 ou 5° B., fixer, à 40-50° C., en arséniate ou silicate de soude à 3-10 gr. par litre, laver et teindre.

On n'arrive par ces procédés qu'à des teintes relativement claires. Pour avoir des nuances foncées et en même temps solides au lavage, il faut employer le tannin à 4-5 gr. par litre que l'on fixe en gélatine (3-5 gr. par litre) ou émétique (8-10 gr. par litre). Enfin, si l'on veut réaliser des violets très foncés, presque noirs, on passe le coton en acétate de fer à 2-4° B., puis, sans laver, en tannin à 4-5 gr. par litre. L'emploi de sel d'étain fixé en savon donne des teintes plus vives que celles obtenues sur tannin et émétique.

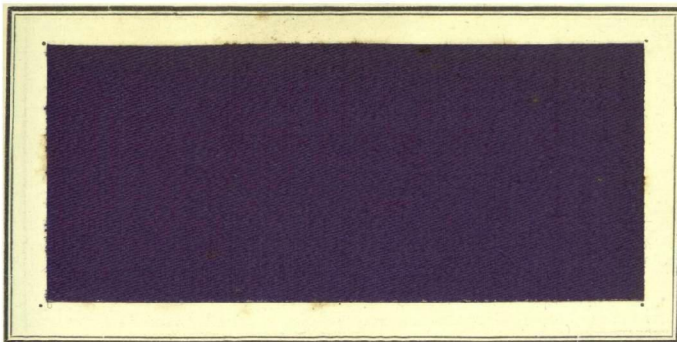
La teinture s'effectue à raison de 1,5 à 2 % de matière colorante, on entre à froid et l'on monte lentement à 80-90° C.; l'ébullition dégrade toujours un peu les nuances; on lave et fait sécher à l'ombre.

Les procédés ci-dessus sont également applicables à la teinture des cotons en laine, mais en général, quand la solidité au lavage est secondaire, on se contente de passer ces cotons, sans mordantage, dans un bain de violet et de sécher sans laver.

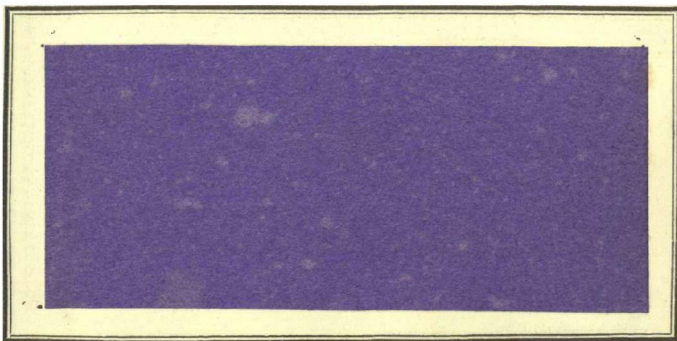
Tissus. — Les mêmes considérations sur la solidité de la couleur au lavage doivent guider pour le choix du procédé à employer. Les tissus lamés (*tirés à poil*) se teignent aux « *jiggers* » sans mordant en ajoutant de l'alun au bain de teinture et séchant sans laver. Si l'on veut un peu plus de solidité au lavage, on passe les tissus en tannin, et l'on teint ensuite, enfin pour les nuances plus résistantes on fixe le tannin en émétique (Léon Lefèvre, *Teinture des tissus de coton*, Dunod, 1887, p. 114).

Les violets très foncés se font sur pied de fer que l'on obtient en mordançant au tannin et pyrolignite de fer, ou plaquant le tissu avec le mélange de ces deux corps et séchant à la hotte.

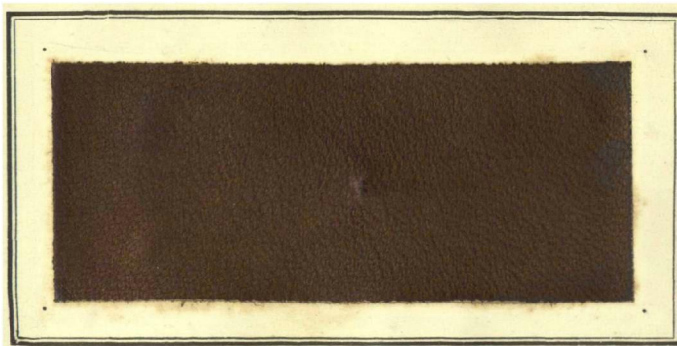
Les échantillons 138, 141, 142, 144 permettront de juger la pro-



N° 138. — Violet de Paris sur coton.



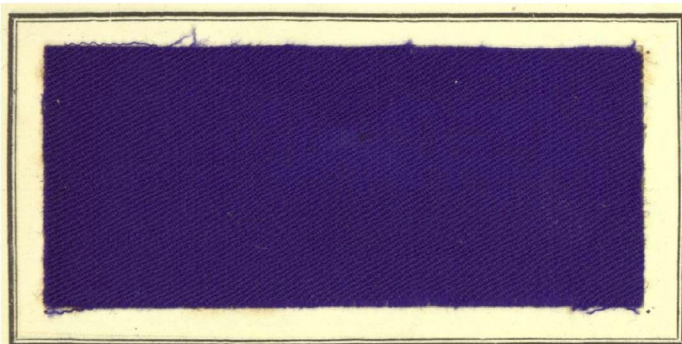
N° 139. — Papier coloré au Violet de Paris (0,75 0/0).



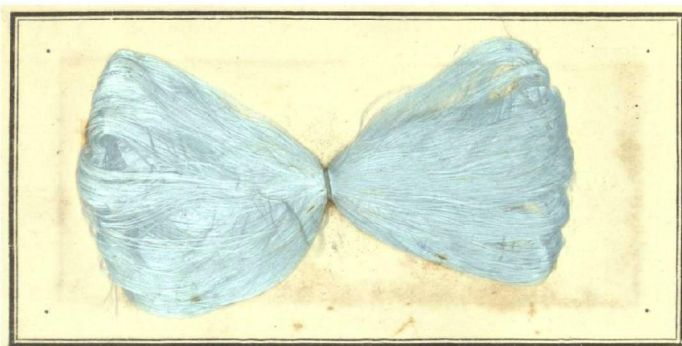
N° 140. — Violet de Paris sur cuir.



N° 141. — Violet cristallisé sur laine.



N° 142. — Violet à l'éthyle sur laine.



N° 143. — Bleu d'éthyle sur soie (0,2 0/0).

gression des couleurs vers le bleu : violet de Paris (mélange de méthylrosaniline C¹⁹), violet cristallisé (hexaméthylé), violet à l'éthyle (hexa-éthylé) et violet benzylé.

Pour l'impression, on emploie le procédé applicable à toutes les couleurs basiques (p. 673). Le violet se mélange à une foule d'autres couleurs vapeur.

Laine. — Les violets basiques teignent la laine sur bain neutre, avec addition de sulfate de soude ou de sulfate de zinc; l'emploi d'alun donne des nuances plus mates mais résistant mieux au frottement.

Pour les nuances qui se font sur bain acide, il faut prendre des violets sulfonés. Ils sont assez nombreux; le plus rouge est le *violet à l'acide 4 BN*. (violet benzylé sulfoné), et le plus bleu le *violet à l'acide 7 B*. (dibenzyldisulfométhylrosaniline). Mais les marques les plus intéressantes sont celles qui résistent aux alcalis.

Parmi celles-ci nous avons choisi le *violet à l'acide 6 BN*. [B.] (p. 1007) (échantillon n° 147), le *violet formyle* [C.] (p. 108) (échantillon n° 149), et le *violet 10 B*. [By.] (p. 1010) (échantillon n° 148). Pour le violet acide 4 BN, on recommande d'introduire le colorant dans le bain bouillant.

Ces violets servent énormément à la confection des nuances modes; avec les verts solides aux alcalis ils permettent de réaliser des bleus, genre carmin d'indigo, très appréciés comme vivacité et comme solidité aux alcalis.

Le *violet alcalin* [B.] (échantillon n° 146) s'applique sans acide sur bain de sulfate de soude; il teint la laine même en solution alcaline, ce qui permet de l'employer dans les mêmes baigns que le *bleu alcalin*. On l'utilise beaucoup, dans la proportion de 1/2 à 1 %, pour nuancer des noirs au campêche et leur donner un reflet bleu violacé. Il s'allie également au *bleu de cuve*, ce qui fait qu'il peut remplacer les pieds en bleu de cuve. Par exemple, on teindra la laine au bouillon en bain neutre ou alcalin avec le violet alcalin, puis on remontera en bleu de cuve. Inversement on peut nuancer le bleu de cuve en violet alcalin. Il sert encore à la teinture des tissus mi-laine mi-soie.

Les violets basiques fixés sur laine perdent beaucoup au foulonage, les violets acides perdent moins, quelques-uns même, comme

le violet alcalin, résistent bien. La résistance au frottement des violets basiques ou acides est modérée, et la résistance à la lumière est faible.

Soie. — Tous les violets peuvent s'appliquer sur soie, mais les violets bleus sont les plus consommés, comme le *violet benzylé*, le *violet cristallisé* et le *violet à l'éthyle*. La teinture s'effectue, soit sur bain acidulé d'ac. tartrique, soit sur bain de savon coupé; on entre à 25-30° C., et monte lentement à l'ébullition. Après teinture, on lave et avive à l'ac. tartrique. L'échantillon n° 145 a été fait avec 1,5 % de *violet benzylé* [*P.*].

Pour l'impression sur soie on prépare une pâte en mélangeant à chaud 100 gr. d'eau, 200 c.c. eau de gomme (500 gr. par litre), 10 gr. ac. tartrique, 10 gr. couleur; après refroidissement, on ajoute 50 gr. de solution d'albumine. On imprime, vaporise 1/2 h., lave, sèche et apprête.

Comme bleu de cette série, on emploie le *bleu d'éthyle* de Gerber & Co, qui est un bleu de diphénylamine. L'échantillon n° 143 a été teint avec 0,2 % de ce bleu.

Jute. — On emploie les violets basiques et les violets acides en se servant des mêmes procédés utilisés pour la laine.

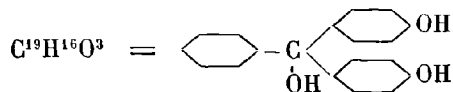
Papier. — Les violets de méthylrosaniline C¹⁹ sont très employés pour la coloration des pâtes à papier; vu la faible valeur du papier, on préfère les violets les moins chers. L'échantillon n° 139 a été coloré avec 0,75 % du violet de Paris.

Cuir. — La teinture des cuirs en violet se fait au trempé dans les conditions que nous avons exposées p. 983.

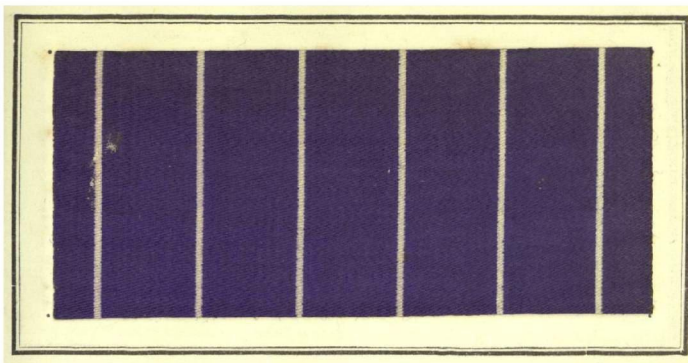
L'échantillon n° 140 a été fait sur peau de mouton scié avec 250 gr. de *violet de Paris* pour 100 peaux.

§ 4. — DÉRIVÉS *p*-DIHYDROXYLÉS

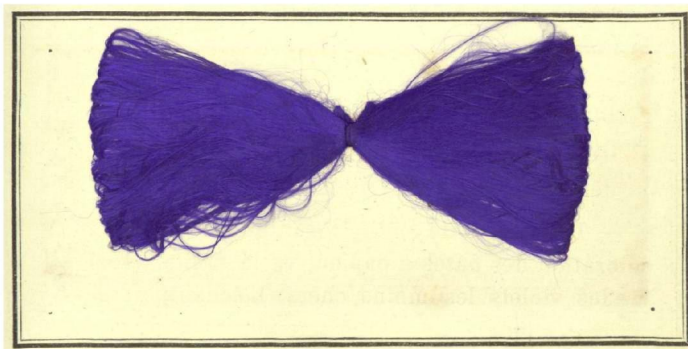
TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₃ 4 HYDROXYLÉ, B₃ 4 HYDROXYLÉ :



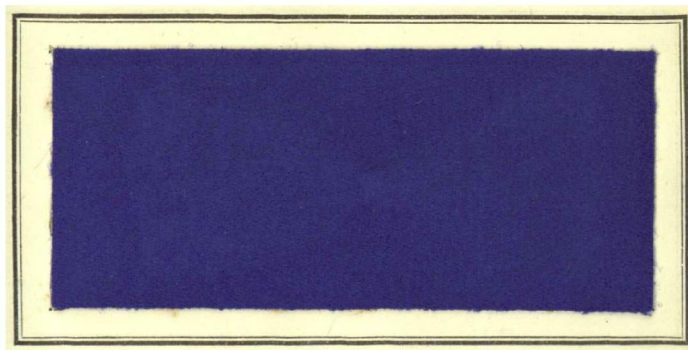
Benzaurine. — On chauffe, au bain-marie, en agitant, 1 mol. phénylchloroforme (C⁶H⁵.CCl³) avec 2 mol. de phénol. Au bout de quelques heures, la réaction est achevée; la masse est rouge et le dégagement de HCl cesse. L'excès de phénol est enlevé à la vapeur



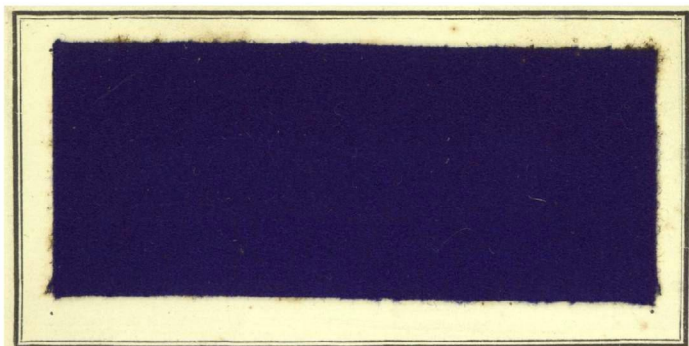
N° 144. — Violet benzylé sur coton.



N° 145. — Violet benzylé sur soie (1.5 0/0).



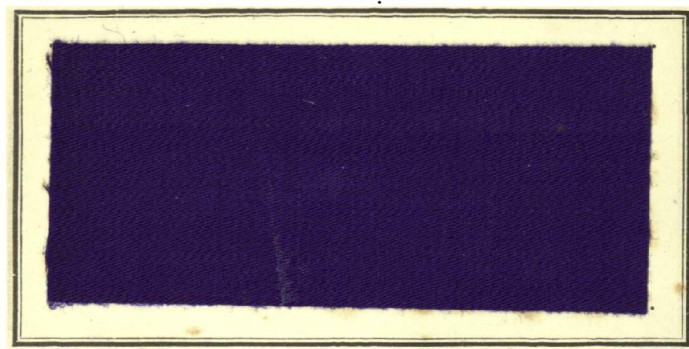
N° 146. — Violet alcalin sur laine.



N° 147. — Violet à l'acide 6 BN sur laine.

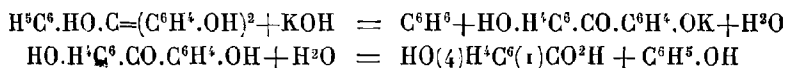


N° 148. — Violet à l'acide solide 10 B. sur laine.



N° 149. — Violet formyle sur laine,

d'eau, puis on traite le résidu par le bisulfite de soude qui dissout le dihydroxydiphénylméthanol et laisse une résine. Le liquide filtré, additionné de HCl, est porté à l'ébullition. Par refroidissement, le dérivé dihydroxylé se dépose; on le soumet à un nouveau traitement au bisulfite (Dœbner & Stackmann). On a ainsi une poudre microcristalline rouge brique, insoluble dans l'eau chaude, soluble en jaune dans l'alcool, l'éther et l'ac. acétique. Graebe & Caro (210), en faisant agir PhCl^3 sur la monohydroxybenzophénone, et condensant, le produit chloré formé, avec du phénol, on obtenu un dérivé dihydroxylé qu'ils considèrent comme identique au corps de Dœbner. Par fusion, avec 4 ou 5 fois son poids de KOH, la benzaurine donne la dihydroxydiphénylméthanone et du benzène puis, par une réaction ultérieure, du phénol et de l'ac. *p.*-hydroxybenzoïque :



Le dérivé diacétylé $\text{C}^6\text{H}^3.\text{C}(\text{OH})(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2$ est en gros prismes incolores, très stables, fondant à 119° C.

Leucodérivé. — Il s'obtient par réduction du carbinol à l'aide de Zn et HCl, ou en condensant 1 mol. d'aldéhyde benzoïque et 2 mol. de phénol (307). Le rendement atteint la moitié du poids de l'aldéhyde. Il est en aiguilles jaunâtres fusibles à 161° C., donnant par nitration ménagée, en milieu acétique, un dinitro, aiguilles fusibles à 133-134° C. Chauffé à l'air, il s'oxyde en donnant le carbinol. Les oxydants n'opèrent cette transformation que partiellement; le ferri-cyanure donne un corps amorphe insoluble dans les alcalis (151).

Dérivé *o.*-hydroxylé. — Le corps obtenu par Liebermann & Schwarzer dans l'action de SO^3H^2 sur l'aldéhyde salicylique et le phénol (184, 211) est probablement un isomère de l'aurine, ayant un OH en ortho du carbone central. (Voir aussi Trezinski, *B.* 16, 2871, et Zulkowsky, *M.* 5, 111.)

§ 5. — DÉRIVÉS *p.*-TRIHYDROXYLÉS

Leur étude est très incomplète et très obscure par suite de la confusion des noms, de la difficulté de purifier ces corps ou de les isoler quand ils prennent naissance dans des réactions complexes, dont le résultat est variable selon la température, comme celle de l'ac. oxalique sur le phénol en présence de SO^3H^2 .

Le peu d'intérêt industriel de ces corps explique, dans une certaine mesure, l'état moins avancé de nos connaissances à leur sujet. Pour éviter toute confusion, nous appellerons :

Aurine ou **ac. rosolique** C¹⁹. — Le corps produit par décomposition de l'hexazoïque de la rosaniline C¹⁹ ou par l'action de CCl⁴ sur le phénol, et que l'on a retiré de la réaction de l'ac. oxalique sur le phénol en présence de SO⁴H².

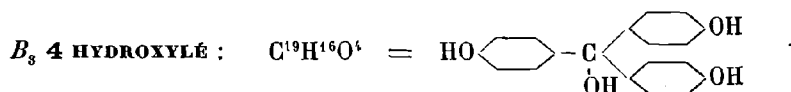
Coralline jaune. — Le produit brut de cette dernière réaction.

Coralline rouge ou **Péonine**. — Le produit brut de l'action, à 150° C, de AzH³ sur la coralline jaune.

Azuline. — Le produit brut de l'action de l'aniline, à 180° C., sur la coralline jaune.

Ac. rosolique C²⁰. — Le corps produit par la décomposition de l'hexazoïque de la rosaniline C²⁰.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 HYDROXYLÉ, B₂ 4 HYDROXYLÉ,



Aurine ou **ac. rosolique** C¹⁹. — Se forme par l'action, sur le phénol, de divers corps :

1° CO + O et phénol, à 250° C. (*Bl.* 34, 340).

2° 10 p. ac. formique, 30 p. phénol, 40 p. ZnCl², à 120° C. (*J. pr.* (2); 23, 549; 25, 273).

3° Ac. formique sur sulfophénol (208; *J. pr.* (2), 5, 193).

4° 1/2 p. oxalique, 1/2 p. SO⁴H² et 1 p. phénol, à 100-130° C. (136; *B. F.* 54910).

5° CHCl³ sur phénol en présence de soude. ? (186, *B. 9*, 423).

6° 8 p. CCl⁴, 30 p. ZnCl², 14 p. phénol à 140-160° C. (*Bl.* 50, 2; *P. A. H.* 12155).

7° CCl³.AzO², AlCl³ et phénol (*B.* 16, 1275).

8° Aldéhyde *p*.-hydroxybenzoïque et phénol ? (184, 211; *B.* 16, 2834).

9° CCl³(C⁶H⁴.OH)² (PhCl³ sur dihydroxydiphénylméthanone) et phénol (210).

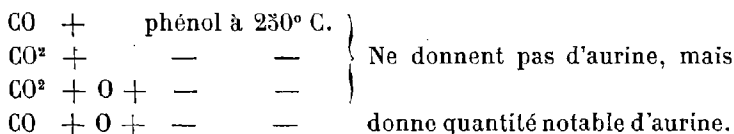
10° CH²(C⁶H⁴.OH)², nitrite de sodium et phénol (316).

11° Par l'ébullition, avec l'eau acidulée, de l'hexazoïque de la rosaniline C¹⁹ (144).

Préparation. — On chauffe, 24 h., à 120-130° C., 1 p. phénol

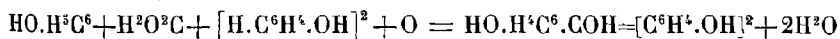
pur, 1/2 p. SO³H², à 66° B., et 0 p., 6—0 p., 7 C²H²O⁴ desséché. Dale & Schorlemmer recommandent de ne pas dépasser 100-110° C. et d'y maintenir seulement 4-5 h. On enlève, par l'eau, l'excès de phénol et d'ac. oxalique et reprend le résidu par l'alcool bouillant. Par addition d'alcool saturé de AzH³, il se précipite une combinaison cristallisée d'aurine et de AzH³, que l'on recueille et qui, laissée à l'air libre, abandonne l'aurine pure en dégageant AzH³ (139).

La théorie de cette réaction n'est pas encore établie avec certitude; de nombreuses hypothèses ont été émises, aucune ne rend compte des faits d'une façon complètement satisfaisante. D'abord, l'ac. sulfurique n'agit que comme déshydratant; en effet, on peut le remplacer par les ac. borique, arsénieux ou arsénique, et même s'en passer, car il se forme de l'aurine en chauffant, à 110-120° C., du phénol et de l'ac. oxalique sec (Prudhomme, *Bt.* 19, 339; 20, 97). On a pensé que CO ou CO², qui se dégagent dans la réaction, joue un rôle dans la formation de l'aurine (139, 175; *J. pr.* (2) 5, 187). Or, d'après de Clermont et Frommel (*Bt.* 31, 340):



De plus, Frésenius n'a pas eu d'aurine en faisant passer CO² dans du sulfophénol chauffé à 140-150° C. Mais (*J. pr.* (2) 5, 184) il en a eu en chauffant, à 150-160° C., du ferrocyanure de potassium et du sulfophénol, fait contredit par Gukassianz (208), et aussi en faisant arriver de l'ac. formique dans un mélange de 1 p. 5 phénol et de 2 p. SO³H² chauffé à 140-150° C. De leur côté, Dale & Schorlemmer (*Bt.* 11, 1556) ont trouvé de l'ac. formique dans l'action du phénolsulfonate de baryum sur l'ac. oxalique. Prudhomme (*loc. cit.*) a démontré que l'ac. sulfophénique n'est pas indispensable à la formation de l'aurine.

Enfin, Nencki a préparé l'aurine en chauffant, à 120° C., 10 p. d'ac. formique, 30 p. phénol et 40 ZnCl². Comme on obtient la couleur au lieu du leucodérivé qui devrait se former, l'auteur admet l'intervention de l'oxygène de l'air :



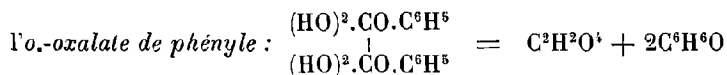
Il semblerait, d'après ces expériences, que l'ac. formique joue un rôle dans la formation de l'aurine par l'ac. oxalique et le phénol. On

a aussi émis l'idée que des aldéhydes pourraient prendre naissance dans cette réaction et l'expliquer. On sait en effet qu'en chauffant du phénol, du chloroforme et de la potasse, il se forme une couleur qui ne serait autre que l'aurine, en même temps qu'il se forme les aldéhydes *o.* et *p.*-hydroxybenzoïque ((Guareschi, *B.* 5, 1055, Reimer & Tiemann, *B.* 9, 824).

Liebermann & Schwarzer (184, 211), se basant sur leurs expériences, pensent que CO dégagé dans la préparation de l'aurine transforme le phénol en aldéhyde salicylique, qui réagit ensuite avec 2 mol. de phénol, et, à l'appui de leur hypothèse, ils ont préparé une couleur en faisant réagir l'aldéhyde salicylique sur le phénol en présence de SO^4H^2 . Mais la couleur ainsi obtenue ne peut être qu'un isomère de l'aurine (voir p. 4035), à moins que dans la réaction, l'aldéhyde salicylique se transforme en aldéhyde *p.*-hydroxy-benzoïque.

Les produits secondaires CO , CO^2 et CH^2O^2 , dont on observe la formation, sont évidemment dus à la réaction seule de SO^4H^2 sur $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, qui est toujours en excès.

Dans la préparation de l'aurine il se forme un sublimé blanc assez abondant, se dissolvant en rose dans SO^4H^2 , en rouge dans les alcalis, fondant à 123-124° C., et se décomposant dans l'eau. C'est



Chauffé en vase clos, à 180° C., il donne H^2O , CO , CO^2 et du phénol; chauffé avec SO^4H^2 , il se transforme en aurine (*B.* 47, 1740).

L'aurine se dissout en rouge dans les alcalis caustiques, d'où HCl la précipite, à chaud, en aiguilles rouge jaune ressemblant à l'ac. chromique (207). Elle cristallise dans les acides en s'y combinant et donne des sels très stables et cristallisant bien.

Avec l'ac. acétique, on a des aiguilles à éclat adamantin ou des aiguilles rouge foncé à reflet bleu; elles perdent H^2O , à 160° C., et fondent vers 220° C. en retenant toujours de l'ac. acétique et en se décomposant. Avec HCl, on a de fines aiguilles qui, séchées à 110° C., réferment encore HCl. D'après Rosenstiehl, ce corps $\text{C}^{19}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{Cl}$ aurait pour formule $\text{ClC}\equiv(\text{C}^6\text{H}^4\text{OH})^3$, et l'opposition de fonctions n'existant pas entre Cl et OH, il n'est pas colorant.

Deux mol. d'aurine s'unissent à une mol. SO^2 , pour donner une

combinaison cristalline $(C^{19}H^{14}O^3)^2SO^3H^2 + 4H^2O$ perdant SO^3 quand on la chauffe (139, 147). Avec les bisulfites alcalins, elle donne des combinaisons cristallines incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool et décomposables par l'ébullition, ou à froid par les acides et les alcalis.

L'anhydride acétique au bain-marie forme un produit $C^{19}H^{14}O^3 + (C^3H^3O)^2O$, tables incolores fusibles à 159-160° C. (207) ou 168° C. (A. 196, 845), qui, traitées par la soude ou SO^3H^2 , régénèrent l'aurine (207, Soc. 1879, 148).

L'évaporation d'une solution alcoolique d'aurine donne des aiguilles rouge mat à reflets verts qui, desséchées à 110° C., ne contiennent plus d'alcool, mais renferment encore de l'eau qu'elles ne perdent qu'à 180-200° C. en donnant un anhydride. A 220° C. elles ne sont pas fondues; chauffées plus haut, elles dégagent une odeur de phénol. Leur formule, à la température ordinaire, est donc $HO.H^4C^6.C(OH)(C^6H^4.OH)^2$, et non pas $O.H^6C^5.C = \underset{|}{(C^6H^4.OH)^2}$. Ce dernier corps ne se forme qu'à haute température.

Les chlorures d'acétyle et de benzoyle transforment l'aurine en triacétyle (p. f. 138-139°C) ou tribenzoyle leucaurine.

En solution acétique, l'aurine se combine au brome pour fournir un dérivé tétrabromé soluble dans les alcalis en violet et teignant la laine et la soie en violet foncé (M. 3, 466).

Avec 4 p. AzO^3H ($d=1.51$), en refroidissant, on obtient un dérivé tétranitré $C^{19}H^{10}(AzO^2)^4O^3$ fusible à 140° C., détonant facilement, se dissolvant en rouge foncé dans les alcalis, donnant un sel barytique $C^{19}H^8(AzO^2)^4O^3Ba$; un sel argentique $C^{19}H^8(AzO^2)^4O^3Ag^2$ et un éther diéthylique $C^{19}H^8(AzO^2)^4O^3(C^2H^5)^2$ (p. f. 105° C.) (B. 17, 1624).

La rosaniline forme avec l'aurine une combinaison insoluble dans l'eau froide et teignant la soie en rouge fuchsine. Distillée avec du zinc, l'aurine fournit différents hydrocarbures, parmi lesquels du benzène et du diphényle, ainsi que du phénol. Les réducteurs la transforment en leucodérivé qui est le trihydroxytriphénylméthane fusible à 138-139° C.

L'aurine est insoluble dans les acides à froid et soluble dans les alcalis. Ses solutions se décomposent, surtout en présence d'alcalis, en donnant de la *p.*-dihydroxybenzophénone et du phénol (189, 190, 201; M. 1, 783). L'eau seule, à 220-230° C., produit la même décom-

position (210). L'aurine en solution alcoolique ou son sel alcalin en solution neutre, teint en jaune la laine, la soie et le coton mordancé. Son pouvoir colorant est faible.

Action de l'ammoniaque. — A froid, elle se combine à l'aurine pour donner des aiguilles brillantes $C^{19}H^{14}O^3(AzH^3)^3$ à reflet bleu d'acier, très instables, perdant leur ammoniaque à l'air (*Soc.* 1879, 148).

A 140-150° C., AzH^3 aqueuse transforme l'aurine en *coralline rouge* ou *péonine* (B. F. 54910) qui renferme de l'azote et qui, distillée avec la potasse alcoolique, donne de l'aniline (Dale & Schorlemmer). Ce serait un mélange d'aurine et de rosaniline C^{19} . Si on chauffe avec AzH^3 alcoolique, quelques jours à 150° C. ou moins longtemps à 180° C., la liqueur rouge devient jaune et renferme de la leucaniline et de la rosaniline. On obtient facilement cette dernière en chauffant, à 120° C., l'aurine avec AzH^3 aqueuse; à 180-200° C., à côté de la rosaniline, il se forme des produits de décomposition (189, 190).

Action de l'aniline. — En faisant bouillir l'aurine avec de l'aniline et un peu d'ac. acétique, reprenant par HCl pour enlever l'excès d'aniline, on a une couleur bleue formée par différents corps; les uns solubles dans l'alcool et l'ac. acétique, les autres insolubles. Si l'on opère à 100° C., il se forme aussi plusieurs corps, l'un est soluble en pourpre dans la potasse, un autre y est insoluble mais se dissout en bleu dans l'alcool acétique et serait, d'après Dale & Schorlemmer, la triphénylrosaniline C^{19} . Le produit brut de la réaction a reçu le nom d'*azurine* ou d'*azuline* et a été fabriqué autrefois industriellement (B. F. 54911).

Aurine tétrabromée. — Elle se forme à chaud, en traitant par un excès de Br l'aurine dans l'ac. acétique cristallisable; ce sont des petits cristaux vert brun à éclat bronzé se dissolvant en violet dans les alcalis et teignant en bain acide, la soie et la laine en violet foncé (*Soc.* 1879, 149). Le sel d'argent $C^{19}H^8Br^4O^3Ag^3$ traité par C^2H^5I donne un éther $C^{19}H^8Br^4O^3(C^2H^5)^3$, fusible à 110-115° C. (B. 17, 1624).

D'après Zulkowsky il se formerait, dans l'action de Br sur une solution acétique d'aurine, le corps $C^{19}H^{10}Br^4O^32IIBr$ de couleur bronzée, soluble en violet dans la potasse, et le corps incolore $C^{19}H^{14}Br^6O^6$ qui se trouve dans les eaux-mères (M. 5, 465).

Leucaurine. — Elle se forme par l'action des réducteurs sur l'aurine. C'est un corps incolore cristallisant dans les acides et se colorant en jaune à l'air. La solution alcaline absorbe de l'oxygène; par

le ferricyanure, elle se colore en rouge sombre, le produit formé n'est pas de l'aurine mais probablement un dérivé quinonique de celle-ci.

La *triacétylleucaurine* (chlorure d'acétyle sur leucaurine) est en aiguilles soyeuses solubles dans l'alcool, l'ac. acétique et décomposables par les alcalis et l'eau bouillante.

Coralline jaune [*P. C.*]. — C'est le produit brut de l'action de l'ac. oxalique, en présence de SO^4H^2 , sur le phénol commercial, c'est-à-dire renfermant plus ou moins de crésols ou d'autres corps phénoliques. Il y a longtemps que l'on a signalé la formation de couleurs en traitant le phénol par divers agents.

Runge (130, 131), dans le résidu de la distillation du phénol brut, trouva un corps colorant qu'il appelle *ac. rosolique*. Tschelnitz (D. 450, 467) prépara le même corps, ou un produit très voisin, en laissant, les huiles lourdes du goudron, en contact plusieurs mois avec de la chaux hydratée.

Smith (*Rép. ch. ap.* 1859, 163) traite le phénol par KOH et MnO^2 . Dusart (*Rép. ch. ap.* 1859, 207) fait un mélange de phénol, de chaux caustique et de lessive de potasse. Jourdin (*Rép. ch. ap.* 1861, 216) chauffe, vers 150°C ., du phénate de soude et du bioxyde de mercure. Schützenberger et Sengenwald (*C. R.* 54, 197) traitent le triiodophénol par l'iode, ou le phénol par le chlorure d'iode (Schützenberger & Paraf).

Perkin & Duppa (*Chem. N.* 1861, 351) font réagir, sur le phénol, l'ac. bromacétique; Körner (*A.* 437, 203) la potasse alcoolique sur le phénol monobromé, et Binder (*Rép. ch. ap.* 4, 54) chauffe, à 150°C ., du zinc et du sulfophénol. Les résultats des analyses donnés par un certain nombre de ces auteurs ne sont pas concordants, ce qui s'explique facilement par l'impureté des corps analysés, et peut-être aussi par ce que ces corps eux-mêmes sont différents l'un de l'autre. Néanmoins on considère, à tort ou à raison, et tout au moins sans preuves, ces couleurs comme de la coralline.

Les réactions précédentes n'ont donné lieu à aucune application industrielle; c'est à Persoz que l'on doit la découverte de la réaction qui permet de préparer industriellement la coralline; elle consiste à faire réagir l'ac. oxalique sur le phénol en présence de SO^4H^2 , et elle fut exploitée, dès 1859, par la maison Guinon, Marnas & Bonnet, de Lyon, qui la breveta seulement en 1862, quand Kolbe & Schmitt (136),

à la suite de leur recherche sur la synthèse de l'ac. salicylique, publièrent un procédé analogue à celui de Persoz.

D'après le B. F. 54910, on chauffe 10 p. de phénol, 4 à 8 p. d'acide oxalique et 3 à 6 p. SO^3H^2 , jusqu'à ce que la couleur soit foncée, on lave à l'eau bouillante, on dessèche le produit et on le concasse.

Kolbe & Schmitt chauffent 5-6 h., à 140-150° C., 1 p. ac. oxalique cristallisé, 1 p. 1/2 de phénol, 2 p. SO^3H^2 . D'après Frésenius (*J. pr.* 1872, 184), le rendement serait de 16-17 % du phénol employé. Zulkowsky (142, 147) a porté ce rendement à 70 % en employant 100 p. phénol, 50 p. SO^3H^2 à 66° B., 15-16 p. d'ac. oxalique déshydraté, chauffant 24 h., à 125-130° C., au réfrigérant ascendant jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, et versant le produit dans l'eau.

La masse résineuse insoluble qui se dépose est séparée des eaux de lavage; celles-ci renferment du phénol, du sulfophénol et SO^3H^2 . De la masse résineuse Zulkowsky (*B.* 11, 391, 1426; 11, 2366) a retiré de l'aurine, de la *méthylaurine* $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$, qui ne serait autre que l'ac. rosolique, de la *leucaurine*, de l'*aurine oxydée*, que l'auteur a trouvé plus tard être du sulfate d'aurine impur, et enfin un corps qui constitue à lui seul les 2/3 du produit et que l'auteur appelle ac. *pseudorosolique* ou *coralline-phtaléine* $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$? dont la coloration, violet rouge dans les alcalis, augmente d'intensité par les oxydants. Étant donnée la difficulté de purifier ces corps et les nombreux corps secondaires qui ont pris naissance dans la réaction étudiée par Zulkowsky, on doit garder une certaine réserve sur les conclusions de son travail.

D'après Dale & Schorlemmer, on évite la formation des produits secondaires précédents et on peut avoir un bon rendement en aurine en prenant quelques précautions, employées avec succès dans une usine, mais qu'ils ne peuvent indiquer. Comme nous l'avons dit, une des causes qui compliquent la réaction est l'emploi de phénol renfermant des homologues. La coralline a beaucoup perdu de son importance industrielle; elle n'est plus employée qu'en petite quantité pour l'impression des tissus de soie pure et sous forme de laques pour les papiers peints. Elle est fabriquée par la maison Picard & C^o de Lyon.

Coralline rouge ou péonine [*P.* C^o]. — Elle se produit en chauffant, à 150° C., 1 p. de coralline jaune avec 2 p. 5 AzH^3 (B. F. 54910). D'après Dale & Schorlemmer, cette couleur, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, ne renferme pas de produits amino-

phénoliques, intermédiaires entre l'aurine et la rosaniline C¹⁹, mais elle est constituée par un mélange d'aurine et de rosaniline C¹⁹ appelé par les auteurs *aurinate de pararosanine* et qu'ils ont obtenu en chauffant mol. égales d'aurine et de pararosanine en milieu alcoolique. D'après Zulkowsky (142, 147) la péonine serait un hydroxydiaminotriphénylméthanol.

La péonine, en solution alcaline, teint la soie en rouge fuchsine, mais en liqueur neutre, elle teint en ponceau. Dans le premier cas la fuchsine seule teint, car l'aurine ne monte pas en solution alcaline; dans le second cas elle tire en même temps que la fuchsine dont elle jaunit la nuance (A. 267, 387).

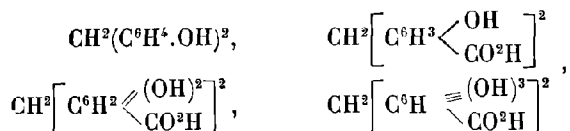
La coralline rouge a un emploi aussi restreint que la jaune. La maison L. Picard de Lyon en produit deux variétés, dont l'une, la **coralline capucine**, est plus orangée que l'autre.

La **rosophénoline** de Lowe (E. P. 5554, 22 nov. 1882) s'obtient en chauffant, à 100-200° C., 1 p. coralline avec 10 p. d'ammoniaque aqueuse ou alcoolique et 1 p. d'ac. benzoïque.

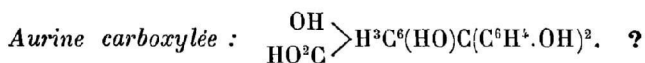
Azuline. — Voir Dérivés *triaminés*, p. 1002.

Dérivés de l'aurine.

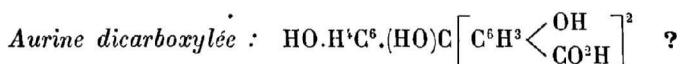
Dérivés carboxylés. — On les obtient en préparant, à l'aide du méthanal, les dérivés suivants du diphenylméthane :



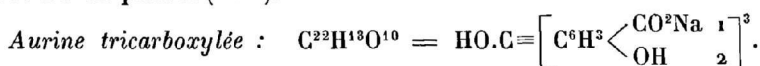
et les condensant, en solution sulfurique, à l'aide du nitrite de sodium, avec les mono, di ou triphénols ou leurs dérivés carboxylés; on a ainsi des aurines ou des hydroxyaurines carboxylées. Ces couleurs, quand il entre dans leur molécule des corps comme l'ac. salicylique, l'ac. β-résorcylique, l'ac. gallique ou le pyrogallol, qui ont des groupes OH et CO²H en ortho, teignent les mordants métalliques; l'aurine ne les teint pas. Leur pouvoir tinctorial croît par l'accumulation des groupes OH et CO²H (316). Le groupe CO²H paraît avoir plus d'influence que OH, car les aurines dicarboxylées dihydroxylées ont des nuances plus faibles et moins vives que les aurines tricarboxylées dihydroxylées (320).



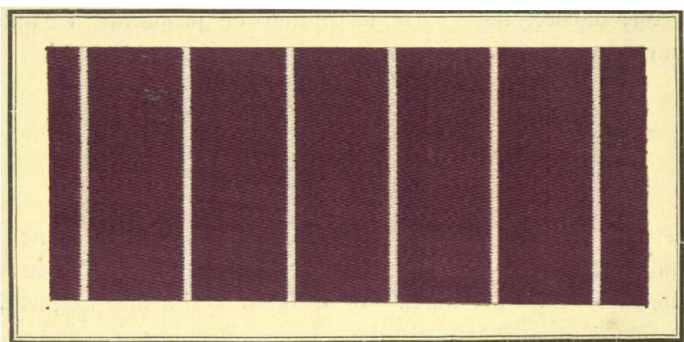
Condensation du dihydroxydiphénylméthane avec 1 mol. d'ac. salicylique. Son sel de calcium est insoluble (316).



Condensation du dihydroxydicarboxydiphénylméthane (1 mol. méthanal, 2 mol. ac. salicylique en présence de HCl concentré), avec 1 mol. phénol (316).



Violet au chrome [G.]. — Dans une solution, chauffée à 60-70° C., et renfermant 2 p. ac. salicylique, 15 p. ac. sulfurique concentré, et 4 p. alcool méthylique, on introduit 1 p. 1/2 AzO²Na solide. Il se dégage des oxydes d'azote, la masse devient jaune rouge foncé, puis vert avec un reflet métallique. Par addition d'eau, la couleur se précipite en flocons rouges. On les recueille, lave à l'eau bouillante, dissout dans la soude étendue jusqu'à ce que la liqueur soit cramoisie, et précipite par HCl.



N° 150. — Violet au chrome imprimé sur coton.

La couleur est une poudre rouge, à reflets vert métallique, soluble dans NaOH en rouge carmin, et dans AzH³ en brun. Les ac. minéraux la précipitent de ces solutions, mais non l'ac. acétique. Avec les oxydes métalliques, en particulier l'oxyde de chrome, elle donne des laques résistant au savon (D. R. P. 49970).

Caro (316) a préparé le violet au chrome en dissolvant 1 molécule $\text{CH}^2 \left[\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^2$ (condensation de 2 mol. ac. salicylique avec 1 mol. d'aldéhyde formique en présence de HCl), et 1 mol. ac. salicylique dans 13 p. SO^4H^2 , et traitant le tout par le nitrite de sodium. Le produit, lavé à l'eau froide, puis à l'eau chaude, est dissous dans un alcali et précipité par HCl. Pour l'avoir complètement pur, on passe par la combinaison sulfite, que l'on décompose à 100° C., puis on fait cristalliser dans l'alcool à 50 %.

Le violet au chrome s'emploie pour l'impression des fibres végétales, sur mordant de chrome. On imprime avec une couleur composée de : 50 p. couleur, 100 p. d'eau ; 750 p. empois d'amidon, 150 p. acétate de chrome à 10° B. ; après vaporisation d'une heure, on passe au bichromate, lave et savonne (Geigy & Co). L'échantillon n° 150 a été fait de cette façon.

Dérivés hydroxylés. — Le méthanal et la pyrocatechine, en présence d'un peu de HCl, donnent le corps $\text{CH}^2(\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2)^2$, fondant à 220° C. en se décomposant, et qui, avec ZnCl^2 , se condense à une 3^e mol. de pyrocatechine pour former une trihydroxyaurine, soluble en rouge dans les alcalis et teignant les mordants de fer et d'alumine en nuances rappelant celles du bois rouge (320).

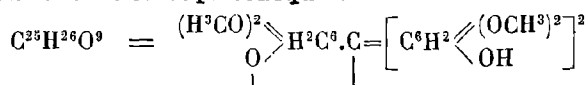
Résaurine : $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^6$. — On chauffe, 1 h., à 140-145° C., 1 p. ac. formique, 2 p. résorcine et 2 p. ZnCl^2 (Nencki & Schmid, *J. pr.* (2) 23, 547). La résaurine est une poudre amorphe très hygroscopique, peu soluble dans l'ac. acétique et les ac. minéraux. Quand elle est pure, ses solutions alcalines sont jaune rouge, sans fluorescence et teignent la laine en jaune. Nencki (*J. pr.* (2), 25, 279) n'a pu préparer son dérivé acétylé ni son dérivé benzoylé.

A côté de la résaurine nous signalerons : 1° la **résorcine-oxaléine**, obtenue par Claus & Andreae (*B.* 10, 1305, Claus, 14, 2563) en chauffant 2-3 h., à 200° C., 1 mol. résorcine et 1 mol. ac. oxalique. Le corps formé, poudre hygroscopique, aurait pour formule $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^7$; il se dissout dans les alcalis en rouge brun ; la solution par dilution prend une forte fluorescence vert mousse. Il donne un anhydride $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^6$, un dérivé tétranitré $\text{C}^{20}\text{H}^8(\text{AzO}^2)^4\text{O}^6$ et un dérivé trisulfonique $\text{C}^{20}\text{H}^9(\text{SO}^3\text{H})^3\text{O}^6$. Bayer (*B.* 4, 662) a eu aussi une couleur jaune en chauffant la résorcine avec SO^4H^2 et l'ac. oxalique.

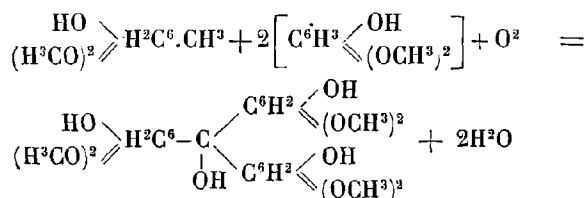
2° Les corps obtenus par Gukassianz (208) en chauffant, 4-5 h., à 120-130° C., 2 mol. résorcine, 1 mol. C⁶H²O⁴ et SO³H² (le poids de la résorcine). Il se dégage volumes égaux de CO² et de CO. Le produit traité par l'eau bouillante est repris par l'alcool; il reste une résine jaune soluble en jaune rouge dans la potasse avec une fluorescence verte (*résorcine oxaléine*)? La partie soluble dans l'alcool se dissout aussi en brun dans la potasse, mais sans fluorescence et serait de la résaurine (B. 14, 2565).

Aurine hexahydroxylée : HOC = [C⁶H²(OH)³]³. — On chauffe, 4 h., à 80° C., 3 p. pyrogallol, 1 p. ac. formique et 1 p. ZnCl². La couleur se fixe sur mordants en nuances ternes (320).

Pittacalle ou **ac. eupittonique** :



Le pittacalle, découvert par Reichenbach dans les résidus du goudron de hêtre, a été étudié par Liebermann (181) et par Hofmann (212, 225, 232), qui en a réalisé la synthèse en oxydant, par l'air, une solution alcaline de pyrogallol diméthylque et de méthylpyrogallol diméthylque, ou en traitant ce mélange par C²Cl⁶ :



On dissout le mélange des éthers dans l'alcool et on ajoute la quantité théorique de soude pour former un sel, plus un excès d'un quart, et on chauffe le tout à 200-220° C. La masse devient bleue et se dissout dans l'eau. Pour enlever les corps qui n'ont pas réagi, on acidule par HCl, agite avec de l'éther, décante l'éther et épuise le liquide chaud par le benzène bouillant. La solution benzénique évaporée donne l'ac. eupittonique. On reprend par l'alcool, filtre et évapore. Pour avoir l'acide cristallisé, on le dissout dans l'alcool bouillant, laisse refroidir et précipite par l'éther. On a ainsi des cristaux rouge clair.

On peut opérer avec les huiles du goudron de bois, d'une densité inférieure à l'eau, en les chauffant avec 25 % de NaOH à 10 %,

filtrant pour séparer celles qui ne se dissolvent pas, et ajoutant 25 p. de NaCl pour 100 p. de lessive filtrée; il se sépare un mélange des éthers pyrogalliques qui donneront la couleur. On filtre, presse, décompose par un acide, et distille l'huile qui se sépare. Ce liquide est porté à l'ébullition avec 3 fois son volume de CO^3Na^2 à 20 %, et on introduit un courant d'air dans la masse. La couleur prend naissance; pour la séparer de l'huile non transformée, on la dissout dans une grande quantité d'eau, on filtre, on précipite l'ac. eupittonique par HCl, redissout dans NaOH, sépare par cristallisation le sel de soude que l'on redécompose par HCl (n. r. p. 9328).

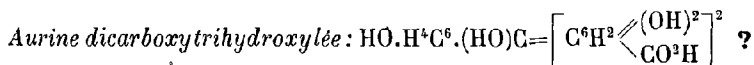
L'ac. eupittonique, cristaux jaune orangé, est soluble en brun dans l'ac. acétique cristallisable, en bleu dans les alcalis et leurs carbonates, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 200° C. en se décomposant. L'eau, à 260-270° C., le dédouble en pyrogallol diméthylé et un autre produit cristallin. Par AzH^3 il donne une triamine (p. 991).

Son éther diméthylique, $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{O}^9(\text{CH}^3)^2$, est en aiguilles jaune d'or, fusibles à 242° C.; son éther diéthylique, $\text{C}^{25}\text{H}^{24}\text{O}^9(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, fond à 202° C.; son dérivé diacétylé, $\text{C}^{25}\text{H}^{24}\text{O}^9(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$, est en aiguilles jaunes fusibles à 265° C.; son dérivé dibenzylé fond à 252° C.

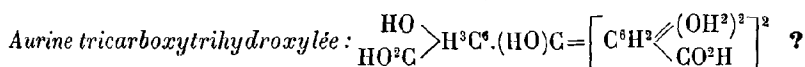
Son sel de soude $\text{C}^{25}\text{H}^{24}\text{Na}^2\text{O}^9$ est en cristaux verts, solubles en bleu dans l'eau. Ses sels alcalino-terreux sont peu solubles.

En liqueur acide le pittacalle teint les fibres animales en orangé; en solution alcaline, les teintures sont bleues et violet bleu sur mordant d'étain.

Dérivés carboxyhydroxylés. — Ils se préparent en condensant les phénols avec : **A**, le tétrahydroxydicarboxydiphénylméthane (3 p. ac. β -résorcylique, 1 p. méthanal à 30 %, et 10 p. HCl au 1/5; p. f. 236° C. en se décomposant) ou **B**, l'hexahydroxydicarboxydiphénylméthane (2 mol. ac. gallique, 1 mol. méthanal et HCl au 1/5).



Condensation de **A** avec 1 mol. phénol (320).



Condensation de **A** avec 1 mol. ac. salicylique. Elle teint les mordants d'alumine en orangé et les mordants de fer en brun violet (316).

Aurine dicarboxylétrahydroxylée : $(\text{HO})^2\text{H}^3\text{C}^6 \cdot (\text{HO})\text{C} = \left[\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \langle (\text{OH})^2 \rangle^2 \\ \backslash \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^2$
 Condensation de **A** avec 1 mol. résorcine (320).

Aurine tricarboxyhexahydroxylée : $\text{HO} \cdot \text{C} = \left[\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \langle (\text{OH})^2 \rangle^2 \\ \backslash \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^3$

Condensation de **A** avec 1 mol. ac. β -résorcylique, ou par condensation directe, en milieu sulfurique, de 3 mol. ac. β -résorcylique, avec 1 mol. méthanal. La couleur teint les mordants d'alumine en brun orangé et ceux de fer en brun (316).

Aurine dicarboxyheptahydroxylée : $\text{HO} \cdot \text{H}^4\text{C}^6 \cdot (\text{HO})\text{C} \left[\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \langle (\text{OH})^2 \rangle^2 \\ \backslash \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^2 ?$
 Condensation de **B** avec 1 mol. phénol (320).

Aurine tricarboxyheptahydroxylée : $\begin{array}{l} (\text{HO})^3 \\ \text{HO}^2\text{C} \end{array} \begin{array}{l} \rangle \\ \rangle \end{array} \text{H} \cdot \text{C}^6 \cdot (\text{HO})\text{C} = \left[\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \langle (\text{OH})^2 \rangle^2 \\ \backslash \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^2 ?$

Condensation de **A** avec 1 mol. ac. gallique. La couleur est soluble dans l'eau chaude et teint en brun les mordants d'alumine ou de fer (316).

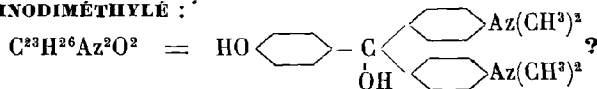
Aurine dicarboxyheptahydroxylée : $(\text{HO})^2\text{H}^3\text{C}^6(\text{HO}) \cdot \text{C} \left[\text{C}^6\text{H} \begin{array}{l} \langle (\text{OH})^3 \rangle^2 \\ \backslash \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^2 ?$
 Condensation de **B** avec 1 mol. résorcine (320).

Aurine tricarboxyeneahydroxylée : $\text{HO} \cdot \text{C} = \left[\text{H}^6\text{C} \begin{array}{l} \langle (\text{OH})^3 \rangle^3 \\ \backslash \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right]^3 ?$

Condensation de **B** avec l'ac. gallique, en refroidissant, ou action directe, en milieu sulfurique, de 1 mol. méthanal avec 3 mol. ac. gallique (316). La couleur est une poudre violette qui s'oxyde facilement en solution alcaline, et teint les mordants en brun.

§ 6. — COULEURS *p*.-DIAMINO *p*.-HYDROXYLÉES

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 4 HYDROXYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 4 AMINODIMÉTHYLÉ :



On introduit, en agitant, 10 p. ZnCl^2 pulvérisé, dans un mélange, chauffé à 100-110° C., de 20 p. $\text{CCl}^2[\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2$, et de 6 p. phénol. Après 12 h., on pulvérise le produit rouge foncé et on le traite à l'eau froide; on filtre et reprend le résidu par l'eau bouillante, filtre et précipite par NaCl .

Sur bain neutre, la couleur teint en rouge violet la laine et la soie (D. R. P. 31321).

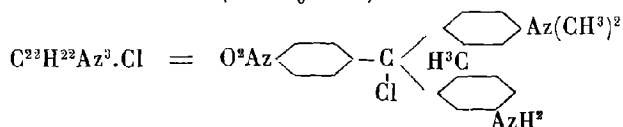
II. — DIPHÉNYL CRÉSYLMÉTHANE

A. — DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANE

§ 1^{er}. — COULEURS *p.*-MONAMINÉES

Couleurs aminométhylées.

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 NITRÉ, *B*₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₃ 2 MÉTHYLE 5 AMINÉ (*chlorhydrine*) :

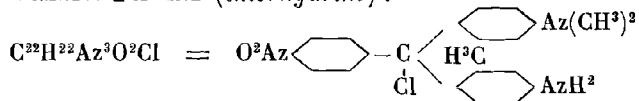


On introduit 27 gr. 2 *p.*-nitrodiméthylaminobenzhydrol dans 300 gr. SO^2H^2 , puis on ajoute 20 gr. *p.*-toluidine et l'on chauffe au bain-marie, vers 60-70° C. Après 12 h., on verse dans l'eau alcaline et traite par la vapeur d'eau. Le produit brut, lavé avec un peu d'alcool, est mis à cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène. La leucobase fond à 202° C. Oxydée par PbO^2 ou le chloranile, elle donne une matière brunâtre teignant faiblement le coton mordancé au tannin; l'oxydation n'est pas nette. Si on acétyle le groupe AzH^2 , le produit formé ne s'oxyde pas par PbO^2 en solution acétique, mais le chloranile le transforme en une couleur teignant en rouge orangé le coton mordancé au tannin et ressemblant au *p.*-aminotriphénylcarbinol. Cette couleur ne se modifie pas sensiblement par désacétylation (74).

§ 2. — COULEURS *p.*-DIAMINÉES

Couleurs aminométhylées.

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 NITRÉ, *B*₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₃ 2 MÉTHYLE 4 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



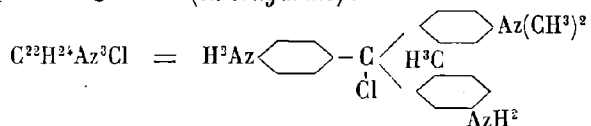
On chauffe, quelques heures, au bain-marie, 26 gr. *p.*-nitrodiméthylaminodiphénylméthanol, 20 gr. *m.*-toluidine, 40 gr. HCl et 40 gr. d'eau. On verse dans l'eau alcaline et entraîne l'excès de *m.*-toluidine par la vapeur d'eau. Le résidu, dissous dans HCl , est précipité par un alcali et séché à 50° C. Après un lavage à l'alcool qui

enlève quelques impuretés, on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant; la leucobase fond à 169° C.; son chlorhydrate est en lamelles blanches solubles dans l'eau.

En oxydant, à chaud, le leucodérivé en solution alcoolique acétique, par le chloranile ou par PbO² à froid, on a un vert jaune teignant la laine, la soie et le coton mordancé au tannin. Ce vert résiste mieux au savon que le vert malachite. Le CH³ en *ortho* par rapport au C central, n'empêche donc pas l'oxydation normale (72).

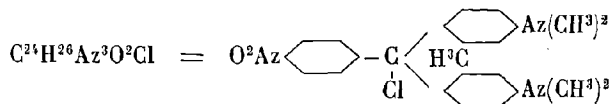
Si l'on acétyle la leucobase, on a un produit qui ne s'oxyde pas par PbO², mais qui, avec le chloranile, donne une couleur teignant le coton mordancé au tannin, en un rouge orangé intense, analogue au produit d'oxydation du diméthylaminotriphénylméthane. Par désacétylation, on régénère le vert jaune.

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINÉ, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 2 MÉTHYLE 5 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



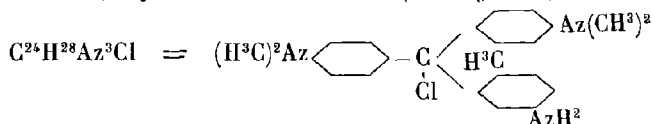
On réduit par Sn et HCl la base nitrée correspondante *p*.-toluidine sur *p*.-nitro hydrol, amino-diméthyle. On enlève Sn par H²S, précipite par AzH³ et fait cristalliser dans un mélange d'éther et de ligroïne. L'oxydation par PbO² fournit un vert très bleuâtre; avec le chloranile, elle est moins nette. Si on acétyle le leucodérivé et que l'on oxyde ensuite avec le chloranile, on a un colorant qui teint en beau rouge le coton mordancé au tannin; par saponification, le vert est régénéré (75).

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B₁ 4 NITRÉ, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



On chauffe, 10 h., au bain-marie, 9 gr. *p*.-nitrodiméthylaminodiphénylméthane, 13 gr. diméthyl-*m*.-toluidine, 10 gr. HCl et 10 gr. d'eau. On purifie comme à l'ordinaire. Par cristallisation dans l'éther, on obtient de belles lames fusibles à 193°C. qui, oxydées par PbO² ou par le chloranile, donnent un vert jaunâtre (Noelting, 72).

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : *B*₁ **4 AMINODIMÉTHYLÉ**, *B*₂ **4 AMINODIMÉTHYLÉ**, *B*₃ **2 MÉTHYLE 5 AMINÉ** (*chlorhydrine*) :



Le leucodérivé s'obtient en refroidissant 27 gr. d'hydrol dans 270 gr. SO^4H^2 ; puis, ajoutant 11 gr. *p*.-toluidine et activant la condensation en chauffant, 6-8 h., à 50-60° C., ou en laissant quelques jours à 15° C. Quand l'hydrol a disparu, on verse dans 2-3 litres d'eau, neutralise à froid par NaOH et traite par la vapeur d'eau. Par refroidissement, la base cristallise; on la purifie en la dissolvant dans HCl, ajoutant un peu de Zn, précipitant par AzH^3 , extrayant à l'éther, séchant la solution étherée sur KOH, ajoutant de la ligroïne (p. è. 60-90° C.) jusqu'à trouble et laissant évaporer dans le vide au-dessus de SO^4H^2 . On obtient ainsi 90-95 % de la théorie, en aiguilles blanches fusibles à 160° C., qui à l'état pur cristallisent bien dans les divers solvants, mais qui, impures, s'y dissolvent trop facilement. Elles se diazotent.

Pour oxyder cette leucobase on en dissout 1 mol. dans 3 mol. HCl, 2 mol. $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ et assez d'eau pour former un volume de 20 c. c. par gramme de base; puis, on ajoute la quantité théorique de PbO^2 . Après quelque temps, on précipite Pb par SO^4Na^2 et isole le colorant sous forme de chlorozincate. C'est une couleur vert bleuâtre (74).

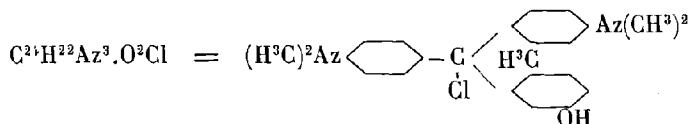
Dérivé diméthylé : $\text{C}^{26}\text{H}^{32}\text{Az}^3\text{Cl}$. — On dissout, dans l'alcool méthylique, 3 gr. 3 de la base aminée, ajoute 6 gr. CH^3I et une solution concentrée de 5 gr. CO^3Na^2 . Quand, par ébullition au réfrigérant à reflux, tout l'iodure a disparu, on reprend par HCl, précipite par AzH^3 et fait cristalliser dans un mélange d'éther et de ligroïne. La leucobase hexaméthylée fond vers 100° C. Oxydée par PbO^2 ou le chloranile, elle fournit un vert bleuâtre (74).

Dérivé diéthylé. — On éthyle la leucobase et oxyde. La couleur qui en résulte est beaucoup plus bleuâtre que celle dérivant de la leucobase aminée.

Dérivé benzylé. — On chauffe, 8-10 h., au réfrigérant ascendant, 1 mol. leucobase, 2 1/4 à 2 1/2 mol. chlorure de benzyle, 1 mol. CO^3Na^2 et 6 à 7 p. d'eau. On traite, ensuite, à la vapeur d'eau et purifie la

base dibenzylée en la dissolvant à chaud dans HCl au 5° et ajoutant HCl concentré. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches fusibles à 186° C. En ajoutant un peu de Zn à la solution chlorhydrique, on a un précipité blanc de chlorozincate. La base, mise en liberté, cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne, en cristaux compacts fusibles à 120° C. qui oxydés donnent un vert bleu très peu soluble. En sulfonant la leucobase et l'oxydant ensuite, on a un vert bleuâtre teignant la laine et la soie en nuances plus bleues que celles des homologues inférieurs décrits dans la D. R. P. 37067 (74).

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 **4 AMINODIMÉTHYLÉ**, B_2 **4 AMINODIMÉTHYLÉ**, B_3 **4 MÉTHYLE 5 HYDROXYLÉ** (*chlorhydrine*) :



On dissout, 36 gr. de la leucobase aminée précédente, dans 70 gr. SO^3H^2 concentré et 2 lit. d'eau, et ajoute, en refroidissant, 7 gr. nitrite de soude, puis chauffe au bain-marie, jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

Après refroidissement, on précipite par AzH^3 ; le rendement en phénol brut est théorique. Le produit, redissout dans HCl, réduit par un peu de Zn, est précipité à nouveau par AzH^3 et extrait à l'éther; la solution étherée séchée est additionnée de ligroïne, jusqu'à trouble et laissée évaporer dans le vide.

On obtient ainsi des aiguilles blanches fusibles à 156° C., solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et les acides, plus difficilement dans la ligroïne et les alcalis. Par oxydation, on a un vert bleuâtre beaucoup moins bleu que la couleur aminée correspondante dont on part (74).

Couleurs amino-éthylées.

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 **4 AMINODIÉTHYLÉ**, B_2 **4 AMINODIÉTHYLÉ**, B_3 **2 MÉTHYLÉ 5 AMINÉ** (*chlorhydrine*) :

La préparation s'effectue de la même façon que pour le dérivé tétraméthylé. La leucobase fond à 103° C. et donne, par oxydation, un vert assez bleuâtre (74).

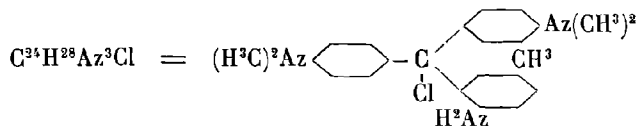
Couleurs amino-méthyléthylées.

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 NITRÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 2 MÉTHYLÉ 4 AMINODIÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :

On chauffe, 24 h., au bain-marie, 6 gr. *p.*-nitrodiméthylamino-diphénylméthanol, 13 gr. diéthyl-*m.*-toluidine, 10 gr. HCl et 10 gr. d'eau. La leucobase est en aiguilles jaunes solubles dans l'alcool et fusibles à 163-166° C. Par oxydation, elle donne un vert (72).

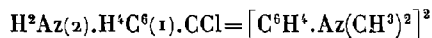
B. — DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANE

DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 3 MÉTHYLÉ 6 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



On chauffe, 12 à 13 h., au bain-marie, 27 gr. d'hydrol, 27 gr. *p.*-toluidine, 45 gr. HCl à 22° B et 100 gr. d'eau. La réaction est moins rapide qu'avec SO^4H^2 et demande un excès de base. On dissout dans 500 c. c. d'eau saturée par NaOH et traite à la vapeur d'eau, en ayant soin de suspendre cette opération de temps à autre pour pulvériser la leucobase qui retient énergiquement de la *p.*-toluidine. Le produit, lavé à l'alcool, cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles fusibles à 180° C., moins solubles dans l'alcool que son isomère en *ortho* (p. 1052). On arrive à 73-80 % du rendement théorique.

La leucobase oxydée donne une très faible quantité d'un bleu violacé. Elle se comporte donc comme son homologue inférieur :



Si on acétyle avant d'oxyder, on a un *vert pur*, qui se transforme en vert très bleu quand on le saponifie à chaud par HCl ou NaOH alcoolique. La leucobase dibenzylée ne s'oxyde pas plus nettement que quand elle n'est pas substituée.

DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 3 MÉTHYLÉ 6 HYDROXYLÉ (*chlorhydrine*) :

On procède de la même façon que pour son isomère. La leucobase est en aiguilles blanches fusibles à 129-130° C., identiques au corps obtenu en condensant l'aldéhyde $OHC_{(1)}C^6H^4(3)CH^3(4)OH$ avec 2 mol.

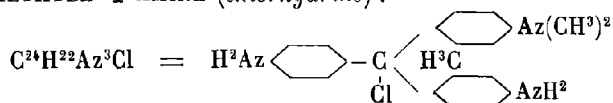
diméthylaniline, ce qui établit sa constitution. L'oxydation par PbO^2 en solution acide n'est pas nette; il se forme une couleur vert bleu (74).

§ 3. — COULEURS *p*-TRIAMINÉES

A. — DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANE

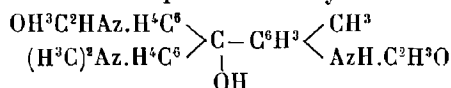
Couleurs amino-méthylées.

DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINO, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 2 MÉTHYLÉ 4 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



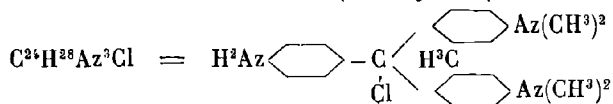
On réduit le dérivé *p*-nitré correspondant (p. 1050). Par oxydation de la leucobase, au moyen de PbO^2 en solution acétique, on a un violet rougeâtre.

Le leucodérivé fournit un produit diacétylé :



fusible à 130° C., qui ne s'oxyde pas par PbO^2 mais donne, avec le chloranile, un rouge violacé teignant le coton en rouge mordancé au tannin. Par désacétylation, on retrouve le violet rouge primitif (Noelting, 72).

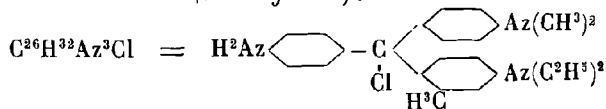
DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 2 MÉTHYLÉ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



La leucobase obtenue par réduction du dérivé nitré (p. 1051) s'oxyde en donnant un violet semblable, comme nuance, au violet méthyle ordinaire (72).

Couleurs méthyléthylées.

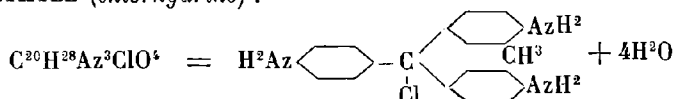
DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



Par réduction du dérivé nitré correspondant (p. 1054). L'oxydation de leucodérivé conduit à un violet ressemblant au violet méthyl.

B. — DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANE

DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINÉ, B_3 4 AMINO 5 MÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



Fuschine [*P.*] [*B.*] [*By.*] [*C.*] [*M.*], **Rubine** [*A.*], **Magenta**, **rouge d'aniline**, **roséine**, **azaléine**, **solférino**, etc.

Runge, le premier, en 1834 (130, 131), signala la formation de couleurs bleu violet et rouge ponceau, en traitant l'aniline par le chlorure de chaux. Hofmann, en 1843 (133), observa des colorations bleues jaunes et rouge écarlate dans l'action de l'ac. nitrique sur l'aniline. Nathanson, en 1856 (134) mentionna la formation d'un liquide rouge dans la réaction du chlorure d'éthylène sur l'aniline.

Le 20 septembre 1858, Hofmann communiqua à l'Académie des sciences de Paris ses recherches sur l'action en tube scellé, à 170-180° C., du chlorure de carbone sur l'aniline et il indique la formation, dans cette réaction, de corps se dissolvant dans l'alcool en rouge cramoisi foncé. Il est évident que ce travail, publié par différents journaux, reproduit dans les traités de Berzélius et de Gerhardt, dut avoir une influence considérable sur les expériences qui suivirent.

Gerhardt (*Chim. org.* 3, 109; Firmin-Didot, 1854) dit que dans la préparation de l'ac. sulfanilique, quand on chauffe trop haut, on a une solution aqueuse rouge; plus loin (p. 110) on trouve : « quand on chauffe l'ac. sulfanilique avec l'ac. nitrique concentré, il se dégage des gaz et il se produit un liquide rouge foncé, qui à froid laisse déposer une matière résineuse sans cristaux ».

Berzélius (*Chim.* 6, 215; Firmin-Didot, 1850) constate que dans l'action de l'ac. nitrique fumant sur l'aniline, la liqueur passe par toutes les nuances pour arriver au rouge écarlate. A la page 211, on trouve : « avec le sulfate ferrique, le sulfate d'aniline forme un liquide rouge foncé, l'aniline se change en résine rouge et la solution contient de l'oxyde ferreux ».

Le 8 avril 1859 (B. F. 40 631), Renard et Franc, de Lyon, brevè-

tèrent la préparation, en grand, d'une couleur rouge par un procédé dû à leur chimiste Verguin et différant de l'expérience d'Hofmann. Il consistait dans l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline. Dans une série d'additions ils réservèrent un grand nombre de corps comme susceptibles de produire la couleur.

Dans le tableau suivant, nous avons résumé, d'après l'ordre chronologique, les réactions nombreuses qui donnent des couleurs rouges à l'aide de l'aniline et dont un certain nombre, brevetées, furent l'origine des fameux procès de la fuchsine. Quand nous disons aniline, il est bien entendu que nous parlons du produit de l'époque, formé, comme on l'a montré depuis, par un mélange d'aniline, d'o- et de *p*-toluidine et désigné, aujourd'hui, sous le nom d'aniline pour rouge. Il est également entendu que, dans ces réactions, les colorations obtenues sont très variables, par suite de la formation simultanée de plusieurs couleurs.

Chlorure d'or.	} Runge.		<i>P.</i> 1834, 31, 65; <i>M. S.</i> 1863, 533.
Chlorure de chaux.			
Bichromate de potasse.			
Ac. nitrique.	Hofmann.		1843, (43).
Chlorure d'éthylène.	Natanson.		1856, (133).
Bichlorure de carbone.	Hofmann.		<i>C. R.</i> 20 sept. 1858, p. 492.
Chlore.	Bolley.		<i>D.</i> oct. 1858.
Ac. chromique.	Roquencourt et Dorot.		<i>B. F.</i> 38939, 1 ^{er} déc. 1858.
Chlorure de cuivre.	} Renard frères et Franc.		<i>B. F.</i> 40635, 8 avril 1859.
Bichlorure de mercure.			
Bichlorure d'étain.			
Perchlorure de fer.			
Permanganate de potasse.	G. Williams.		<i>E. P.</i> 1090, 30 avril 1859.
Peroxyde de manganèse et SO ² H ² .	Kay.	Harmaline.	<i>E. P.</i> 1155, 7 mai 1859.
Chlore ou chlorure de chaux.	Beale & Kirkham.		<i>E. P.</i> 1205, 13 mai 1859.
Peroxyde de manganèse.	} David Price.	Roséine.	} <i>E. P.</i> 1288, 25 mai 1859. (Ce serait une safranine, voir p. 697).
Peroxyde de plomb (2 mol.) (av. 1 mol. ou a la violanine).			
HCl et ac. pyroligneux.	H. Kœchlin.		<i>Rép. ch. ap.</i> , sept. 1859.
Bichlorure d'étain hydraté.	Renard frères.		1 ^{re} add. du 1 ^{er} oct. 1859.
Azotate mercurieux.	} Durand et Schlumberger.		} Pli each. du 23 oct. 1859. <i>B. M.</i> 1860, 170.
Bichlorure de mercure et amalgame d'étain.			
Tous les sels des oxydes métalliques basiques, et notamment le nitrate mercurique.	Gerber Keller.	Azaléine.	<i>B. F.</i> 42621, 29 oct. 1859.
Iodure stannique.	} Renard frères.		} 2 ^e add. du 19 nov. 1859.
Bromure stannique.			

1058 COULEURS p.-TRIAMINÉES DU DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANE.

Chlorure titanique.	}	Renard frères.	2 ^e add. du 19 nov. 1859.
Nitrate mercurieux.			
Nitrate mercurique.			
Sulfate mercurieux.			
Sulfate mercurique.			
Fluorure mercurique.			
Bromure mercurique.			
Sulfate stanneux.			
Sulfate stannique.			
Nitrate d'argent.			
Chlorate de mercure.	}	Renard frères.	3 ^e add. du 26 nov. 1859.
Bromate de mercure.			
Iodate de mercure.			
Chlorure uranique.			
Nitrate uranique.			
Nitrate ferrique.	}	Heilmann, d'après Gerber Keller.	E. P. 2800, 17 déc. 1859.
Divers sels et oxydes parmi lesquels l'ac. arsénique.			
Sesquichlorure de carbone.	}	Renard frères.	4 ^e add. du 17 déc. 1859.
Iodoforme.			
Iodure d'amyle.		Williams.	E. P. janv. 1860.
Ac. arsénique sec.		Medlock.	E. P. 126, 18 janv. 1860.
Ac. nitrique.		Lauth et Depouilly.	B. F. 44930, 24 janv. 1860.
Ac. arsénique en solution concentrée.	}	Nicholson.	E. P. 184, 25 janv. 1860.
Oxyde de plomb.			
Ac. arsénique.		Girard et de Laire.	B. F. 43809, 6 fév. 1860.
Azotate de plomb.		Renard frères.	5 ^e add. du 14 fév. 1860.
Furfurol.		Girard et de Laire.	B. F. 44958, 1 ^{er} mai 1860.
—		Caro & Dale.	E. P. 1307, 26 mai 1860.
—		Stenhouse.	A. 74, 282.
—		Persoz.	<i>Rép. chim. ap.</i> , 220, juil. 1860.
Perchlorure d'antimoine.	}	Smith.	E. P. 1945, 11 août 1860.
Oxyde stannique.			
— ferrique.			
— mercurique.		—	E. P. 1990, 17 août 1860.
Chlore en solution.		Gerber Keller.	B. F. du 7 sept. 1860.
Peroxyde de bismuth.		Dufour, Deperdu- sen et Boulogne.	B. F. 47004, 10 oct. 1860.
Ac. nitrique.	}	Gratrix, d'après Paraf.	E. P. 2794, 14 nov. 1860.
Nitrate d'antimoine.			
— de nickel.		Guigon.	B. F. du 13 déc. 1860.
Chlore.		J. Dale & Caro.	C. N. 79, 2 fév. 1861.
Nitrate de plomb.	}	Starck.	E. P. 316, 8 fév. 1861.
Ferricyanure de potas- sium et un acide.			
Nitrate de plomb.		Martin.	E. P. du 22 fév. 1861.
Vapeurs nitreuses et un acide.	}	Mène.	M. S. 159, 15 mars 1861.
Ac. iodique.			
Ac. iodique.		Lauth.	M. S. 337, juil. 1861.
Sel d'étain et nitrobenzène.		—	M. S. 1861, 338.
Nitrobenzène, tournure de fer et HCl (sans aniline).	}	Laurent et Cas- thelaz.	Érythro- benzine.
Chauffer un sel d'aniline avec du sable.			
Indigo bleu.		Delvaux.	B. F. 51962, 18 déc. 1861, 52791, 53534, 53535.
		Fol.	<i>Rép. Chim. ap.</i> 1862, 181.

Ac. chromique.	Delvaux,	<i>C. R.</i> 60 , 1100, 1865.
Chlorure de zinc.	Vohl.	<i>J.</i> 661, 1865.
Chlorure de mercure.	Städeler.	<i>J.</i> 630, 1865.
Nitrobenzène, HCl et chlo- rure ferrique.	Coupiér.	<i>B. F.</i> 71106, 5 avril 1866.
Eau oxygénée.	Luthringer.	Géranosine. <i>B. F.</i> 77404, 7 août 1867.
Azotate de plomb et ac. acétique.	Ulrich.	<i>B. F.</i> 84872, 18 mars 1869.
Brome.	Brunner & Bran- denburg.	<i>B.</i> 10 , 1844, 1877.
Chloronitrobenzène ou ni- tronaphtalène et chlo- rure ferrique.	Lange.	<i>B.</i> 18 , 1918, 1885.

Un certain nombre de ces réactions furent employées industriellement. Le procédé d'Hofmann fut rendu pratique par Lauth (41), Dollfus Galline, Monnet et Dury (36); Gerber Keller fabriqua quelque temps par le procédé au nitrate mercurique, Lauth et Depouilly avec l'ac. nitrique. Le monopole exclusif accordé à Renard frères et Franc vint arrêter ces fabrications.

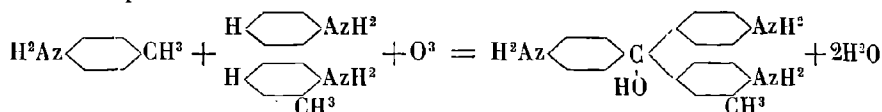
Deux procédés seulement restèrent et sont encore employés aujourd'hui : le procédé Coupiér au nitrobenzène (*B. F.* 71106, 5 avril 1866) et le procédé à l'ac. arsénique breveté en Angleterre par Heilmann le 10 décembre 1859, Medlock le 18 janvier 1860, et en France par Girard et de Laire le 1^{er} mai 1860.

D'autres synthèses, fondées sur des réactions rationnelles, ont été réalisées, sans pouvoir remplacer avantageusement, au point de vue économique, les procédés ordinaires.

Procédé à l'ac. arsénique. — L'aniline pour rouge employée bout entre 182-200° C. et renferme, à peu près, parties égales d'aniline et de toluidines; on la chauffe, quelques heures, à 180-200° C., avec 1 p. 15 d'ac. arsénique sirupeux renfermant 70 à 75 % de produit solide. La cuite est alors soumise à une série de traitements appropriés et fort longs, destinés à séparer la couleur des produits arsénicaux et des autres matières formées pendant la réaction : mauvaniline, violaniline, chrysaniline, résines, etc.

On ne connaît pas bien toutes les phases de cette réaction complexe et brutale; son équation complète ne peut donc se formuler. Ce que l'on sait, c'est que l'aniline seule ne donne pas de fuchsine et qu'il faut la présence de la *p.*-toluidine. Dans les échappés, c'est-à-dire les portions des bases qui distillent pendant l'opération, on retrouve de l'aniline, de l'*o.*-toluidine et peu ou pas de *p.* toluidine. Le carbone

central est donc fourni par le CH³ de la *p*-toluidine, et l'équation de cette partie de la réaction est :



Mais la fuchsiné formée d'après cette équation ne correspond qu'à un tiers environ du poids des bases mises en réaction. Un tiers de ces bases distille et constitue les échappés; l'autre tiers sert à former les produits secondaires de l'opération.

D'une cuite normale de fuchsine, on retire :

- 1° Ac. arsénieux et arsénique ;
- 2° Arsénite et arséniate d'ammoniaque ;
- 3° Des matières ulmiques ;
- 4° La couleur brute, mélange complexe renfermant :

- | | | |
|-------------------|---|---|
| a) La fuchsine. | } | Rosaniline en C ¹⁹ (pararosaniline). |
| | | — en C ²⁰ (rosaniline). |
| | | — en C ²¹ (rosotoluidine). |
| b) La phosphine. | } | Chrysaniline en C ²⁰ . |
| | | — en C ²¹ (chrysotoluidine). |
| c) Les indulines. | } | Violaniline. |
| | | Mauvaniline. |

d) Des matières colorantes brunes.

5° Des leucanilines provenant de la réduction des rosanilines.

Procédé Coupier. — Il consiste à se servir, pour oxyder l'aniline, de nitrobenzène en présence de chlorure de fer. On croyait que le dérivé nitré se réduisait en dérivé aminé qui prenait part à la formation de la fuchsine. D'après Lunge (279), il n'en est rien ; les corps nitrés, en présence de HCl et d'agents de transport d'oxygène, comme le chlorure ferreux, le vanadate d'ammonium, n'agiraient que comme oxydants, avec dégagement d'azote et formation de carbure. Quand ils renferment des groupes CH³, ils peuvent entrer dans la formation des rosanilines en fournissant l'atome de carbone central.

Un mélange d'aniline et de toluidine, avec HCl et une trace de chlorure ferreux ou de vanadate d'ammonium, donne de la fuchsine identique à la fuchsine commerciale, quel que soit le dérivé nitré employé, nitrobenzène, nitrobenzène chloré, nitraniline, dinitroben-

zène, nitronaphtalène. Il se forme des carbures avec dégagement d'azote.

Un mélange de nitrobenzène, de *p*-toluidine et de son chlorhydrate ne donne pas de fuchsine. L'aniline et le *p*-nitrotoluène fournissent de la fuchsine et, à côté, de la phosphine et des indulines; les échappés renferment de l'aniline, du benzène et du *p*-nitrotoluène. Le *p*-nitrotoluène sulfonique fournit de la fuchsine, sans trace de fuchsine sulfonique. Avec l'*o*-nitrotoluène, le dinitroxyène et le trinitromésitylène il se forme de la fuchsine avec dégagement de CH^3Cl , et d'autres dérivés chlorés du méthane.

Procédés synthétiques. — Ce sont les mêmes que nous avons indiqués pour la pararosaniline; ils consistent à condenser l'*o*-toluidine avec le diaminodiphénylméthane et à oxyder le triaminodiphénylcrétylméthane formé. Cette oxydation est délicate, et donne de mauvais rendements. Mais, d'après Eberhard & Welter (333), on arriverait à des rendements théoriques, en chauffant, avec de l'*o*-toluidine et de l'ac. arsénique, le corps $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{AzH.H}^2\text{CAz} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$, obtenu par l'action de CH^3O sur l'aniline en présence de potasse alcoolique. Il y a une transposition moléculaire, précédée ou suivie d'une condensation avec l'*o*-toluidine, et la fuchsine se forme par oxydation avec des rendements quantitatifs.

La constitution de la rosaniline est sortie des travaux d'Hofmann, Rosenstiehl, Caro, Wanklyn, Liebermann, Gräbe, E. et O. Fischer, etc.

C'est Hofmann qui détermina sa composition centésimale (10). Avant ce magistral travail, quelques autres avaient été publiés, mais ils concernaient des produits impurs, et ils n'ont plus qu'un intérêt historique (2, 3, 4, 30, 33, 34, 106).

Rosaniline $\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{Az}^3\text{O}$. — Préparée par précipitation de ses sels à l'aide des alcalis, elle cristallise dans l'eau bouillante et dans l'alcool, en aiguilles ou en tablettes complètement blanches mais rougissant rapidement à l'air sans augmenter de poids (Hofmann); elle rougit aussi par fusion, sans changer de composition. Elle se dissout dans l'eau bouillante (2-3 %/100) l'éther, l'alcool froid (10 %/100), les alcalis dilués et l'ammoniaque (3-4 %/100). Elle déplace, à froid, l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux (Hofmann); et, à chaud, précipite les sels de Mg, Zn, Hg, Pb (Prudhomme). Les réducteurs (H^2S , sulfures, SO^2 , SnCl^2), la réduisent à l'état de leucodérivé. Les oxydants la détruisent

ou la transforment en nouvelles couleurs violettes, jaune brun ou jaune orangé, comme, par exemple, la **géranine** de Luthringer (eau oxygénée sur la rosaniline), l'**écarlate** d'Ulrich (azotate de plomb sur rosaniline). Chauffée, 14 h., avec HCl, elle se scinde en *p.*-diaminobenzophénone et toluidine. En vase clos, à 180-200° C., avec 10-15 fois son poids de HI, elle se détruit en leucaniline, aniline, *o* et *p.*-toluidine. Chauffée, à 235-270° C., avec de l'eau, elle se décompose en divers corps variant selon la température. On trouve du phénol, de l'ammoniaque, de la *p.*-dihydroxydiphénylméthanone, son homologue, la *p.*-dihydroxyphénylcrésylméthanone, le corps intermédiaire, l'hydroxy-aminophénylcrésylméthanone, une base $C^{20}H^{20}Az^2O^2$ (p. f. 176° C.) et un acide $C^{20}H^{12}AzO^3$ (211; 261).

La rosaniline ne réagit pas à froid avec Cl et $SbCl^5$; à chaud, il se forme de faibles quantités de C^6Cl^6 , de CCl^4 et une masse renfermant de l'azote (265).

Avec l'ac. nitreux, elle donne un hexazoïque qui, décomposé par l'eau bouillante, fournit l'ac. rosolique (Z. 1866, n. f. 2, 2, 511). La **zinaline** de Vogel, obtenue par l'action de l'ac. nitreux sur une solution aqueuse ou alcoolique de rosaniline et évaporation au bain-marie, est, probablement, un mélange de rosaniline, d'ac. rosolique et de produits intermédiaires hydroxyaminés ?.

L'ac. nitrique la transforme en dérivé nitré (D. R. P. 59220): si l'on prolonge l'action, on a des corps dont les dérivés platiniques sont excessivement explosifs. L'ac. sulfurique (D. R. P. 2096) ou SO^3HCl (D. R. P. 8764) la dissolvent en la changeant en sulforosaniline. L'ac. formique, à 180-200° C., donne de nouveaux colorants, variant du rouge écarlate au brun; l'ac. salicylique se comporterait de même. Avec l'anhydride acétique, Renouf a préparé une tétracétyrosaniline (260).

Les aldéhydes forment, avec la rosaniline, des couleurs violettes et bleues, de formules complexes, découvertes par Lauth (82 et p. 846). Trillat (Bl. 1893, 9, 565), en faisant réagir, au bain-marie, CH^2O sur la rosaniline en présence de SO^4H^2 , a eu un violet bleu, très sensible à la lumière, se fixant sur les fibres textiles et en particulier sur le coton non mordancé.

Le cyanure de potassium forme, avec la rosaniline, une hydrocyanorosaniline $C^{20}H^{20}CyAz^3$, en cristaux blancs.

La rosaniline remplace facilement l'hydrogène de ses groupes aminés par des radicaux alcoylés ou aromatiques, pour donner de nou-

velles bases de matières colorantes violettes ou rouge violet. L'aniline (B. F. 4833), les toluidines (270), les naphtylaminés (127, 270) s'unissent à la rosaniline avec perte de AzH^3 et formation de bleus insolubles. Les dérivés halogénés aromatiques, comme le bromonaphtalène, les benzène-chloronitrés, s'unissent aussi à la rosaniline pour donner des violets ou des marrons (Noelting). Chauffée, 10-15 h., à 210-220° C., elle dégage AzH^3 et se transforme en un violet qui est, sans doute, une phénylrosaniline (Nicholson).

La rosaniline donne plusieurs séries de combinaisons avec les acides. Les plus intéressantes se forment avec 1 mol. d'acide et sont regardées, par Rosenstiehl, comme des dérivés d'un alcool tertiaire. La fuchsine devient la chlorhydrine du *p*-triaminodiphénylcresylméthanol. Ces corps sont, en général, fort beaux, colorés en vert mordoré brillant, complémentaire de la couleur qu'ils donnent en teinture (Chevreul, 9). Hofmann a décrit d'autres combinaisons renfermant 2 et 3 Cl. ; ils sont jaune brun et se dissolvent également en jaune brun dans l'eau. D'après Rosenstiehl, ce sont les mono et dichlorhydrate de la chlorhydrine et, conformément à sa théorie, il a pu préparer le trichlorhydrate renfermant Cl^4 (75).

Éthers. — *Monochlorhydrine (Fuchsine)*. Séchée à 130° C., elle renferme $C^{20}H^{20}Az^3Cl$. Elle est en tables rhombiques mordorées, d'une densité égale à 1.22, se dissolvant dans 400 p. d'eau froide, 80-100 p. d'eau bouillante, et très solubles dans l'alcool. Elle est décolorée par l'ac. sulfureux et les bisulfites; la solution se recoloré par l'action des aldéhydes et constitue un réactif pour déceler ces corps (H. Schiff, *A. Ch.* 1866, 140, 92 et 247).

Chauffée à 180° C., avec l'acétamidé, elle donne un dérivé monoacétylé se dissolvant en violet dans l'alcool, et dont la base est soluble en rouge dans l'alcool. Traitée par les alcalis, elle perd son chlore et se transforme en rosaniline.

La fuchsine a un emploi industriel considérable. Elle sert à la teinture de la soie, de la laine, du coton, du jute, des peaux, des plumes; elle est employée pour la coloration des bois, de la vannerie, de la sparterie, du papier, des fleurs artificielles, des allumettes chimiques, etc., etc.

Le chlorhydrate de la *chlorhydrine* $C^{20}H^{21}Az^3Cl^2$ est en aiguilles bleu foncé; le dichlorhydrate $C^{20}H^{22}Az^3Cl^3$ est en aiguilles brunes peu solubles perdant $2HCl$ à 100° C. La *bromhydrine* $C^{20}H^{20}Az^3Br$ est un peu moins soluble que la chlorhydrine.

L'*ether sulfurique* ($C^{20}H^{20}Az^3$) $^2SO^4$ est en cristaux mordorés solubles dans l'eau (1.2% à 15° C., 8% à 100° C.) et dans l'alcool.

L'*ether nitrique* $C^{20}H^{20}Az^4O^2$ constituait l'*azaléine* de Gerber Keller et le rouge de Lauth et Depouilly.

Le *picrate* est en belles aiguilles difficilement solubles dans l'eau.

Le *tannate*, préparé industriellement par Lauth et Depouilly, au début de la fabrication de la fuchsine, a été étudié par Kopp. C'est une poudre rouge insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'ac. acétique (*Rép. ch. ap.* 1862, 257).

Le *chromate* est un précipité rouge brique.

L'*arséniate* est en petits tétraèdres aussi solubles que le chlorhydrate.

Leucaniline $C^{20}H^{21}Az^3$. — Elle s'obtient : 1° en réduisant la fuchsine par HCl et Zn et précipitant par l'acétate de soude ; 2° par condensation du diaminodiphénylméthane avec l'*o.*-toluidine.

La leucaniline, précipitée par AzH^3 d'une solution de son chlorhydrate cristallisé, est une base anhydre très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau froide. Elle fond, vers 100° C., en un liquide rouge. L'ac. nitreux la transforme en hexazoïque qui, décomposé par l'alcool, donne le diphénylcrésylméthane, fusible à 50°, 5 C.

Les oxydants la transforment en rosaniline, avec de mauvais rendements. L'anhydride acétique la change en dérivé triacétylé, fusible à 168° C., qu'une oxydation, par le bichromate en solution acétique, transforme en triacétylrosaniline, laquelle, saponifiée par HCl, redonne de la fuchsine.

Le trichlorhydrate $C^{20}H^{21}Az^3(HCl)^3 + H^2O$ est en tablettes rectangulaires, se combinant au chlorure de platine pour donner $[C^{20}H^{21}Az^3.3(HCl)]^2PtCl^4 + 2H^2O$, cristallisant en prismes définis. Hofmann n'a pu obtenir le monochlorhydrate.

Dérivés sulfoniques de la rosaniline.

Dérivés trisulfoniques : $\left[\begin{array}{c} H^2Az \\ \diagdown \\ NaO^3S \end{array} \right] H^3C^6 = C - C^3H^2 \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown CH^3 \\ SO^3H \end{array} \quad (\text{Sel disodique.})$

Fuchsine S [B.] [A.], **fuchsine acide** [P.] [M.], **magenta acide** [B.]. — On traite, à 120-170° C., 10 p. de rosaniline, séchée à 110° C., par 40 p. SO^4H^2 à 20% SO^3 . Quand une tête se dissout dans les alcalis, on verse dans l'eau, saturé par un lait de chaux, filtre et précipite la chaux par CO^3Na^2 . Comme le sel neutre de soude est déliquescent, on

le transforme en sel acide en le traitant par la quantité voulue de HCl et évaporant à sec (D. R. P. 2096).

On a employé pour cette sulfonation la chlorhydrique SO^3ClH (HCl sur SO^3H^2 à 45 % SO^3) (D. R. P. 8764); un mélange de SO^3H^2 et de $\text{Ph}^3\text{O}^3\text{H}^2$, qui agit comme un SO^3H^2 à 25 % SO^3 (D. R. P. 19721); l'anhydride ou la chlorhydrique éthionique (éthylène et SO^3 ou $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ sur SO^3 ; D. R. P. 19847). Kalle chauffe, dans un gaz inerte, à 180-200° C., en remuant, le sulfate acide de rosaniline mélangé à du sable (D. R. P. 19715).

On a aussi sulfoné la leucaniline par SO^3H^2 fumant, et le sulfo formé a été oxydé par le chloranile (D. R. P. 11412) ou le chromate de potasse (P. A. H. 4809, ref.).

La formule de la fuchsine acide n'est pas établie; on suppose qu'elle renferme un groupe sulfonique dans chaque noyau, sans savoir dans quelle position.

Elle se comporte envers les réactifs comme la fuchsine, et elle possède même des propriétés basiques plus énergiques. Son carbinol décompose à froid les sels ammoniacaux et déplace même des bases fortes comme MgO, ZnO, PbO (80; Bl. 11, 1189; 13, 228, 427, 581). Les solutions de la fuchsine acide ne sont colorées qu'en présence d'acide; toutefois un excès d'acide ou d'alcali les décolore. Les sels neutres de la fuchsine sulfonée sont incolores; l'ac. carbonique de l'air suffit à les colorer.

L'emploi de cette couleur est très grand, pour la teinture de la soie et de la laine sur bain acide.

Le **marron S** [B.], **grenat S** [B.], **cerise acide** [M.], **rouge cardinal S**, etc., que l'on trouve dans le commerce, sont les dérivés sulfoniques de fuchsines impures.

Dérivés alcoylés de la rosaniline.

E. Kopp, le premier, en 1861 (6), eut l'idée de remplacer, dans la rosaniline, l'hydrogène lié à l'azote par du méthyle, de l'éthyle ou de l'amyle; il obtint ainsi des colorants tirant d'autant plus sur le bleu qu'ils étaient plus substitués.

En 1863, Hofmann breveta la préparation d'éthylrosaniline en faisant agir l'iodure d'éthyle sur la rosaniline en solution alcoolique (E. P. du 22 mai 1863; B. F. 59309 du 11 juill. 1863). Il indiquait également l'emploi des iodures de méthyle, d'amyle, de propyle, de

capryle ou les bromures correspondants, en même temps qu'il rendait solubles les violets, en transformant les iodhydrines insolubles ou très peu solubles en acétines solubles.

Les produits commerciaux désignés sous le nom général de *violets Hofmann* sont des mélanges complexes renfermant plus ou moins de groupes alcoyles, selon la quantité d'iodure ou de bromure mis en réaction ; les marques les plus rouges sont les moins substituées.

Aucune étude rationnelle de ces couleurs n'a été faite en partant de rosaniline pure et il est difficile de séparer les différents produits qui prennent naissance dans l'alcoylation de la rosaniline commerciale, laquelle est déjà, elle-même, un mélange de trois corps, au moins. Toutefois, on peut donner des indications générales sur l'alcoylation de la rosaniline.

La réaction s'opère en autoclave ou au réfrigérant ascendant, en solution alcoolique, en présence de soude. Les chlorures ou les bromures alcooliques remplacèrent bientôt les iodures, trop chers. Le groupe méthyle substitue facilement l'hydrogène de AzH^2 ; plus la substitution est avancée, plus le violet est bleuâtre ; il se forme en même temps des verts et des produits incolores (voir : *Vert à l'iode*), ce qui empêche d'arriver, par ce procédé, à un violet hexaméthylé

Le groupe éthyle est déjà moins facile à faire entrer dans la molécule de la rosaniline, car on n'arrive pas, du premier coup, à produire des violets éthylés aussi bleus que les violets méthylés ; cependant, à nombre égal, les groupes C^2H^5 bleuissent plus que les groupes CH^3 ; la différence consiste donc dans une substitution plus avancée dans un cas que dans l'autre.

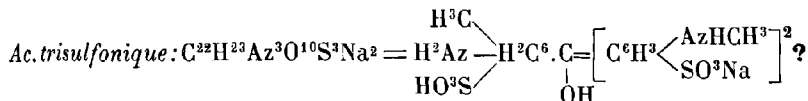
Les groupes alcoyles homologues se substituent aussi moins facilement ; ils donnent des produits de plus en plus bleuâtres dont les chorhydrines sont de moins en moins solubles dans l'eau.

Avant la découverte du violet de Paris, on employait beaucoup les violets Hofmann, surtout les violets méthylés, plus bleus que les violets éthylés. Puis ce fut le contraire ; on ne fabriqua plus, et, encore, en petite quantité, que les violets éthylés à nuance rouge, tenant le milieu entre la fuchsine et le violet de Paris le plus rouge. Aujourd'hui l'emploi des violets Hofmann est très restreint.

Dérivés méthylés de la rosaniline C^{20} .

Rosaniline mono et diméthylée. — Elles se produisent dans l'action

ménagée de CH^3I sur la rosaniline. La présence du CH^3 dans le noyau donne lieu à la formation d'isomères.

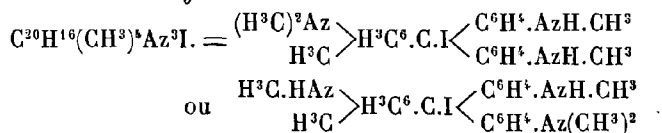


Rouge violet 4 RS [B.]. — Ce dérivé trisulfonique se prépare en traitant, par le chlorure de méthyle, la rosaniline trisulfonique ou, mieux, en sulfonant, à 100-120° C., 10 p. rosaniline diméthylée par 40 p. SO^3H^2 à 22 % SO^3 (D. R. P. 2096). C'est une poudre violet rouge, soluble dans l'eau en rouge fuchsine et teignant la laine sur bain acide, en nuances rouges plus bleuâtres que celles de la fuchsine acide.

Rosaniline triméthylée. — Hofmann l'a isolée des produits formés dans l'action, à 100° C., de l'iodure de méthyle sur la rosaniline en solution méthylique. Sa iodhydrine et l'iodhydrate de celle-ci cristallisent dans l'alcool et sont insolubles dans l'eau. L'acétine et la chlorhydrine sont, au contraire, solubles.

En chauffant à nouveau ce dérivé triméthylé avec de l'iodure de méthyle, on a de nouvelles couleurs plus bleues, puis vertes, en même temps qu'il se forme des iodométhylates incolores.

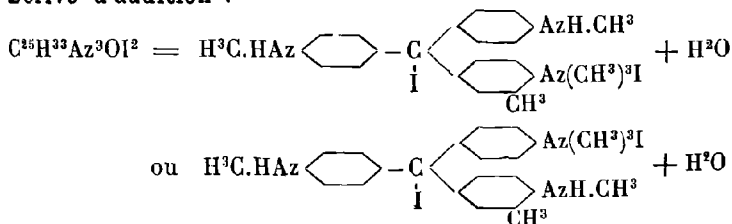
Rosaniline tétraméthylée :



Ces deux isomères doivent se former dans l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline.

En chauffant le vert à l'iode à 120° C., il y a départ de CH^3I , et formation d'une tétraméthylrosaniline ayant pour formule l'une des deux ci-dessus (19 et Bl. 1895, 13, 252).

Dérivé d'addition :



Vert à l'iode B, vert nuit, vert Metternich, vert lumière, etc.
 — Dans la fabrication des violets Hofmann, on avait remarqué la présence d'eaux-mères bleues, sans examiner ce qu'elles renfermaient. C'est en essayant d'en retirer du violet que l'on s'aperçut qu'elles contenaient un vert que l'on isola.

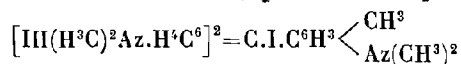
Le premier brevet sur cette couleur fut pris par Keisser (B. F. 71 625 du 18 avril 1866), qui faisait réagir C^2H^3I sur le violet Hofmann et transformait, en picrate insoluble dans l'eau, la base de la couleur formée. Puis Holliday prit un brevet en Angleterre (1^{er} mai 1866), sur l'action du bromure d'éthyle sur la rosaniline et le 18 août, Wanklin et Paraf brevetaient, en France, l'action de l'iodure d'éthyle ou d'isopropyle sur la rosaniline (B. F. 72880).

Le vert Keisser était insoluble, ce qui nécessitait l'emploi d'alcool en teinture. On remplaça bientôt, ce picrate insoluble par le chlorozincate soluble et les iodures ou bromures alcooliques par les chlorures.

Hofmann et Girard (19) obtinrent ce vert en faisant agir, à 100° C., l'iodure de méthyle sur l'acétate de rosaniline, en solution dans l'alcool méthylique. Ils en déterminèrent la formule $C^{25}H^{23}Az^3I^2O$ et le considérèrent comme un diméthylodhydrate de rosaniline triméthylée. Nous avons démontré, et les expériences de Rosenstiehl ont confirmé notre façon de voir, que l'on doit, au contraire, l'envisager comme un iodométhylate de tétraméthyltriaminodiphénylcrésylméthanol (Léon Lefèvre, *Bl.* 1895, 13, 252; Rosenstiehl, 546).

A 120° C., il perd H^2O et CH^3I et se transforme en violet tétraméthylé : $C^{24}H^{22}Az^3I = [H^3C.HAz.H^4C^6]^2 = C.I.C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ Az(CH^3)^2 \end{array} \right.$

Si l'on opère en vase fermé, l'iodure de méthyle dégagé se combine à une partie du violet précédent, pour donner un violet plus bleu et presque insoluble $C^{26}H^{24}Az^3I^2$, qui doit avoir pour formule :



En faisant agir une plus grande quantité d'iodure de méthyle, Hofmann et Girard (*loc. cit.*) ont eu un corps incolore qu'ils regardaient comme une octométhylleucaniline, mais Rosenstiehl (*Bl.* 1895, 13, 546) a démontré que c'était l'éther méthylique de l'hexaméthyltriiodammoniumtriphénylméthanol $H^3CO.C = [C^6H^4.Az(CH^3)^3I]^3$ et que les corps incolores qui prennent naissance, en grande quantité, dans

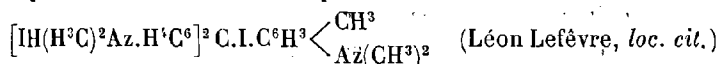
la préparation des verts, étaient ces mêmes éthers alcooliques du carbinol triiodammonié.

Le chlorozincate du vert $C^{25}H^{31}Az^3Cl^2ZnCl^2$ est en cristaux verts solubles; le picrate $C^{28}H^{31}Az^3C^6H^3(AzO^2)^3O$ est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

Le vert à l'iode, après avoir été très employé, a disparu de l'industrie depuis la découverte du vert malachite. Ses graves inconvénients étaient de se transformer en violet par l'action de la chaleur et de ne pas tenir à la lumière.

Rosaniline hexaméthylée : $C^{20}H^{18}(CH^3)^6Az^3I^3$.

Hofmann et Girard (19) ont obtenu ce violet à l'état de di-iodhydrate insoluble, en chauffant, en tube scellé, une solution alcoolique de vert à l'iode; il se forme le violet précédent et un violet plus bleu, très peu soluble dans l'alcool, qui renferme I^3 et dont la formule est :



Les violets méthylés étaient désignés, autrefois, sous le nom de **Dahlia**s. Leur nuance dépend du plus ou moins grand nombre de CH^3 qu'ils renferment. La lettre *R* désignait les violets les plus rouges et la lettre *B*, les plus bleus.

Pour les préparer, on opérait avec les quantités suivantes, que l'on modifiait d'ailleurs suivant la nuance désirée :

	<i>Dahlia R.</i>	<i>Dahlia B.</i>	<i>Dahlia 2 B.</i>
Rosaniline.....	10	10	10
Iodure de méthyle.....	8	10	20
Alcool.....	100	100	100
Alcali.....	10	10	10

Plus tard l'iodure fut remplacé par le chlorure de méthyle. (Monnet.)

Les violets Hofmann teignent la soie, la laine et le coton mordancé au tannin en violet plus ou moins rouge, selon la marque employée.

Dérivés éthylés de la rosaniline C^{20} .

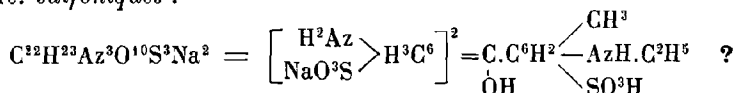
Violets Hofmann [*P.*], violet à l'iode, violet **R** et **2 R** [*Mo.*], rouge violet **5 R extra** [*B.*], violet **5 R** [*By.*], **primula R** et **B** [*M.*]. — Hofmann (10), dans l'action de l'iodure d'éthyle sur la rosaniline, a obtenu un dérivé triéthylé $C^{20}H^{17}(C^2H^5)^3Az^3I$, soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau, ainsi qu'un dérivé tétréthylé $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^4Az^3I$.

Levinstein (B. F. 64355) obtenait les mêmes violets en se servant

de nitrate d'éthyle. Pour les produits commerciaux, on employait :

	<i>Primula R.</i>	<i>Primula B.</i>
Rosaniline.....	29	20
Iodure d'éthyle.....	10	12
Alcool.....	10	12

Ac. sulfoniques :



Violet rouge 5 RS. [*B.*]. — C'est le dérivé trisulfonique d'une méthylrosaniline obtenue en dissolvant 10 p. sel de sodium de la rosaniline sulfonique, dans 50 p. d'eau et 50 p. d'alcool à 90° C. et ajoutant 0 p. 75 de NaOH ($d=1.38$). On fait bouillir au réfrigérant ascendant et ajoute peu à peu 1 p. 3 C²H⁵I. La réaction terminée, on neutralise par HCl, distille l'alcool et précipite l'iode par SO³ et un sel de cuivre. L'excès de cuivre est enlevé par CO³Na² et la liqueur, acidulée par HCl, est évaporée à sec (D. R. P. 2096).

La couleur se dissout dans l'eau en rouge fuchsine; elle teint la laine sur bain acide en nuance plus bleue que celle de la fuchsine.

Vert à l'iode G. — La rosaniline triéthylque se comporte avec les éthers halogénés comme son homologue inférieur, mais la réaction est plus lente et les corps cristallisent moins facilement. La nuance du vert à l'iode G est plus jaune que celle du vert à l'iode B (B. F. 72880 et 48). Ses propriétés sont les mêmes.

Dérivés phénylés de la rosaniline C²⁰.

Bleu d'aniline. — La découverte des bleus d'aniline est due à Girard et de Laire qui constatèrent, en 1860, que, dans la préparation de la fuchsine par l'ac. arsénique, selon les proportions du mélange, il se forme, en même temps que le rouge, du violet et du bleu. On savait si peu quelle était la marche de la réaction, que, dans leur premier brevet (B. F. 45826), Girard et de Laire préconisent l'emploi d'un excès d'ac. arsénique, pour produire le bleu. Dans un nouveau brevet (B. F. 48033), ils indiquent, au contraire, d'augmenter la proportion de l'aniline et de scinder l'opération et ils obtiennent leur bleu en chauffant 2 p. de chlorhydrate de rosaniline avec 2 à 4 p. d'aniline commerciale, qui était alors formée d'un mélange d'aniline et de toluidine.

Quelques mois après, Persoz, de Luynes et Salvétat (7, 8) firent

connaître un nouveau bleu qu'ils appelaient *bleu de Paris* et qu'ils obtenaient par l'action de 9 p. bichlorure d'étain sur 96 p. d'aniline, en chauffant 30 h., à 180° C. On ne sait si le bleu de Paris est identique au bleu de Lyon. D'après Perkin, il serait soluble dans l'eau, où il cristallise en aiguilles bleues, ce qui le rendrait différent du bleu de Lyon.

Monnet et Dury modifièrent le procédé de Girard et de Laire, en opérant avec la *rosaniline* et l'ac. acétique (B. F. 54078). Ce perfectionnement, très important, permit d'obtenir des bleus plus purs, restant bleus à la lumière artificielle, ce à quoi l'on n'arrivait pas en opérant en présence d'un ac. minéral.

Wanklyn (E. P., nov. 1862) remplaça l'ac. acétique par l'ac. benzoïque et Gilbée (E. P., 3 juil. 1862) opéra avec la *rosaniline* et l'acétate d'aniline. Schlumberger (E. P., 14 janv. 1863) prit du chlorhydrate de *rosaniline*, de l'aniline, de l'ac. acétique et un alcali pour neutraliser cet ac. acétique? Price généralisa l'emploi des ac. organiques (E. P., 10 déc. 1862).

On ne sait pourquoi la présence d'un ac. organique, comme l'ac. acétique ou l'ac. benzoïque, facilite la préparation des violets et des bleus d'aniline. L'explication la plus simple serait que les sels organiques de la *rosaniline* se transformeraient plus facilement en phénylrosaniline que les sels minéraux.

Des couleurs violettes et bleues, considérées, peut-être à tort, comme identiques aux violets et bleus d'aniline, ont été préparées par différents procédés :

1° Gros-Renaud et Schaefer font bouillir longtemps une solution alcoolico-aqueuse de fuchsine avec de la gomme-laque et CO^3Na^3 . Il se forme un bleu connu autrefois sous le nom de **bleu de Mulhouse** (M. S. 1861, 242, 246).

2° Nicholson chauffe lentement, à 200-215° C., de la *rosaniline* seule ; il se dégage AzH^3 et il se produit un violet avec de mauvais rendements, ce qui s'explique puisque la phénylation s'opère par l'aniline venant d'une décomposition partielle de la *rosaniline*.

3° Wise (*Technologiste*, août 1863) chauffe parties égales de *rosaniline* et d'ac. valérianique. On ne sait si l'ac. valérianique agit simplement comme l'ac. acétique ou s'il agit pour son compte. Il en est de même pour les violets de Smith obtenus en chauffant la *rosaniline* avec l'aniline et l'ac. salicylique.

Seule, la méthode de Girard et de Laire a eu et a encore de l'importance. Au début, on faisait agir, sur la rosaniline brute, les échappés de fuchsine, composés d'aniline et d'*o.*-toluidine. Les bleus formés étaient donc des mélanges très complexes d'homologues et d'isomères. Quand Rosenstiehl eut fait connaître l'existence de la rosaniline en C¹⁹, on constata que ses produits phénylés étaient d'une nuance plus grisâtre et moins pure que ceux de la rosaniline en C²⁰. On s'appliqua donc à séparer les deux produits avant de les phényler. Quand on eut l'aniline pure, on l'employa à la place des échappés, et on obtint ainsi des bleus moins violacés.

Enfin, on a remarqué que la *p.*-toluidine permettait d'obtenir des nuances plus verdâtres, presque analogues aux bleus de diphenylamine et pouvant les remplacer avec économie.

Dans la phénylation, il est assez difficile de s'arrêter à un point déterminé et il se forme toujours des mélanges.

Hofmann est parvenu à isoler trois dérivés qui prennent naissance dans l'action de l'aniline sur la rosaniline; ce sont (89) :

La rosaniline monophénylée C²⁶H²⁵Az³O rouge violacé,
 — di — C³²H²⁹Az³O bleu violacé,
 — tri — C³⁸H³³Az³O bleu pur.

Les violets et les bleus d'aniline, étant insolubles, s'employaient en solution alcoolique : manipulation toujours délicate. Nicholson réalisa un grand progrès dans l'emploi de ces couleurs, en les rendant solubles par un traitement à l'ac. sulfurique. Il opérait à 130° C., avec 4 p. SO³H² et 1 p. de bleu (E. F. 1857, du 24 juin 1862; B. F. 54827). Monnet et Dury, dans une addition à leur brevet 54078, indiquèrent aussi, peu de temps avant Nicholson, la solubilisation des bleus d'aniline par l'ac. sulfurique à froid. Clavel avait également rendu soluble le violet de phénylrosaniline, en le traitant par SO³H² (B. F. 55738). Vogel modifia le procédé de Nicholson et il obtint de meilleurs résultats en augmentant la quantité d'acide et opérant seulement à 130° C. (Bl. 1866, 2, 253).

Nous signalerons encore le brevet de Rangot et Pechiney (B. F. 73900), qui traitent le bleu de Lyon, à froid, par SO³H².

Rosaniline monophénylée (acétine) = C²⁰H¹⁹Az³(C⁶H⁵)C²H³O².

Violet impérial R, dahlia, violet phénylique. — On le prépare en chauffant, à 120° C., 1 mol. d'aniline avec 1 mol. d'acétate

de rosaniline (Girard et de Laire, B. F. 45 826, 48 033; Nicholson, E. P. 1857, 24 juin 1862). Aussitôt que la masse est violette, on cesse de chauffer et épuise le mélange par l'eau bouillante et un léger excès d'acide acétique; on précipite par NaCl la liqueur filtrée; l'acétate de rosaniline reste en solution; le violet recueilli est traité par l'eau de chaux pour lui enlever des matières résineuses et la rosaniline qu'il renferme encore.

La base du violet *régina* ou *impérial* est une poudre soluble dans l'alcool méthylique, éthylique, l'aniline, et insoluble dans l'eau froide ou chaude. De tous éthers sels, le plus soluble est l'acétine; il se dissout dans l'eau en rouge violet intense et teint, avec la même nuance, la laine et la soie.

Le violet régina, chauffé avec de l'aniline et de l'*o.*-toluidine, se transforme en bleu. La base libre, chauffée en présence de soude, avec des iodures alcooliques, donne des violets plus bleus que les violets Hofmann, moins solubles et virant moins aux acides (Girard et de Laire).

Rosaniline diphenylée (chlorhydrine) = $C^{30}H^{18}Az^3(C^6H^5)^2Cl$.

Violet parme, violet impérial B, violet impérial à l'alcool [A.]. — La cuite de 1 mol. rosaniline avec 1 mol. d'aniline, une fois épuisée par l'eau bouillante, renferme un mélange de di et triphényl-rostaniline. On dissout ce mélange dans de l'aniline additionnée d'alcool et ajoute un léger excès de potasse; on filtre et précipite le dérivé triphénylé par HCl. Le dérivé diphenylique reste en solution dans la liqueur acide, d'où on le précipite par addition d'eau.

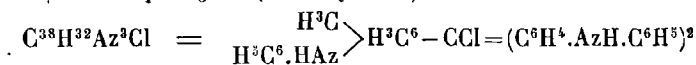
La base libre est soluble dans l'alcool et dans l'aniline, insoluble dans le benzène et dans l'eau. Ses sels sont également insolubles dans l'eau et se dissolvent en violet bleu dans l'eau acidulée de HCl, ainsi que dans l'alcool. Dans ce cas, ils teignent la laine et la soie en violet bleu.

Avec l'aniline et les iodures alcooliques, la base du dérivé diphenylylé se comporte comme le produit monophénylé et donne des dérivés plus substitués.

Ac. sulfoniques. — Les rosanilines mono et diphenyliques se sulfonent plus difficilement que le bleu de Lyon (176). Le premier qui ait obtenu ces dérivés est Clavel (B. F. 55 738).

Ils se trouvent dans le commerce sous les noms de **violet régina soluble [A.]** et de **violet de fuchsine [P.]**.

Rosaniline triphénylée (chlorhydrine) :



Bleu alcool B T B E [*P.*], **bleu gentiane 6 B** [*A.*], **bleu alcool** [*B.*] [*By.*] [*L.*], **bleu opale** [*C.*], **bleu de Hesse** [*L.*], **bleu de nuit**, **bleu lumière**, **bleu fin**, **bleu de Lyon**, **bleu de Paris**, etc. — Il se prépare en chauffant, vers 180° C., la rosaniline avec de l'aniline, en présence d'ac. acétique ou benzoïque ou de leurs sels alcalins. Selon les quantités de matières mises en réaction et la durée de celle-ci, on obtient des bleus de différentes nuances, d'autant plus verdâtres que la phénylation est plus avancée.

Le produit brut de la cuite porte le nom de *bleu direct*. On le purifie par des traitements appropriés, que nous indiquerons au chapitre de la technique; ils ont pour objet d'enlever les produits mono et diphénylés, ainsi que la rosaniline qui n'aurait pas réagi. Un premier traitement à l'alcool fournit le *bleu purifié*, constitué par de la triphénylrosaniline à peu près pure; un deuxième traitement enlève les dernières traces de violet et donne le *bleu lumière*.

C'est Hofmann qui a établi la constitution du bleu d'aniline. La base libre répond à la formule $C^{38}H^{32}Az^3O$; elle fond à 110° C. et se décompose à 225° C. La distillation la scinde en diphénylamine et aniline (14). Elle est insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, très peu soluble dans le benzène. L'alcool bouillant en dissout 40 gr. par litre. Elle est soluble dans l'éther, l'aniline, l'acétone, l'alcool méthylique et les ac. concentrés. Avec ces derniers, elle donne facilement des éthers, et plus difficilement les sels de ceux-ci. Les réducteurs la transforment en leucodérivé; SO^4H^2 la change en ac. sulfoné. Sa solution sulfurique est jaune brun; elle devient bleue par dilution. Ses éthers cristallisent difficilement, ils sont insolubles dans l'eau chaude ou froide, très peu solubles dans l'éther et le benzène, plus solubles dans l'alcool bouillant (16 gr. de chlorhydrine par litre) et très solubles dans l'aniline. Leurs solutions sont d'une belle couleur bleue.

Avant que l'on eût préparé les ac. sulfoniques du bleu de Lyon, on teignait avec les solutions alcooliques de sa chlorhydrine.

Leucodérivé. — On le prépare en réduisant le bleu par HCl et Zn, traitant par un alcool, la solution limpide et épuisant par l'éther. La nouvelle base : $C^{38}H^{32}Az^3$ est anhydre; elle cristallise difficilement; les oxydants la retransforment en bleu (13).

Dérivés substitués du bleu de Lyon.

Dérivés chlorés. — L'aniline *o.*-chlorée, chauffée avec la rosaniline, en présence d'ac. benzoïque, donne une base soluble en rouge foncé dans l'alcool, et dont la chlorhydrine, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, teint la soie en violet se rapprochant du *violet méthyle B.*

L'aniline *m.*-chlorée conduit à un produit plus bleu.

L'aniline *p.*-chlorée fournit un produit intermédiaire.

Dérivés aminés. — Ils se forment en chauffant, 3 h., à 180° C., 50 p. *p.*-phénylènediamine, 50 p. rosaniline et 3 p. ac. benzoïque.

La masse, lavée à l'eau chaude, est dissoute dans HCl et précipitée par le sel. On obtient ainsi des bleus plus ou moins gris teignant directement la laine, le coton et le lin ; ils ne paraissent pas avoir d'intérêt pratique (D. R. P. 36 900).

La maison L. Picard & C^{ie} les a vendus quelque temps sous le nom de **bleu de Java.**

Dérivés sulfoniques. — *Bleus solubles.* — Nicholson eut l'idée de solubiliser le bleu de Lyon, en le traitant, à 150° C., par SO³H² (E. P. 1857, du 24 juin 1862). Divers auteurs, nous l'avons vu, avaient employé le même acide à froid. Suivant la durée et la température de la réaction, ainsi que les quantités d'ac. employées, il se forme des ac. mono, di ou trisulfoniques (Naschold, D. 137, 357).

Ac. monosulfonique. — **Bleu alcalin** [P.][A.][B.][By.][C.][L.][M.], **bleu Nicholson.** — Le produit commercial n'est pas pur, c'est un mélange formé principalement de C²⁷H²⁸Az³SO³Na et de C³⁸H³⁰Az³SO³Na. On l'obtient en dissolvant 1 p. bleu de Lyon dans 5 à 6 p. de SO³H² et maintenant la température, 5 à 6 h., vers 30-40° C.

On verse dans l'eau; l'ac. sulfonique insoluble se précipite, on le recueille et le transforme en sel de sodium. Ce sel, peu soluble dans l'eau froide l'est plus dans l'eau chaude; la coloration de sa solution est faible, mais elle devient intense quand on met l'ac. en liberté. De telle sorte que, pour teindre, on fixe le sel de sodium incolore sur la laine, en solution alcaline, puis on passe en bain d'acide acétique pour faire apparaître la couleur. Cette difficulté restreint l'emploi du bleu alcalin. Les ac. minéraux à froid et l'ac. acétique à chaud décomposent la couleur (176).

Leucodérivé. — On réduit le bleu alcalin, à 100° C., avec S(AzH³)². Par HCl, l'ac. se précipite en flocons bleus insolubles dans l'eau et les ac., solubles dans l'alcool et les alcalis et régénérant facilement le bleu par oxydation (176).

Ac. disulfonique. — **Bleu soie [P.], bleu soluble.** — On opère comme pour le dérivé précédent, en chauffant, à 50-60° C. Il se forme en même temps le dérivé trisulfonique. En précipitant par l'eau, ce dernier reste dissout et l'ac. disulfonique se précipite. On le recueille et le transforme en sel sodique ou ammoniacal; tous deux sont bien solubles dans l'eau froide. L'ac. lui-même, peu soluble dans l'eau pure, est insoluble dans l'eau acidulée.

Le *bleu soluble* est spécial à la teinture de la soie; il est peu employé.

Ac. trisulfonique. — On précipite, par HCl ou par NaCl, les eaux mères de la préparation de l'ac. disulfonique. L'ac. recueilli forme un précipité floconneux, soluble dans l'eau et l'alcool et dont les sels alcalins sont bien solubles.

Ac. tétrasulfonique. — **Bleu coton [P.], bleu marine [L.], bleu à l'eau 6 B extra [A.], bleu opale [C.], bleu à l'eau [B.] [By.], bleu de Chine [A.] [By.]**. — On sulfone, à 100-140° C., le bleu de Lyon avec SO³H² fumant. Il se forme un mélange d'ac. tri et tétrasulfoniques; on verse dans l'eau, enlève l'excès de SO³H² par du carbonate de chaux, filtre et transforme le sel de chaux en sel sodique. Ce sel est soluble dans l'eau pure et dans l'eau acidulée, insoluble dans l'alcool (B, 5, 419).

A 140° C., comme opérait Nicholson, on a surtout le dérivé tétrasulfonique. Le bleu coton sert exclusivement à la teinture du coton.

Leucodérivé. — On laisse digérer, 4 h., à 100° C., le sel de plomb de l'ac. tétrasulfonique avec un excès de S(AzH³)². Le leucodérivé est soluble et se réoxyde facilement en bleu.

Les noms des couleurs qui précèdent sont ceux généralement employés; cependant, certains auteurs appellent *bleu Nicholson* le dérivé tétrasulfonique, et *bleu à l'eau* le dérivé disulfonique.

Enfin, chacun de ces produits pouvant se faire en partant d'un bleu plus ou moins pur, il en résulte une nomenclature très compliquée, basée, d'une part, sur la nuance des produits désignée par

les lettres B et R; d'autre part, sur leur pureté indiquée par le nombre de B ou de R.

Dérivés crésylés de la rosaniline C²⁰.

o.-toluidine. — Quand on employait les échappés de fuchsine pour la préparation du bleu de Lyon, celui-ci était un mélange de dérivés phénylés et de dérivés *o.*-crésylés. Depuis, on a constaté que l'*o.*-toluidine pure donne, avec la rosaniline, des bleus violacés. Le **violet régina** de la maison Broke, Simpson & Spiller est un mélange de monophénylrosaniline et de mono-*o.*-crésylrosaniline, obtenu par l'action des échappés de fuchsine sur la rosaniline.

m.-toluidine. — D'après Noelting et Collin (270), elle donne un bleu analogue au bleu de Lyon.

p.-toluidine. — **Bleu verdâtre** [M.]. — Collin (B. F. 54191 du 16 mai 1862) le prépara le premier en chauffant, à 150-180° C., pendant 5-6 heures, 100 p. de toluidine cristallisée et 100 p. de rosaniline. Deux ans après, Hofmann (138) publiait le résultat de ses expériences sur l'action, à 150-180° C., de la toluidine sur l'acétate de rosaniline. La couleur formée est une masse brune à reflets brillants, soluble dans l'alcool en bleu. La base ne renfermerait pas d'oxygène et répondrait à la formule C²⁰H¹⁶Az³(C⁷H⁷)³ ? (15). Soumis à la distillation, le bleu de toluidine donne de la crésylphénylamine.

Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Il donne en teinture des bleus plus verdâtres que le bleu de Lyon.

Ac. sulfonique. — **Bleu Blackley.** — Cette couleur, vendue par la maison Levinstein, est l'ac. disulfonique d'un mélange de phényl et de crésylrosaniline. On l'emploie pour la coloration des papiers d'emballage, des affiches, etc., et, mélangée au bois de campêche, pour la teinture de la laine (Lauth, *Rapp. du jury de l'Exp.* 1878, 133).

Dérivés benzylés de la rosaniline C²⁰.

Ils ont été obtenus par Lauth et Grimaux (46) en traitant, à 80° C., 2 p. rosaniline par 1 p. chlorure de benzyle, en solution dans 2 p. d'alcool et en présence de soude. Les auteurs désignaient leurs corps sous le nom de **violet à l'alcool**.

Dahl a breveté cette réaction (D. R. P. 37 931). Il emploie pour 10 p.

rosaniline, 4 p. 2, 8 p. 1 et 12 p. 6 chlorure de benzyle, selon le dérivé qu'il veut préparer, et chauffe à 100° C.

Ac. sulfonique de la monobenzylrosaniline. — **Violet acide** [D.]. — On traite, à 80° C., 25 p. monobenzylrosaniline par 25 p. SO³H², à 40-45 % SO³H². La masse est versée dans 1000 litres d'eau froide et l'excès de SO³H² est enlevé par la chaux (D. R. P. 37931). Le violet acide donne en teinture des nuances semblables à celles du *violet acide 4 RS.* [B.].

Dérivés naphtylés de la rosaniline C²⁰.

α-naphtylamine. — En la chauffant avec l'acétate de rosaniline, Ballo a obtenu un violet dont la solution alcoolique devient bleue, puis vert foncé par HCl. La base, précipitée par la potasse, est incolore et rougit à l'air.

Le bromonaphtalène et la rosaniline donnent également un violet.

β-naphtylamine. — La rosaniline tri-β-naphtylé est un bleu dont le dérivé sulfonique donne des nuances plus rougeâtres que celles du bleu de Lyon (127, 270).

Dérivé méthylphénylé de la rosaniline C²⁰.

Le **pourpre de Spiller** est un violet soluble de méthylphénylrosaniline ou d'*o.*-crésylrosaniline, préparé par méthylation du *violet régina* (mélange de phényl et d'*o.*-crésylrosaniline.)

TECHNIQUE DES COULEURS *p.*-TRIAMINÉES DÉRIVÉES DU DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANE

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Les couleurs importantes de ce groupe sont la fuchsine, ses dérivés phénylés, les bleus d'aniline; les violets méthylés, éthylés ou phénylés, ces derniers d'une consommation moindre.

Fuchsine. — Deux procédés sont employés, l'ancien procédé à l'ac. arsénique et le procédé Coupier aux nitrocarbures. Le premier n'est guère employé qu'en France, car en Allemagne, et dans plusieurs cantons de la Suisse, des mesures législatives en ont interdit l'emploi. Il se pourrait même qu'en France il disparaisse aussi par suite de la baisse de prix de l'arséniate de soude, qui est un sous-

produit important de la fabrication de la fuchsine, et de la baisse des carbures benzéniques et de leurs dérivés nitrés qui favorise le procédé Coupier.

Procédé à l'ac. arsénique. — Si le principe même de ce procédé ne change pas, la façon de l'appliquer varie d'une usine à l'autre, aussi bien au point de vue des proportions de matières à employer que de la disposition des appareils. Nous résumons dans le tableau suivant les quantités d'aniline pour rouge et d'ac. arsénique qui sont indiquées dans les principales publications sur ce sujet, ainsi que la composition des bases et la température de la réaction.

	Aniline.	Ac. arsénique.	Température.	Composition de l'aniline ou densité.
Girard et de Laire. { B. F. 45894, } { 1 ^{er} mai 1860. }	10 p.	24 p. à 50 0/0	120-160° C.	
Hofmann, Girard et de Laire. { <i>Rapport sur l'Exp. de</i> } { 1867. }	800	1370 à 72 0/0	190-200° C.	
Ch. Lauth. { <i>Diction. de Wurtz,</i> } { 1867. }	100	140 à 75 0/0		
Girard et de Laire. { <i>Traité des dér. de la houille,</i> } { 1873 }	10	16 à 75 0/0	180-190° C.	{ Aniline 50 o.-Toluidine 25 p.-Toluidine 25
Wurtz. { <i>Progr. des mat. color.,</i> } { 1876. }	1000	1500 à 75 0/0	190-200° C.	
Schoop. { <i>Ding.,</i> 1885. } { 258, 376. }	500	{ 1000 à 80 0/0 } { (75° B.) }	190-200° C.	{ Aniline 22.0 16.3 o.-Toluidine 58.4 63.4 p.-Toluidine 19.6 23.3
Mulhäuser. { <i>Ding.,</i> 266, } { 455. }	340	{ 570 à 80 0/0 } { (74° B.) }	190-200° C.	D = 1008

Quand on mêle à l'aniline pour rouge l'aniline des échappés, qui renferme de l'aniline et de l'o.-toluidine avec peu ou pas de p.-toluidine, il faut tenir compte des proportions de ces deux corps. Dans certaines usines, on utilise l'ac. arsénique, régénéré du traitement de la cuite, en le mélangeant à l'ac. arsénique neuf. Dans d'autres usines, l'ac. arsénique est transformé en arséniate de soude, employé en teinture et en impression.

Au point de vue des appareils, on trouve de grandes différences dans les ouvrages; selon nous, les seuls à recommander doivent être complètement fermés, pour permettre les manipulations à l'abri de l'air, et éviter tout contact avec des produits aussi toxiques que l'ac. arsénique et les vapeurs d'aniline.

La cuite s'opère dans des chaudières en fer de formes variables, chauffées sur voûte par les gaz chauds du foyer. Leur capacité a été en augmentant, elle atteint aujourd'hui 3 à 5000 litres. La

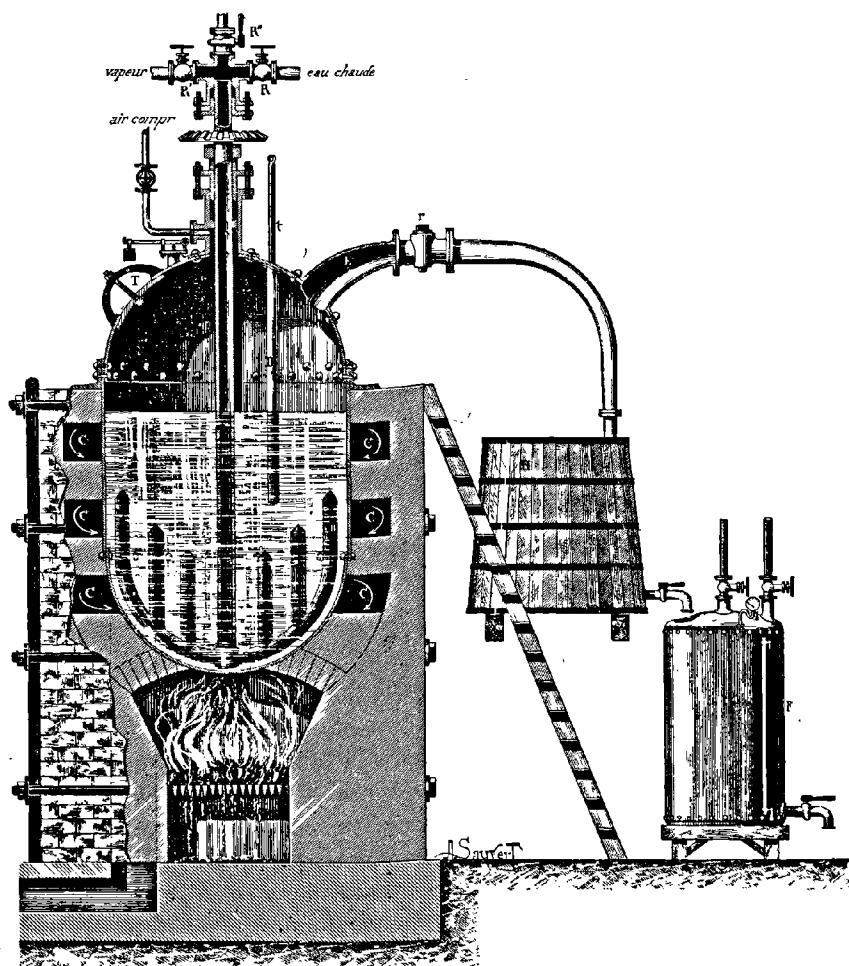


Fig. 24. — Appareil pour la préparation de la fuchsine.

figure 24 représente un appareil de ce genre. La chaudière A est hémisphérique; elle est munie d'un trou d'homme T pour la charge, d'un solide agitateur B mû mécaniquement et monté sur un arbre

creux C par lequel s'opère la vidange de la chaudière. A l'extrémité supérieure de cet arbre se trouve une boîte presse-étoupe en forme de T et munie de trois robinets. L'un R donne accès à l'eau chaude, le second R' à la vapeur, et le troisième R'' sert à la vidange de la cuite. Sur le dôme de la chaudière se trouvent une soupape de sûreté, un manomètre, un tube creux D, plongeant dans la masse et muni d'un thermomètre *t*, et enfin une large tubulure E, munie d'un robinet *r*, pour le dégagement des échappés qui se condensent dans le réfrigérant H et s'écoulent dans le réservoir F.

Une fois l'aniline pour rouge et l'ac. arsénique introduits, on chauffe doucement pour éviter un trop fort dégagement de vapeur d'eau ; quand la température atteint 120° C., on monte vivement vers 200° C., puis, 1 h. avant la fin de l'opération, on retire le feu de façon à se maintenir, à 180-190° C., par la chaleur seule du fourneau.

On comprend que la façon de conduire le feu, le maintien de la température, la durée de la réaction, la vitesse de la distillation des échappés dépendent absolument de la pratique journalière et ne peuvent s'indiquer. On suit d'ailleurs les diverses phases de la réaction en prélevant de temps à autre des « têtes » qui, par refroidissement, deviennent de plus en plus solides. Quand elles sont cassantes, l'opération touche à sa fin. La nuance de la fuchsine variant suivant la durée et la température de la cuite, on arrête celle-ci quand une tête atteint la coloration du type désiré. Le poids des échappés sert également de contrôle ; il s'élève en général aux $\frac{2}{3}$ de celui des matières mises en œuvre.

Quand on juge l'opération à point, le feu ayant été retiré quelque temps avant, on ouvre le robinet R', l'agitateur étant toujours en mouvement. La vapeur pénètre dans la masse fluide et entraîne l'aniline qui s'y trouve encore. Une fois celle-ci enlevée, on fait arriver de l'eau chaude par le robinet R ; la cuite s'hydrate, quand elle est devenue bien fluide et bien homogène, sans arrêter l'agitateur ; on ouvre R'' et, par l'air comprimé, envoie la masse dans la chaudière à extraction O (*fig. 25*).

Traitement de la cuite. — Il consiste à soumettre la solution brute de la cuite à des précipitations fractionnées à l'aide NaCl, CO³Na², NaOH et CaO²H², pour séparer les diverses matières colorantes qui ont pris naissance. Selon que l'on veut séparer complètement ces matières l'une de l'autre, ou seulement obtenir des produits plus ou

moins mélangés, on modifie les phases de cette précipitation, mais d'une façon générale; sauf variation dans les détails, voici une méthode à suivre :

La cuite est épuisée, sous pression dans la chaudière à extraction D (*fig. 14 et 25*), par de l'eau bouillante ou par une eau colorée faible venant d'une opération précédente et conservée dans le bac F. L'agitateur étant en mouvement, on introduit la vapeur sous une pression de 1,5 à 2 k. Après 1 h. on laisse reposer et envoie, par la pression de la vapeur, dans le filtre clos E (*fig. 15 et 25*), où le liquide passe de bas en haut pour s'écouler dans de grands bacs à cristallisation G. Le contenu de la chaudière est épuisé une seconde fois sous pression, l'eau faible colorée qui en résulte est filtrée et envoyée dans des réservoirs F; elle servira à épuiser une nouvelle cuite. Le résidu est traité pour en extraire l'arsenic qu'il renferme à l'état insoluble.

La solution d'arséniate et d'arsénite de fuchsine est transformée en chlorhydrique par addition de HCl et de NaCl, et le tout est laissé en repos. Au bout de 2 à 3 jours, la fuchsine se dépose, à l'état cristallisé, sur les parois et le fond des réservoirs; on décante l'eau-mère dans les réservoirs H et on l'additionne d'un peu de lait de chaux pour précipiter la matière colorante restée en solution. Ce précipité, recueilli dans le filtre-pressé I, constitue le cerise; on le purifie séparément. Les eaux-mères, renfermant l'arséniate de chaux et l'ac. arsénieux, sont traitées pour transformer ces corps en arséniates alcalins qui ont un emploi dans la teinture et dans l'impression des tissus.

Purification de la fuchsine brute. — La fuchsine brute renferme notamment de la violaniline, de la mauvaniline et de la chrysaniline. On l'introduit dans une chaudière à extraction J (*fig. 25*), on fait arriver de l'eau ou les eaux-mères de la préparation de la rosaniline (voir plus loin) et ajoute, à l'ébullition, une certaine quantité de CO_3Na^2 qui précipite les divers corps, surtout les colorants violets. On ferme la chaudière et continue l'extraction sous pression. Il reste un résidu α que l'on sépare en filtrant dans le filtre K, et recueillant le liquide dans des cuves L, L', où on l'additionne de HCl et de NaCl. On pose sur le liquide un couvercle en bois et on laisse en repos. La chrysaniline reste en solution et la fuchsine cristallise. Les plus beaux cristaux se déposent sur le couvercle; on les recueille à part; les cristaux plus petits et moins brillants qui tapissent le fond

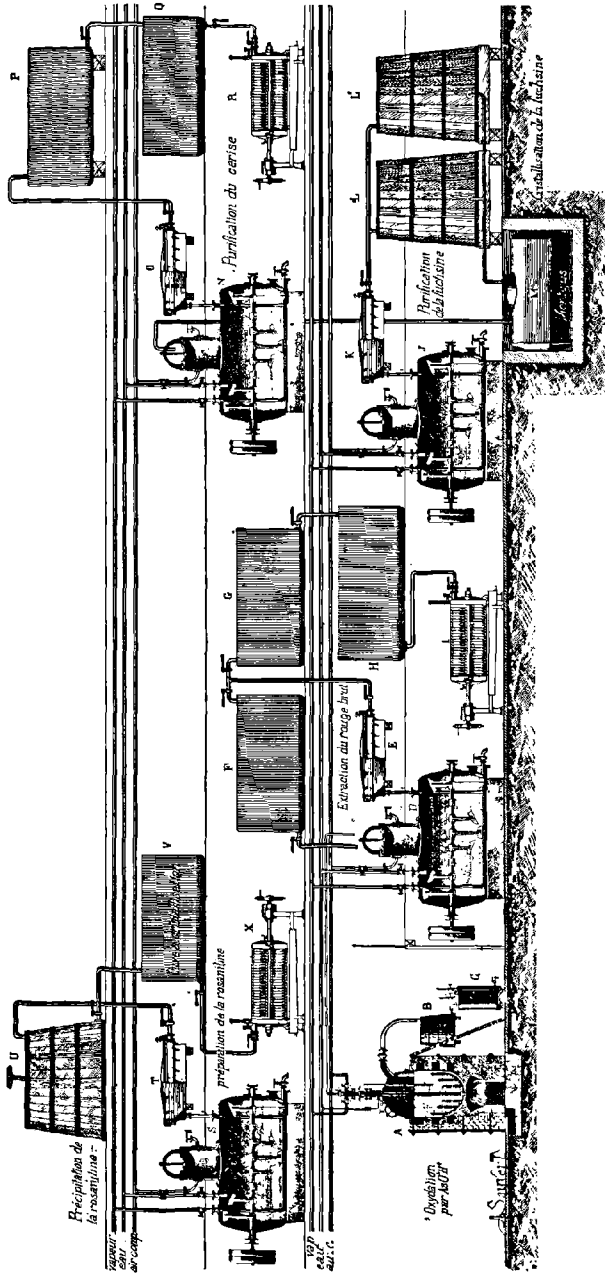


Fig. 25. — Schéma de la préparation et de la purification de la fuchsine.

et les parois des cristallisoirs servent à la préparation de la rosaniline employée à la fabrication des bleus.

Les eaux-mères sont employées pour la préparation du cerise ; on précipite par NaOH, et la base colorante, recueillie et accumulée en assez grande quantité, est traitée comme une cuite brute et séparée finalement en fuchsine cristallisée et en chrysaniline impure, qui forme la fuchsine marron.

Traitement des résidus de la purification de la fuchsine brute. — Le résidu α (p. 1082) renferme de la fuchsine, de la violaniline, de la mauvaniline, de la chrysaniline et quelques autres couleurs brunes. On l'épuise par de l'eau acidulée par HCl, il reste un résidu β que l'on sépare par filtration ; la solution refroidie dépose un peu de fuchsine. L'eau-mère, additionnée de CO^3Na^2 , précipite du cerise brut que l'on peut réunir au cerise déjà obtenu, en vue d'un traitement commun, ou le séparer de suite en marron, mauvaniline et grenadine. Le résidu β est purifié par un nouveau traitement qui en isole la mauvaniline et donne des fuchsines plus au moins jaunes.

Purification du marron et préparation de la phosphine. — Le marron brut est épuisé dans une cuve en bois par de l'eau bouillante fortement acidulée par HCl ; on laisse déposer et ajoute un peu de CO^3Na^2 , qui précipite les colorants violets ; on filtre à travers un filtre clos, et le liquide est précipité par NaOH. La base du marron, recueillie sur un filtre, est solubilisée dans HCl et le chlorhydrate est vendu tel quel, ou on en extrait la *chrysaniline* dont le nitrate constitue la **phosphine**.

Pour cela la base du marron, dissoute dans l'eau chlorhydrique, est additionnée de nitrate de potassium. Le nitrate de chrysaniline peu soluble se précipite, et les autres matières colorantes restent en dissolution.

Traitement du cerise. — Les eaux-mères venant de la cristallisation de la fuchsine sont envoyées dans une chaudière à extraction N (fig. 23) où l'on a réuni le cerise provenant de plusieurs cuites ; on leur ajoute HCl et fait bouillir en remuant. Quand tout est dissout, on envoie dans le filtre O et recueille le liquide bouillant dans un bac F, où on l'additionne de HCl et de NaCl, et on laisse refroidir. Il se dépose de la fuchsine impure ; quand le liquide donne en teinture la nuance voulue, on décante le liquide coloré dans le bac Q et on précipite le cerise par CO^3Na^2 . La fuchsine impure, accumulée en

quantité suffisante, est soumise à une nouvelle cristallisation.

La base du cerise, mélangée de plusieurs bases colorantes, est envoyée au filtre-pressé R, recueillie puis fondue et mélangée avec HCl jusqu'à ce que le mélange se dissolve complètement dans l'eau ; le produit, desséché à l'étuve, est broyé après refroidissement.

La couleur du cerise est d'autant plus jaune qu'il renferme moins de fuchsine ; il est facile d'arriver à la marque voulue en décantant à des températures différentes, c'est-à-dire en laissant cristalliser plus ou moins de fuchsine.

L'industriel, selon ses besoins, pousse plus ou moins loin la séparation des sous-produits de la fuchsine, et modifie leur nuance en faisant varier la quantité et la nature des agents employés, HCl, NaOH, NaCl et CO^3Na^2 , en changeant les diverses phases de la précipitation fractionnée, etc. Tout cela est du domaine de la pratique journalière.

Traitement des échappés. — Les échappés, condensés dans le réfrigérant B (fig. 25), sont recueillis dans le cylindre C d'une contenance de 5 à 600 litres ; quand il est plein, on laisse reposer, puis, par l'air comprimé, on envoie l'eau chargée d'aniline dans un réservoir. On facilite la séparation de l'aniline en ajoutant du sel. Quand le niveau en verre indique qu'il n'y a plus d'eau, on ferme l'arrivée de l'air comprimé. Par le trou d'homme, on introduit du sel sec, et l'aniline desséchée est recueillie par le robinet inférieur. Le sel se dissoudra dans l'eau de l'opération suivante. Il est bon d'avoir deux cylindres C.

On peut utiliser l'eau chargée d'aniline de différentes façons : 1° par diazotation, après titrage de l'aniline et combinaison à un naphthol ; la couleur azoïque insoluble est recueillie et sulfonée ; 2° pour hydrater la cuite de fuchsine et pour dissoudre l'ac. arsénique. A cet effet, l'eau, salée ou non, est recueillie dans un réservoir situé au-dessus de la chaudière à cuite, muni d'un serpentín fermé à vapeur et communiquant avec le robinet R de l'appareil (fig. 25).

Procédé Coupier. — Le maniement en grande quantité d'un corps aussi toxique que l'ac. arsénique n'a pas été sans amener des protestations, surtout dans les commencements, où les résidus arsénicaux n'étaient pas traités en vue de la récupération de l'ac. arsénique et où la purification de la fuchsine n'était pas aussi complète

qu'elle l'est aujourd'hui. Elle renfermait encore de l'ac. arsénique, ce qui la mit en défaveur ainsi que les autres couleurs qui en dérivait (22). En outre, le contact de l'ac. arsénique avec la peau amène des éruptions très douloureuses, mais en prenant beaucoup de soin et en faisant usage de bains fréquents, on évite tous ces inconvénients (23, Clouet, Cazeneuve). Le danger des résidus arsénicaux a également disparu depuis que l'on en extrait complètement l'arsenic. Néanmoins, à l'étranger, des mesures législatives interdirent la fabrication de la fuchsine par l'ac. arsénique et même empêchèrent l'introduction de cette couleur (M. S. 1865, 667). Il fallut donc utiliser le seul autre procédé pratique que l'on connût; procédé contenu en germe dans le brevet de Castelholz et Laurent (B. F. 52 223) et développé complètement par Coupier (B. F. 71 106).

Dès 1872, la maison Meister, Lucius & Brüning fabriquait la fuchsine sans arsenic (M. S. 1875, 768). D'ailleurs, en Allemagne et dans certains cantons de la Suisse, l'emploi de AsO_3H^3 est formellement interdit.

Le procédé Coupier a été modifié, mais il reste d'un maniement assez délicat et on trouve peu de renseignements pratiques sur la marche à suivre. D'après Wurtz (*Prog. de l'ind. des mat. col.*, p. 58), on introduit, dans une chaudière en fonte émaillée, 38 k. aniline pour rouge, 17 à 20 k. nitrobenzène, 18 à 22 k. HCl et 2 k. de tournure de fonte. La chaudière est munie d'un agitateur et d'un couvercle muni d'une large tubulure, pour le dégagement des vapeurs d'aniline, de nitrobenzène et d'eau qui se condensent dans un réfrigérant. On chauffe, 5 h., à 180° C.; le mélange fluide, continuellement agité, s'épaissit. Quand la température atteint 185-190° C., la cuite est près de sa fin, on arrête l'opération dès qu'une « tête » donne la nuance voulue.

On peut aussi modifier légèrement ce qui précède, en saturant 66 k. d'aniline par HCl, évaporant à 140° C., ajoutant alors 34 k. d'aniline, 150 k. nitrobenzène, 3 à 5 k. tournure de fer, et chauffant, à 185-190° C., en remuant.

La cuite est épuisée par l'eau bouillante; après filtration, on précipite la couleur par NaCl et des eaux-mères saturées par CaO on retire l'aniline. Wurtz (*loc. cit.*) indique de dissoudre la masse brute dans l'eau, de saturer exactement le chlorhydrate d'aniline par la chaux et de distiller pour enlever l'aniline. Le chlorure de calcium

qui prend naissance précipite la fuchsine. La purification de la fuchsine brute s'opère comme dans le procédé à l'ac. arsénique.

On prétend que le procédé Coupier donne moins de sous-produits utilisables que le procédé à l'ac. arsénique. Comme il n'est pas employé en France, nous n'avons pu vérifier ce fait. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il était plus cher, jusqu'à ce jour, où la baisse considérable de l'aniline (l'aniline, en juillet 1895, vaut 1 fr. 15) et de l'arséniate de soude, dont les fabricants de fuchsine à l'acide arsénique sont producteurs, ferait plutôt pencher la balance en sa faveur.

Préparation de la rosaniline. — La rosaniline sert pour préparer les bleus d'aniline, on l'obtient en décomposant la fuchsine par la soude, la chaux ou la baryte. On opère de préférence sous une pression de 2 à 3 k. dans une chaudière à extraction S (*fig. 25*) en prenant de la fuchsine en petits cristaux; après quelques heures l'opération est terminée. Si la fuchsine employée est très pure, il n'y a qu'à laisser refroidir et recueillir dans le filtre-pressé la rosaniline cristallisée. Si la fuchsine est impure, on ajoute un peu de carbonate de soude pour précipiter les couleurs violettes qu'elle renferme et que l'on recueille dans le filtre T. On précipite la rosaniline à l'ébullition dans la cuve U, puis laisse refroidir et cristalliser dans le bac V, d'où l'on envoie au filtre-pressé X qui retient la rosaniline.

Rosaniline sulfonique, fuchsine acide ou S. — Dans une marmite en fonte émaillée munie d'un agitateur et chauffée au bain d'huile, on verse, peu à peu, en remuant, 10 k. rosaniline séchée à 110° C., dans 40 k. SO^3H^2 à 20 % SO^3 . La température est maintenue entre 120-150° C. Quand un échantillon de la masse se dissout sans trouble dans une solution alcaline, on verse dans l'eau, sature par la chaux et filtre.

La solution filtrée est additionnée de CO^3Na^2 . On sépare CO^3Ca par une nouvelle filtration, et évapore à sec. Le sel obtenu étant déliquescent, on le traite par HCl jusqu'à coloration rouge et on évapore. Le nouveau sel acide formé est d'un vert métallique (D. R. P. 2096 et 28884).

En traitant de la même façon les couleurs résultant de la purification de la fuchsine, on obtient des matières colorantes acides

de nuances diverses selon le traitement que l'on a suivi. Tels sont le **marron S.** [*B.*], le **grenat S.** [*B.*], le **cerise S.** [*M.*], etc.

Violet **Hofmann.** — Ils se fabriquent en petite quantité pour produire certaines marques de violet très rouge. On chauffe sous pression dans un autoclave, à 120-130° C., un mélange de rosaniline, de chlorure ou de bromure de méthyle ou d'éthyle, de soude et d'alcool ; les proportions varient selon que l'on veut avoir un violet bleu ou un violet rouge. L'alcali et l'éther haloïde sont introduits en plusieurs fois. La réaction terminée, on distille pour recueillir l'alcool, puis on reprend par l'eau acidulée, précipite par NaOH et filtre. Le précipité est redissous dans un acide, filtré et précipité par NaCl. La couleur est recueillie et desséchée.

Bleus d'aniline. — Ils se préparent par l'action, à 180° C., de l'aniline pure, de la *p*-toluidine, ou d'un mélange de ces deux amines, sur la fuchsine, ou sur la rosaniline en présence d'ac. acétique ou d'ac. benzoïque.

L'emploi de la fuchsine donne toujours des bleus rougeâtres de qualité inférieure ; de plus le rendement laisse beaucoup à désirer. La rosaniline permet d'obtenir le bleu d'aniline avec un rendement voisin de la théorie, en opérant en présence d'ac. acétique ou d'ac. benzoïque. Les bleus à l'ac. acétique sont moins verts que ceux à l'ac. benzoïque, mais ils sont plus riches.

La *p*-toluidine fournit aussi des bleus plus verdâtres que ceux préparés avec l'aniline seule. Le mélange des deux bases, dans certaines proportions, conduit à un bon résultat.

Selon que le bleu est destiné à être employé en solution dans l'alcool ou à être rendu soluble par sulfonation, la fabrication diffère un peu. D'ailleurs la préparation des bleus d'aniline est des plus délicates, leur nuance et leur pureté dépendent d'une foule de détails, qu'il faut observer avec soin : corps mis en présence, quantité et pureté de ces corps, température, durée de la réaction, façon dont elle est conduite, etc.

Dans les exemples que nous citerons, nous indiquerons seulement les procédés qui paraissent donner le plus économiquement les meilleurs résultats.

Les bleus d'aniline, au point de vue de la fabrication, peuvent se diviser en trois classes : les *bleus directs*, les *bleus purifiés* et les *bleus*

purs ou *bleus lumière*. Les premiers sont le produit brut de la phénylation, dont on a séparé l'excès d'aniline soit par la vapeur d'eau, soit par un acide dilué qui ne dissout pas le bleu. Celui-ci est filtré, pressé et séché.

Les bleus purifiés s'obtiennent en enlevant, par l'alcool fort, la rosaniline non phénylée, ou partiellement phénylée, ces corps, à l'état de chlorhydrines, étant plus solubles dans ce solvant que la chlorhydrine du dérivé triphénylé. Pour avoir les bleus lumière, on répète plusieurs fois les lavages à l'alcool et finalement précipite, par HCl, une solution alcoolique bouillante de la base du bleu.

Dans la préparation des bleus d'aniline, on est obligé d'employer un grand excès d'aniline (3 fois la quantité théorique) pour maintenir la masse fluide et régulariser la température. La régénération de cette aniline a une grande importance et nécessite une installation spéciale. Il en est de même pour l'alcool employé à la purification des bleus.

Bleu à l'alcool, bleu lumière superfin. — Dans une chaudière en fonte émaillée semblable à celle que nous décrivons plus loin (*fig.* 26), on introduit : 50 k. rosaniline, 60 k. *p.*-toluidine, 200 k. d'aniline et 4 k. d'ac. benzoïque. L'agitateur étant mis en mouvement, on allume le feu. Vers 140° C., il commence à se dégager AzH^3 ; quand la température intérieure atteint 180° C., on prend des « tâtes » que l'on dissout dans l'alcool; à cette température la réaction marche rapidement, il faut la suivre avec soin pour ne pas dépasser le type voulu. Le maximum de phénylation s'obtient vers 185° C. (207° C. dans le bain d'huile); il faut alors arrêter net la réaction. On ferme tous les orifices de la chaudière, et par l'air comprimé, on envoie dans un autre appareil en fonte émaillée, muni d'un agitateur et d'un cohobateur et à peu près semblable à celui de la *fig.* 23. On fait arriver dans cet appareil 300 k. d'alcool fort, on remue et ferme le trou d'homme et chauffe l'alcool à l'ébullition, puis laisse refroidir et ajoute environ 400 k. HCl. La masse s'échauffe par suite de la formation du chlorhydrate d'aniline; on laisse refroidir en agitant. Quand la température est descendue à 45° C., on envoie au filtre-pressé. La solution faiblement alcoolique de chlorhydrate d'aniline est filtrée, elle retient une matière colorante rouge sale, on en extrait l'alcool, puis on l'envoie au régénérateur d'aniline. Le

bleu est lavé à l'eau bouillante, puis repris par 100 k. d'eau bouillante et 5 k. HCl, filtré et lavé. Il est préférable de le traiter ensuite par une solution bouillante de 200 k. d'eau et 3 k. acétate de soude, l'acétine du bleu se précipitant moins rapidement dans la solution alcoolique que le chlorhydrate. Si l'on veut obtenir un bleu encore plus pur, on le soumet à un traitement alcoolique.

L'eau-mère, d'où on a retiré le bleu lumière superfin, débarrassée de l'alcool par un courant de vapeur, laisse déposer un bleu de qualité inférieure au précédent et qui sert à faire des mélanges. Quant à la base que l'on extrait de la solution chlorhydrique traitée par la chaux, elle renferme presque exclusivement de l'aniline, toute la toluidine semble entrer en réaction. La grande quantité de chaux qu'il est nécessaire d'employer rend difficile cette régénération.

En bleus solubles à l'alcool, on ne fait guère que des bleus lumière très verdâtres du type dont nous venons de donner la préparation. Ils ont une nuance très belle et servent à la teinture de la soie. Par sulfonation ils donnent des bleus inférieurs, aussi ne les emploie-t-on qu'en solution alcoolique.

Bleus solubles à l'eau, bleus directs. — L'appareil dont on se sert (*fig. 26*) se compose d'une chaudière A en fonte émaillée d'une contenance d'environ 500 lit.; munie d'un agitateur G, à hélices placées en spirale sur un arbre creux, d'un trou d'homme T pour la charge, d'un tuyau de vidange H plongeant jusqu'au fond de la cornue et muni d'un robinet *y*, d'un tuyau de dégagement K, pouvant être fermé à l'aide du robinet V et communiquant avec un fort réfrigérant B (*fig. 27*). La chaudière A est entourée d'un bain d'huile ou de paraffine B, chauffé directement par le foyer C. L'extrémité de l'agitateur creux est renfermée dans une boîte en fonte S communiquant d'une part avec la canalisation de vapeur par la vanne R', fermant *hermétiquement* (par précaution, on met deux robinets pour éviter toute introduction d'eau pendant la phénylation) et avec l'air comprimé par le robinet-vanne R. Le thermomètre *t*, retenu par un tube X dont la partie plongeant dans la cuite est perforée de trous, permet d'observer la température intérieure; le thermomètre *t'* donne celle du bain d'huile.

Dans cette cornue on introduit, par le trou d'homme T, 25 k. rosaniline cristallisée, 125 k. d'aniline pure et 2 à 3 k. ac. benzoïque.

On met l'agitateur en mouvement et on allume le feu ; quand la température de l'intérieur atteint 135-140° C., il commence à se dégager AzH^3 ; après 2 à 3 h. de chauffe, la température du bain d'huile at-

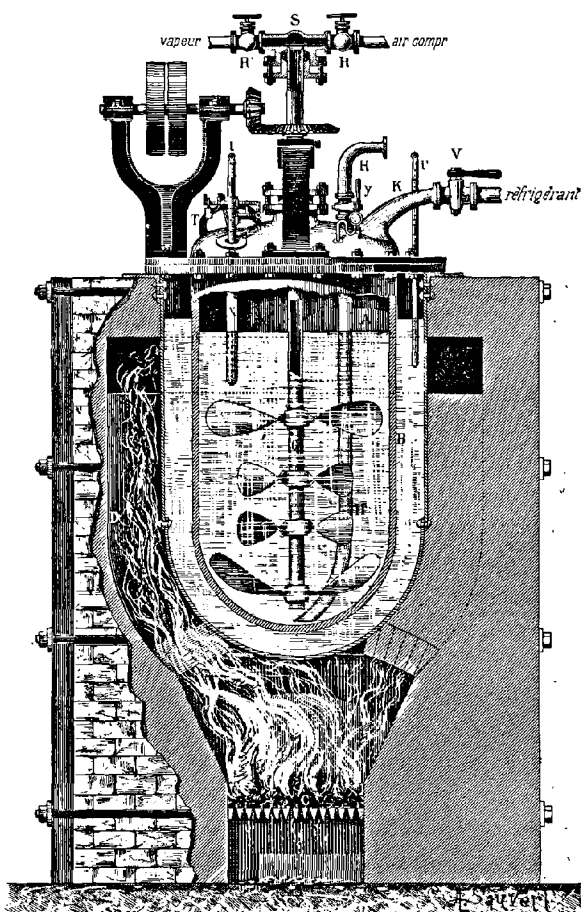


Fig. 26. — Appareil à préparer les bleus d'aniline.

teint 200° C. et la température intérieure est d'environ 180° C., le dégagement de AzH^3 se ralentit, l'aniline distille ; on en recueille 10 à 15 % de la quantité employée. On prélève des têtes avec le thermomètre, on les arrose sur une assiette avec de l'alcool ; quand

la couleur arrive à la nuance du type désiré, on cesse de chauffer; pour un beau bleu la température ne doit pas dépasser 185° C. On enlève le thermomètre *t* et ferme l'orifice du tube X avec un bouchon à vis. On ouvre R', pour faire arriver la vapeur au milieu de la masse; l'agitateur étant toujours en mouvement, il se dégage beaucoup de AzH³; puis l'aniline distille, elle doit être limpide et incolore. Quand elle ne passe plus, on ouvre T, ajoute 2 k. d'une solution de soude concentrée et continue la distillation qui demande en tout 2 à 3 h.

Par le trou d'homme T on fait alors arriver lentement, en agitant, 100 k. d'eau et 125 k. HCl; la masse devient granuleuse; quand elle est bien homogène, on ferme le trou d'homme et le robinet V; on ouvre *y* et R. L'air comprimé chasse la matière dans le filtre-pressé F. Le liquide qui s'écoule de ce filtre est reçu dans le régénérateur d'aniline G; on comprime vigoureusement le bleu et les gâteaux, détachés du filtre, sont broyés avec de l'eau; la pâte fluide qui en résulte s'écoule dans une cuve C, où on la fait bouillir avec 100 k. d'eau et 25 k. HCl. On laisse couler dans un monte-jus, puis envoie au filtre-pressé; les gâteaux sont lavés à l'eau chaude; cette eau de lavage est elle-même chassée par un courant d'air comprimé. Le bleu est séché dans une étuve; le rendement s'élève à 40-45 k. Soumis à la sulfonation il donne des marques de bleu ordinaire; pour avoir des bleus supérieurs, il faut purifier le bleu direct.

Bleu purifié. — Les bleus directs prennent à la lumière artificielle des reflets rouges dus à la présence de produits mono et diphénylés; le bleu purifié est moins rouge à la lumière jaune que le bleu direct sans être aussi pur que le bleu lumière. On traite, 4 h., sous pression, 100 k. de bleu direct par 700 k. d'alcool à 90-95° G.L.; on laisse refroidir et on filtre. Le bleu, retiré de la presse, est délayé à froid dans 100 k. d'alcool; on filtre de nouveau. L'alcool est envoyé, à l'aide d'un monte-jus, dans un appareil distillatoire. Le bleu est lavé par un courant d'eau, et la liqueur faiblement alcoolique est recueillie à part pour être distillée. Le bleu pressé est séché à l'étuve puis sulfoné. Si, avant de le sécher, on fait subir à ce bleu une deuxième ébullition avec l'alcool, on a un produit qui se rapproche davantage du bleu lumière.

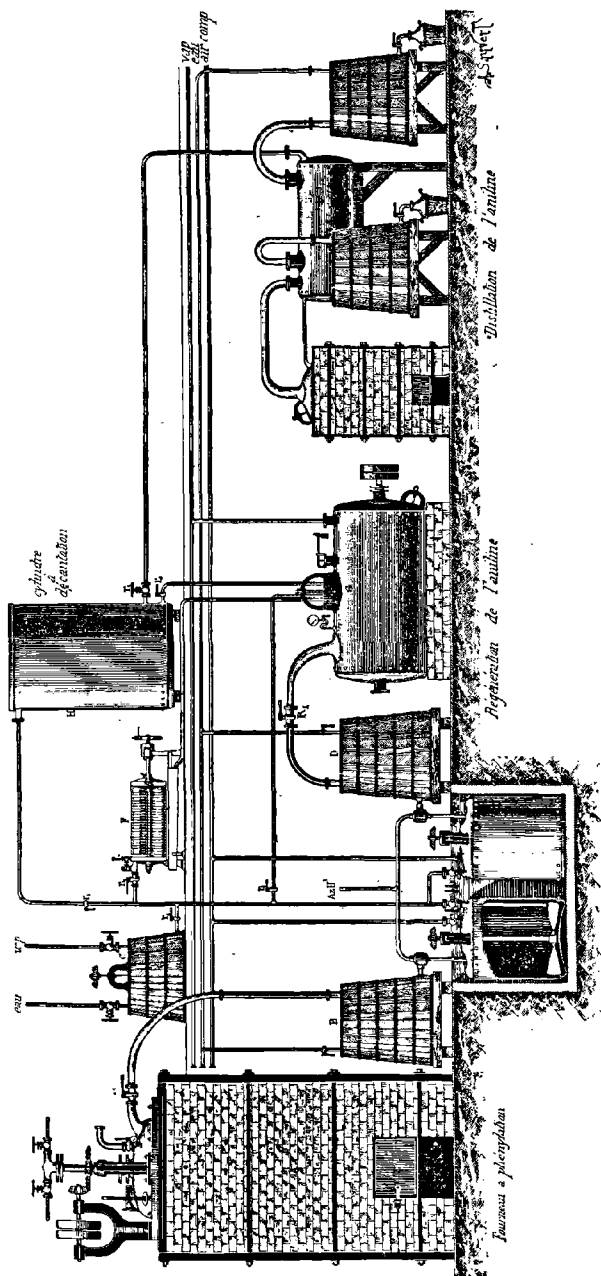


Fig. 27. — Schéma de la préparation des bleus d'aniline.

Bleu lumière. — Pour l'obtenir on utilise la solubilité, dans l'alcool, de la base du bleu triphénylé ou tricrésylé. Dans une chaudière A (*fig.* 28) fermée et munie d'un agitateur, on traite, 30 k. de bleu purifié, par 800 k. d'alcool et 4 k. NaOH dissoute dans un peu d'eau. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, on filtre, par la pression de l'alcool, dans le filtre fermé F; le liquide filtré s'écoule dans la chaudière fermée B, ce qui évite les pertes d'alcool. Cette chaudière est munie d'un agitateur et elle a reçu au préalable 12 k. HCl. Le bleu se précipite; on laisse refroidir. A l'aide de l'air comprimé, on envoie au filtre-presse G, et le liquide filtré s'écoule dans l'alambic R, muni d'un serpentín de vapeur fermé. L'alcool distillé est reçu dans le monte-jus M. Le bleu retiré du filtre-presse est, s'il est nécessaire, délayé dans 120 k. d'alcool froid, filtré de nouveau et lavé à l'eau froide, puis à l'eau chaude, pour enlever le sel marin; on le détache du filtre, sèche à l'étuve et finalement on le sulfone.

L'alcool renferme des couleurs bleues, inférieures comme nuances au bleu lumière; on les recueille après distillation de l'alcool, comme nous l'indiquons plus loin.

Pour avoir un bleu supérieur, on répète une seconde fois le traitement à l'alcool et à la soude; le produit qui en résulte peut être considéré comme tout à fait pur.

Régénération de l'alcool et traitement des résidus de bleu. — L'atelier de la purification des bleus doit être agencé de telle façon que l'alcool y subisse une circulation continue, comme l'indique les flèches du schéma (*fig.* 28). L'alcool fort, venant du filtre-presse, est distillé dans l'alambic R chauffé à la vapeur, après avoir été neutralisé par un peu de soude. Il reste un résidu basique que l'on retire par le trou d'homme T. Ce résidu, refroidi et concassé, est repris par 3 p. d'eau chaude et 1 p. HCl; on laisse reposer, puis filtre; la couleur est broyée et traitée à nouveau, à 50° C., par 1 p. d'eau et 2/3 p. HCl; le résidu fond, on le retire de la cuve et on le lave plusieurs fois à l'eau. Selon la nature du bleu traité à l'alcool, ces couleurs résiduelles ont des teintes différentes. On les sulfone pour produire des bleus bon marché dont on varie la nuance en les mélangeant.

Quand l'alcool qui distille de l'alambic ne marque plus 90° C., par une manœuvre de robinets on le reçoit dans le monte-jus N, d'où, par une pression d'air, on l'envoie dans la colonne à rectifier; l'alcool fort qui distille est refroidi dans le condenseur C et s'écoule dans

le monte-jus M, d'où par un tuyau T il retourne dans la chaudière A, quand il en est besoin.

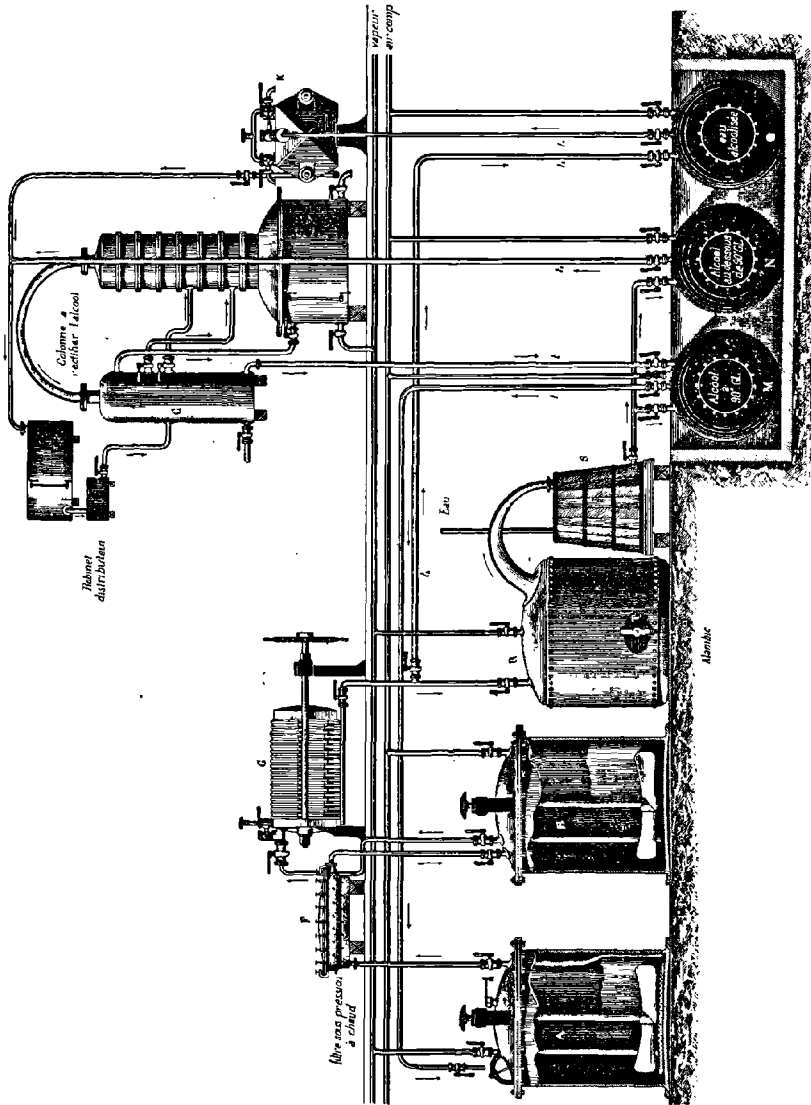


Fig. 28. — Schéma de la préparation des bleus lumière, avec régénération de l'alcool.

L'eau de lavage alcoolisée venant du filtre-pressé G, est envoyée dans le monte-jus O, d'où, après digestion sur de la chaux vive et

filtration au filtre-pressé K, on l'envoie dans l'appareil rectificateur.

Régénération de l'aniline. — Elle a une grande importance par suite du grand excès que l'on emploie. Les chiffres suivants le démontreront suffisamment. Pour 319 p. de rosaniline $C^{20}H^{21}Az^3O$ la théorie indique pour le dérivé triphénylé 279 p. d'aniline; or, pour les motifs exposés plus haut, on prend 5 à 6 fois cette quantité (50 p. rosaniline, 250 p. aniline). Donc, théoriquement, 17 à 18 % seulement de cette aniline entrent en réaction et on doit en retrouver 82 %; pratiquement on en récupère 65 à 70 %, ce qui représente environ 2 à 3 fr. par kilog. de bleu fabriqué.

L'eau et l'aniline qui ont distillé pendant la cuisson du bleu sont recueillis dans un monte-jus; on additionne de NaCl pour faciliter la séparation des deux liquides. Après un certain repos, on ouvre l'air comprimé et envoie l'eau salée dans le régénérateur G (*fig.* 27), par le robinet r_2 . Quand l'aniline arrive, on ferme le robinet r_2 , on ouvre r_3 et la base s'écoule dans le cylindre H; on laisse 12 h. en repos. On ouvre alors r_4 pour envoyer l'eau salée dans le régénérateur G, et l'aniline surnageante s'écoule par le robinet r_5 dans l'appareil à distiller.

Le régénérateur G reçoit aussi le liquide acide chargé de chlorhydrate d'aniline, venant du filtre-pressé F et qui a servi au lavage à chaud du bleu. La chaudière G étant remplie aux 2/3, on met l'agitateur en mouvement et ajoute de la chaux jusqu'à saturation; on ferme le trou d'homme, et envoie la vapeur en laissant R_1 ouvert pour expulser l'air. Quand l'air est chassé, on ferme R_1 et chauffe jusqu'à ce que la pression atteigne 1 k. On rouvre R_1 avec précaution, il se dégage beaucoup de AzH^3 que l'on condense par un tuyautage spécial; puis l'aniline distille avec l'eau; on règle la vapeur et le robinet R_1 de façon à avoir une distillation continue sous la pression de 1 k. Au bout de quelques heures, il ne passe plus d'aniline. Les liquides, recueillis dans le monte-jus, sont additionnés de NaCl; la solution salée est jetée et l'aniline est envoyée dans le cylindre H, et après repos, dans l'appareil à distiller.

Au lieu d'ajouter NaCl pour précipiter l'aniline dissoute dans l'eau, on peut simplement décanter les liquides et utiliser l'eau chargée d'aniline pour la fabrication d'azoïques. Le fabricant estimera quel est, pour lui, le procédé le plus avantageux.

Sulfonation des bleus d'aniline. — L'appareil dont on se sert

se compose d'une chaudière en fonte émaillée C (*fig. 29*) munie d'un agitateur A recouvert de plomb et placé dans un bain-marie B que l'on peut chauffer à l'aide de la vapeur ou refroidir par un courant d'eau. La chaudière est munie d'un trou de vidange V fermé par un tampon, et d'un couvercle en bois D surmonté d'une cheminée en

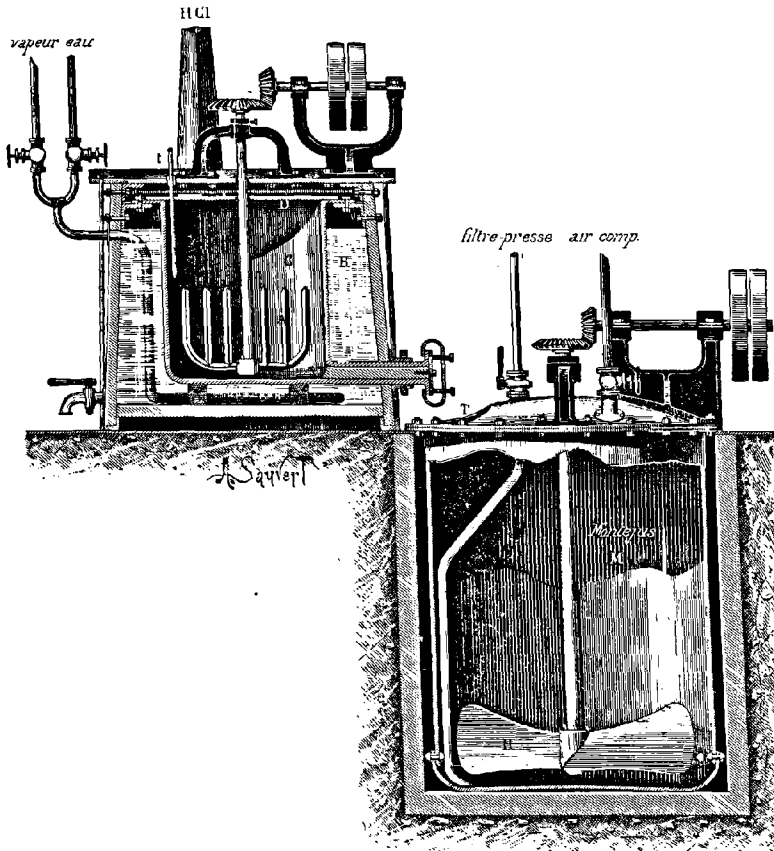


Fig. 29. — Schéma de la sulfonation des bleus d'aniline.

bois pour l'évacuation des vapeurs acides ; un thermomètre *t* permet d'observer la température. Au-dessous de la cuve se trouve un monte-jus M doublé en plomb, muni d'un fort agitateur à hélice H, et communiquant avec un filtre-pressé.

La sulfonation des bleus d'aniline est une opération délicate qui

demande beaucoup de pratique. Le degré de sulfonation dépend de la quantité d'acide, de sa richesse en SO^3 , de la température de la réaction et de sa durée. On suit la marche de l'opération en prélevant des tâtes de temps à autre et examinant leur solubilité à froid ou à chaud dans une solution titrée d'ammoniaque diluée, ou dans l'eau ; selon le type que l'on désire, on s'arrête à l'un ou l'autre de ces essais.

Le produit renfermant le plus d'ac. monosulfonique prend naissance à 30-50° C., la réaction étant arrêtée quand une tâte se dissout dans AzH^3 diluée et bouillante. Pour produire le maximum d'ac. disulfonique, on chauffe, à 70-75° C., jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans AzH^3 diluée et froide. Enfin, pour l'ac. trisulfonique, on chauffe, à 95-98° C., jusqu'à solubilité dans l'eau froide.

Les produits commerciaux renferment toujours des mélanges de divers ac. sulfoniques, qui prennent naissance en même temps. Dans les *bleus alcalins* ou *Nicholson*, c'est l'ac. monosulfonique qui prédomine, tandis que dans le *bleu à l'eau* ou *bleu coton*, c'est l'ac. trisulfonique. Selon la pureté de la rosaniline employée à la préparation du bleu, celui-ci se comporte d'une façon différente avec SO^3H^2 .

Bleus alcalins. — Ils sont plus ou moins bleus ou rouges et d'une nuance plus ou moins pure, selon qu'ils sont préparés avec les bleus directs, les bleus purifiés, les bleus lumière ; ou que ces bleus eux-mêmes sont préparés à l'ac. acétique, à l'ac. benzoïque, avec l'aniline seule, ou mélangée à la *p.*-toluidine, ou enfin avec cette dernière seule. De là une infinité de marques avec des R et des B avec ou sans numéros, et aussi une diversité de noms où il est difficile à un profane et quelquefois à un initié de s'y reconnaître.

Voici le détail d'une opération type. Dans la chaudière émaillée C (*fig.* 29) on introduit 1 p. de bleu et 7 à 10 p. SO^3H^2 , à 66° B. ; on agite et refroidit pour ne pas dépasser 30° C. ; quand toute la masse est bien fluide, on monte doucement jusqu'à 50° C., en prélevant des tâtes avec le thermomètre. Quand on est arrivé au type voulu, on enlève le bouchon du trou V et on laisse couler, par le trou d'homme T, dans le monte-jus M qui renferme de l'eau (environ 10 fois le poids de la cuite). On agite, laisse refroidir, puis envoie au filtre-pressé ; le sulfo insoluble bien lavé est détaché du filtre-pressé, puis mélangé avec une solution concentrée de CO^3Na^2 et éva-

poré dans une chaudière semblable à celle de la *fig. 18* jusqu'à consistance sirupeuse. On achève la dessiccation à l'étuve chauffée à 50° C.; ou encore on précipite par NaCl la solution concentrée du sel de soude, filtre et sèche.

Plus le bleu dont on part est pur et mieux il se comporte à la sulfonation, donnant de bons rendements en bleu alcalin fournissant des belles nuances et nourries.

Bleu soluble pour soie. — Il se fabrique peu. On opère comme ci-dessus, en portant la température à 70-75° C. et arrêtant l'opération quand une tâte se dissout dans AzH³ diluée froide, on coule dans l'eau, envoie au filtre-pressé et lave jusqu'à ce que l'eau passe un peu colorée; le bleu est saturé par l'ammoniaque et évaporé.

Bleu coton. — On sulfone, à 90-95° C., jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau. Pour isoler le bleu sulfoné on opère de différentes façons; si l'on prépare des bleus ordinaires, on coule la cuite dans une solution de sel marin à 15 %, filtre après refroidissement et lave à l'eau salée; on peut même saturer directement la cuite par de la soude et évaporer à sec. Le sulfate de soude constituera la charge du bleu. Mais pour les bleus purs, on sature SO³H² en excès par CaO, filtre, décompose le sel de chaux par CO²Na², filtre et évapore à sec.

On peut se servir des différences de solubilité des sels des divers ac. sulfoniques pour les séparer partiellement les uns des autres, ou encore profiter de leur plus ou moins grande affinité pour la soude, et saturer partiellement le produit brut en filtrant bouillant; le bleu alcalin est moins soluble que le bleu coton.

Bleu marine. — Il se forme par la sulfonation des résidus qui viennent de la purification à l'alcool des bleus directs. Selon la nature du résidu, la nuance du produit obtenu varie considérablement; aussi, pour la vente, mélange-t-on ces divers bleus, soit ensemble, soit avec d'autres marques. La sulfonation se fait le mieux à 140-150° C.; on prend 1 p. résidu de bleu, 7 à 10 p. SO³H² à 66° B.; quand tout est dissous, on chauffe à 100° C., puis à 140° C., il se dégage SO², on coule dans l'eau, sature par la soude et évapore à sec.

Le bleu obtenu est très bon marché; il sert à teindre le coton, la laine, le jute, etc., et à colorer le papier.

II. — APPLICATIONS

Fuchsine [*P.*].

(*Oxydation d'un mélange d'aniline d'o. et de p.-toluidine*).

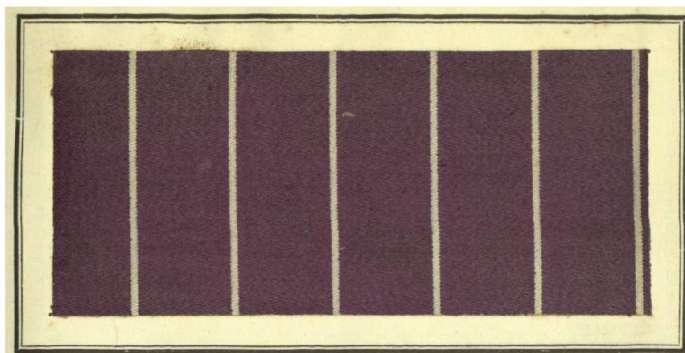
La fuchsine tient toujours une certaine place dans la teinture et l'impression des fibres textiles ; mais il est évident que cette place est moins grande qu'autrefois par suite des nouvelles couleurs qui ont surgi. De plus, si comme éclat la fuchsine est remarquable, sa solidité à la lumière et aux divers agents chimiques est très faible ; or aujourd'hui on exige de plus en plus des nuances solides.

Coton. — *Teinture.* — Les procédés que nous avons indiqués pour le violet de Paris s'appliquent à la fuchsine. Pour certains articles bon marché, ou spéciaux comme la ouate à bijoux, on ne mordance pas. Les nuances les plus vives s'obtiennent sur savon ou sur albumine, dont on détermine la coagulation avant teinture, par un passage dans l'eau bouillante. Le tannin, fixé en émétique, donne des nuances foncées résistant au lavage, mais un peu moins pures que les précédentes. Comme sur tannin la couleur monte rapidement, il est préférable d'ajouter le colorant en plusieurs fois.

Pour le bain de teinture, on n'oubliera pas que la fuchsine est peu soluble et qu'il faut au moins 1 lit. d'eau chaude pour en dissoudre 2 gr. Il est bon d'effectuer la teinture sans monter à l'ébullition, car celle-ci ternit toujours un peu la nuance en même temps qu'elle la violace. On teint avec 1 à 5 % de fuchsine. Le bain ne s'épuise pas, il suffit de le remonter de temps à autre pour arriver à la nuance voulue (échantillon n° 151).

La fuchsine sert surtout pour les nuances modes en mélange avec d'autres couleurs basiques comme l'*auramine* qui donne des ponceaux, la *chrysoïdine* qui fournit des grenats, la *safranine* qui conduit à des bordeaux, le *violet de Paris* qui permet de remplacer les violets Hofmann. Les nuances des marques inférieures de fuchsine, jaunes ou grenats, sont plus ternes que celles de la fuchsine cristalline. L'échantillon n° 153 sur coton a été fait avec du *cerise* (p. 1084).

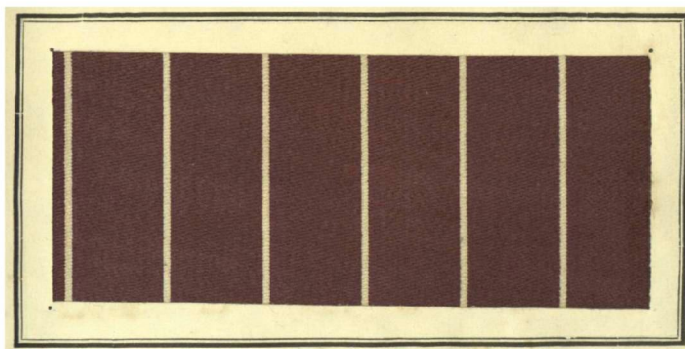
Impression. — La fuchsine, alliée au bois jaune ou au campêche, sert pour produire des jaunes et des grenats ; pour ces genres on prend de préférence des fuchsines de qualité inférieure.



N° 151. — Fuchsine sur coton.

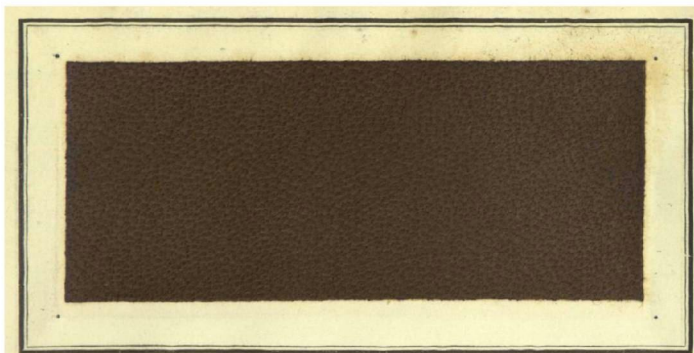


N° 152. — Fuchsine sur soie.

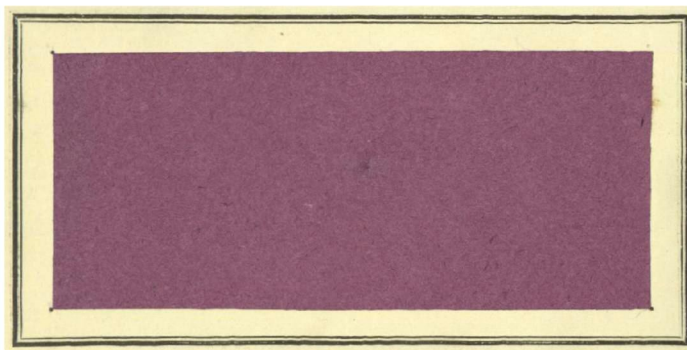


N° 153. — Cerise sur coton.

1102 COULEURS *p*-TRIAMINÉES DU DIPHÉNYL 3 CRÉSYLMÉTHANE.



N° 154. — Fuchsine sur cuir.



N° 155. — Papier coloré à la fuchsine.



N° 156. — Fuchsine acide sur laine.

Après vaporisation on passe rapidement en bichromate. Les nuances ainsi obtenues sont assez solides et peuvent varier à l'infini.

Cuir. — On le teint au trempé, sur bain neutre, comme à l'ordinaire (échantillon n° 154). Il est rare que l'on se serve de la fuchsine pure, c'est surtout en mélange qu'elle est employée.

Papier. — L'échantillon n° 155 a été coloré avec 150 gr. de fuchsine pour 100 k. de papier sec. On utilise également le cerise et autres marques voisines.

Soie. — On teint, à 50-60° C., sur bain légèrement acidulé par l'ac. acétique ou l'ac. tartrique sans savon de grès, ou sur bain de savon de Marseille (1.50 à 2 0/0). On avive à l'ac. tartrique ou à l'ac. acétique (échantillon n° 152). Pour les nuances modes faites avec des couleurs acides, il faut prendre la fuchsine S.

Fuchsine acide S.

(*Sulfonation de la fuchsine*).

Cette couleur est destinée à la laine et à la soie. Si en effet, avec des précautions spéciales, on peut teindre ces deux textiles avec les fuchsines basiques, on ne peut employer celles-ci dans les tons modes qui se font en bain acidulé, tandis que la fuchsine S se combine bien avec toutes les couleurs acides, le carmin d'indigo, etc. La teinture s'effectue à la façon ordinaire sur bain d'alun ou de sulfate acide de soude. L'échantillon n° 156 a été teint avec 2 0/0 de colorant.

Violetts Hofmann [P.].

(*Alcoylation de la rosaniline*).

Ce sont des violets très rouges qui se font en petite quantité. Nous en donnons un échantillon (n° 157) qui permettra de se rendre compte de la nuance de ces colorants qui sont intermédiaires entre la fuchsine et les violets de diméthylaniline.

Violetts de fuchsine [P.].

(*Mono et diphenylsulfurosaniline*).

Comme les précédents, leur consommation n'est pas très grande. L'échantillon n° 158 permettra d'apprécier ces couleurs dont la nuance est intermédiaire entre la fuchsine et le bleu d'aniline.

Bleu alcalin [P].

(Triphénylmonosulfurosaniline).

Malgré la légère difficulté de son emploi, le bleu alcalin donne sur laine de fort belles nuances, résistant assez bien au foulon, au frottement et un peu plus à la lumière que les autres couleurs de rosaniline.

La teinture s'effectue en deux bains. On dissout le colorant dans l'eau bouillante et on l'ajoute à un bain bouillant renfermant, pour 100 k. de laine, 3000 litres d'eau et 3 k. de borax. La laine reste incolore, de temps à autre on prélève un échantillon que l'on trempe dans un bain chaud acidulé, le bleu apparait et on suit ainsi le progrès de la teinture.

Une fois arrivé à l'intensité voulue, on sort la laine du bain, on rince et passe, à 50-60° C., dans un bain de 3000 litres d'eau acidulée avec 5 à 8 k. de SO^3H^2 à 66° B. Après 1/4 d'heure on lave et fait sécher (échantillon n° 139).

Si l'on veut nuancer le bleu, on passe la marchandise dans un bain d'une couleur acide, violet, fuchsine jaune, etc. Le violet alcalin peut se mettre dans le même bain que le bleu alcalin.

Le bleu alcalin est réservé à la teinture de la laine.

Bleu coton, bleu marine [P].

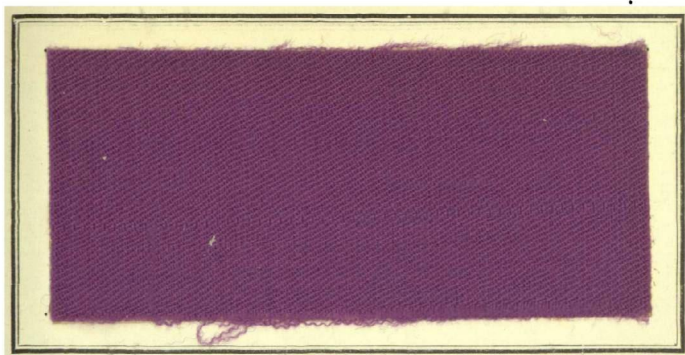
(Triphényltri et tétrasulfurosaniline).

Ces bleus, dont il existe un grand nombre de marques différentes, servent à la teinture du coton, des cuirs, et à la coloration des pâtes à papier.

Le coton est mordancé au tannin, puis en émétique ou gélatine (échantillon n° 160). Les mordants de fer permettent de réaliser des nuances bleu noir très foncées. Les teintures en bleu marine ne sont pas très solides au savonnage.

Les cuirs se teignent au trempé en plusieurs bains comme nous l'avons indiqué à la teinture du vert malachite page 980 et suivantes (échantillon n° 161).

Les pâtes à papier se colorent de la même façon que pour les autres couleurs. L'échantillon n° 162 a été coloré avec 0,75 de bleu BS.



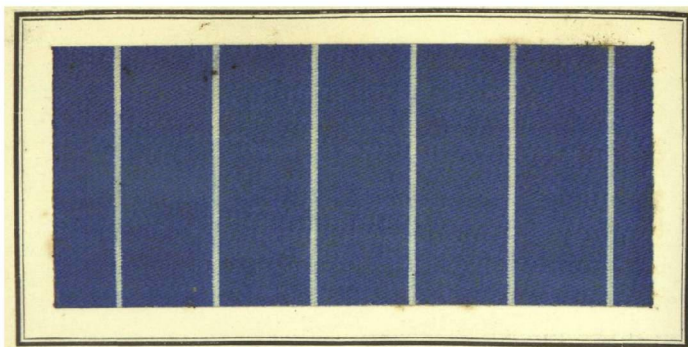
N° 157. — Violet Hofmann sur laine.



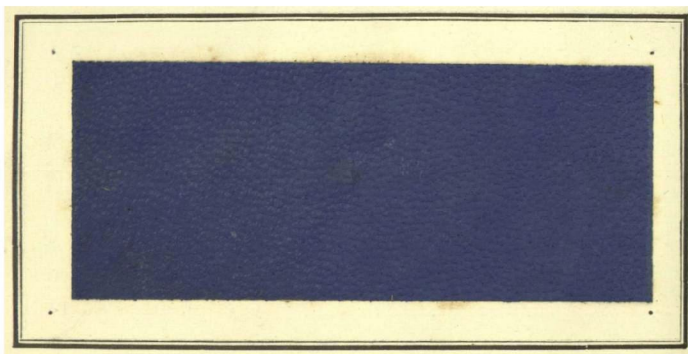
N° 158. — Violet de fuchsine sur laine.



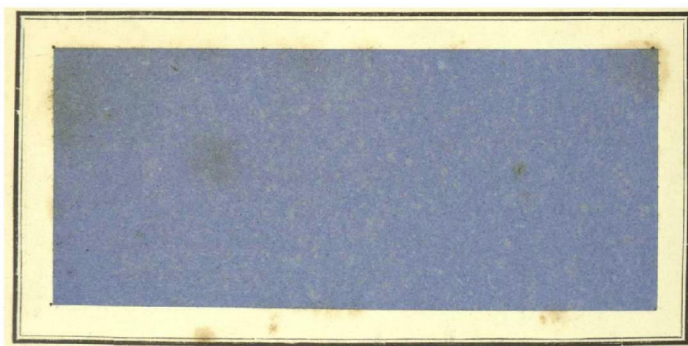
N° 159. — Bleu alcalin sur laine.



N° 160. — Bleu coton sur coton.



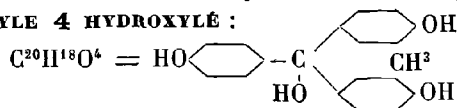
N° 161. — Bleu d'aniline sur cuir.



N° 162. — Papier coloré au bleu d'aniline.

§ 4. — COULEURS *p*-TRIHYDROXYLÉES

DIPHÉNYLCRÉSOLMÉTHANOL : B_1 4 HYDROXYLÉ, B_2 4 HYDROXYLÉ,
 B_3 3 MÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ :



Ac. rosolique. — Il se produit par l'ébullition d'une solution aqueuse acide de l'hexazoïque de la rosaniline. Il se forme aussi, probablement, dans l'action de l'ac. oxalique, sur un mélange de phénol et de crésol, en présence de SO^4H^2 (Caro, z. 1866, 563, Zulkowsky), ou de l'ac. arsénique (191).

D'après Graebe & Caro (140), on dissout 500 gr. rosaniline dans 1500 c. c. HCl et 1500 c. c. H^2O puis on ajoute, en agitant, une solution étendue de nitrite de soude, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, mise sur du papier à filtrer, ne donne plus d'aurole rouge — il est plus simple de prendre la quantité théorique de nitrite augmentée de 5 %. — Le liquide est ensuite porté lentement à l'ébullition; quand le dégagement gazeux a cessé, on filtre rapidement, l'ac. rosolique se dépose par refroidissement en cristaux brillants brun vert, assez purs.

On achève de les purifier en les dissolvant dans NaOH et saturant par SO^2 ; la solution se décolore et il se sépare des impuretés. On filtre, ajoute un acide minéral et chauffe légèrement; l'ac. rosolique se dépose à l'état pur. Au besoin on répète l'opération jusqu'à ce que la solution sulfite soit complètement incolore. Pour éliminer les sels inorganiques, on dissout dans l'alcool et précipite par l'eau bouillante; on a ainsi des lamelles brillantes verdâtres.

L'ac. rosolique est presque insoluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'alcool froid et un peu plus à chaud, assez bien dans l'ac. acétique cristallisable, l'éther, et peu dans les acides minéraux; toutes ces solutions sont rouge jaune. Les alcalis le dissolvent en rouge.

Desséché à 180-200° C., il répond à la formule $C^{20}H^{16}O^3$, à 270° C., il n'est pas fondu; au-dessus de cette température il se décompose en donnant de l'eau, du phénol et un charbon volumineux. L'ac. chlorhydrique le précipite de ses solutions alcalines chaudes sous forme de gouttelettes résineuses se solidifiant peu à peu (207).

L'ac. rosolique donne des sels incristallisables se décomposant très facilement. Le zinc et l'amalgame de sodium le réduisent très faci-

lement à l'état de leucodérivé; l'ac. sulfureux, même à 200° C., est sans action.

Les bisulfites le dissolvent sans coloration, quand il est pur; la moindre impureté colore la solution. Les oxydants CrO_3 , Fe^2Cl^6 , MnO^4K , le transforment en dérivés oxygénés solubles dans les alcalis avec la même couleur que l'ac. rosolique, et paraissant renfermer O^5 .

L'eau, à 220-250° C., le décompose en phénol et $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$ ou $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4 + \text{H}_2\text{O}$ fusible à 200° C. (Graebe & Caro). L'anhydride acétique, à 150-200° C., en vase clos, donne différents corps incolores parmi lesquels l'ac. leucorosolique (140).

Ac. hydrocyanorosolique : $\text{C}^{21}\text{H}^{17}\text{AzO}^3$. — Il se forme en ajoutant un excès de cyanure de potassium à une solution aqueuse d'un sel alcalin d'ac. rosolique. Le liquide se décolore lentement à froid, plus vite à chaud, et il se précipite, par addition de HCl, des flocons blancs cristallisés solubles dans l'alcool étendu, d'où ils se séparent sous forme de gouttelettes huileuses cristallisant peu à peu. Ce corps est soluble dans les alcalis, la solution incolore rougit faiblement par une ébullition prolongée; sa solution sulfurique bleu violet devient rouge par la chaleur et brune à 360° C. L'anhydride acétique, à 140-150° C., le convertit en dérivé triacétylé, petits prismes incolores fusibles à 143° C.

Dérivé tétrabromé. — Il se produit, à chaud, par l'action d'un excès de brome sur l'ac. rosolique en solution acétique. Les lamelles qui se déposent sont débarrassées d'un peu d'ac. rosolique par l'alcool et purifiées par cristallisation dans l'ac. acétique glacial. Elles se dissolvent en violet dans les alcalis et dans AzH^3 .

Les réducteurs les transforment en leucodérivé, lamelles solubles dans l'alcool. Avec KCAz il donne un ac. cyanotétrabromorosolique $\text{C}^{21}\text{H}^{13}\text{Br}^4\text{AzO}^3$, prismes aplatis incolores, solubles dans l'alcool, dans l'éther et en bleu pur dans SO^4H^2 (140). Le sel d'argent $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{Br}^4\text{O}^3\text{Ag}^2$ est un précipité violet foncé et l'éther diéthylique $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{Br}^4\text{O}^3$ (C^2H^3)² fond à 110-115° C. (B. 47, 1627).

Ac. leucorosolique. — Il se prépare par l'action du zinc en poudre sur une solution alcaline d'ac. rosolique et il cristallise, dans l'alcool étendu, en prismes ou aiguilles un peu brunes, solubles dans les alcalis sans coloration. Les oxydants colorent ses solutions en rouge et forment un corps plus oxygéné que l'ac. rosolique. L'anhydride acé-

tique donne un dérivé triacétylé soluble dans l'alcool, fondant à 148-149° C., et se dissolvant peu à peu dans les alcalis bouillants en les colorant en rouge (140).

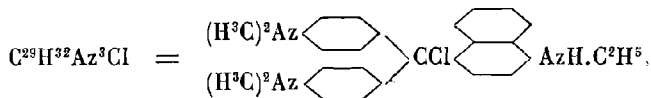
III. — DIPHÉNYLNAPHTHYLMÉTHANE

§ 1^{er}. — COULEURS *p.*-DIAMINÉES

Des couleurs bleu vert de ce genre ont été obtenues en condensant, sur hydrol, les dérivés sulfoniques du naphthalène (D. R. P. 58969).

§ 2. — COULEURS *p.*-TRIAMINÉES

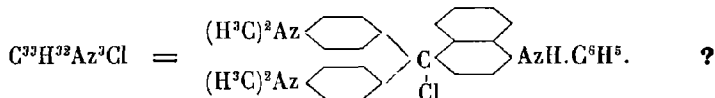
DIPHÉNYLNAPHTHYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *N*₂ 4 AMINO-ÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



Bleu Victoria R [*B.*] [*I.*]. — On traite 10 p. de cétone de Michler par 25 p. éthyl- α -naphtylamine et 7 p. 5 PhOCl³; la réaction, commencée à froid, s'achève au bain-marie. On sursature par NaOH, entraîne l'excès de base par la vapeur d'eau, redissout dans HCl et précipite par le sel (D. R. P. 27789).

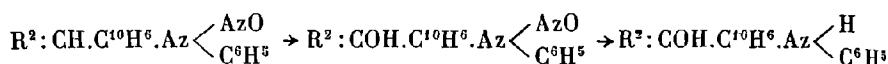
Le bleu est soluble dans l'eau, et teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en bleu plus rouge que le *bleu Victoria B*.

DIPHÉNYLNAPHTHYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *N*₃ 4 AMINOPHÉNYLÉ (*chlorhydrine*) :



Bleu Victoria B, **bleu Victoria BS** [*B.*] [*I.*]. — On laisse en contact, à froid, 7 p. PhOCl³, 10 p. tétraméthyl-diaminodiphénylméthane et 9 p. phényl- α -naphtylamine, quand le mélange se solidifie, on chauffe peu à peu jusqu'à 110° C. Après un quart d'heure, on cesse de chauffer, lave à l'eau froide puis, reprend par 1000 lit. d'eau bouillante, filtre et précipite par HCl et NaCl. La couleur recueillie est soluble dans l'eau en bleu pur (D. R. P. 27032 et 306).

Le bleu Victoria a encore été préparé en oxydant le produit de condensation de l'hydrol avec 1 mol. phényl- α -naphtylamine. Pour préserver de l'oxydation l'hydrogène du groupe AzH, on nitrose cet hydrogène, oxyde puis enlève AzO par saponification (D. R. P. 65733).

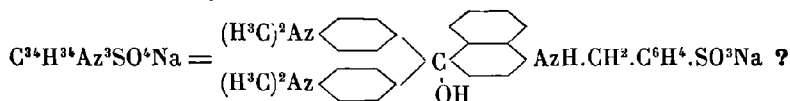


La base de la couleur est une poudre rouge brique, sa *chlorhydrine* est en cristaux bronzés, le *sel double de platine* est en cristaux violets et le *picrate* en flocons bleu foncé. La leucobase fond à 125° C., son *sel double de platine* est un précipité cristallin bleu clair et son *picrate* est en lamelles vert mat.

Le bleu victoria B chauffé, au-dessus de 200° C., avec HCl concentré, se scinde en CH³Cl, diméthylaniline, et une cétone C²³H¹⁸Az²O, flocons jaune pâle fusibles à 92° C. Distillé seul, ou avec Zn, il donne principalement de la diméthylaniline, et, comme produit secondaire, de la phényl- α -naphtylamine (306).

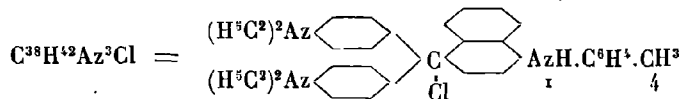
La couleur teint en bleu la laine, la soie, le jute et le coton mordancé au tannin.

DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, N₃ 4 AMINO BENZYL SULFONATE DE SODIUM. ?



Bleu Victoria nouveau B [By.]. — Il se prépare par la condensation de la tétraméthyl-diaminodiphénylméthanone avec la benzyl- α -naphtylamine en présence de PhOCl³ et par sulfonation de la couleur ainsi obtenue (D. R. P. 66712, 67232, 69863). Le bleu Victoria nouveau B, teint la laine, sur bain neutre, sans mordant ou sur bain alcalin. Il teint également en bleu vif le coton mordancé au tannin.

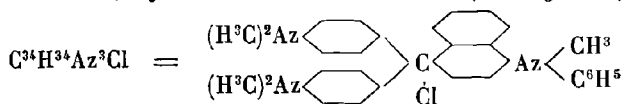
DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANOL : B₁ 4 AMINODIÉTHYLÉ, B₂ 4 AMINODIÉTHYLÉ, N₃ 4 AMINO-*p*-CRÉSYLÉ (*chlorhydrine*) :



Bleu de nuit [B.] [I.]. — On le prépare en condensant la tétraméthyl-diaminodiphénylméthanone avec la *p*-crésyl- α -naphtylamine en présence de PhOCl³.

La couleur est soluble en bleu violet dans l'eau et teint les mêmes fibres textiles, mais en bleu plus verdâtre que les autres bleus Victoria. Il est particulièrement employé pour la soie, qu'il colore en un très beau bleu, très solide au savon bouillant.

DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLE, B_2 4 AMINODIMÉTHYLE, N_3 4 AMINOMÉTHYLPHÉNYLÉ (*chlorhydrine*) :



Bleu Victoria 4 R. [*B.*] [*I.*]. — Il se prépare de la même façon que le *bleu victoria B*, en partant de la méthylphényl- α -naphtylamine. La base $C^3H^3Az^3O$ est en flocons rouges fusibles à 77° C., et son leucodérivé en flocons bleu pâle, fusibles à 87° C. (D. R. P. 27 037 et 306).

§ 3. — COULEURS *p*-DIHYDROXYLÉES

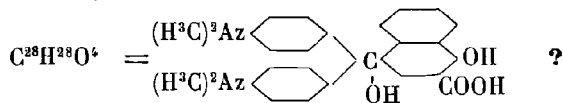
On condense l' α -naphtol avec $C^6H^5.CCl^3$ (D. R. P. 4322).

§ 4. — COULEURS *p*-DIAMINO-*p*-HYDROXYLÉES

Des couleurs de ce genre ont été obtenues en condensant la tétraméthyldiaminodiphénylméthanone avec l' α - ou le β -naphtol en présence de $PhOCl^3$, elles teignent en bleu les fibres animales, et se sulfonent, à 100-150° C., par SO^4H^2 à 10 % SO^3 (D. R. P. 31321).

En opérant avec des *o*-dioxynaphtalènes sulfoniques, on a des dérivés hydroxylés des couleurs précédentes qui teignent sur mordant par suite de la présence de 2(OH) en ortho (D. R. P. 76931, 79320).

DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLE, B_2 4 AMINODIMÉTHYLE, N_3 3 CARBOXYLÉ 4 HYDROXYLÉ :



Bleu au chrome [*By.*]. — Cette couleur résulterait de l'oxydation du produit de condensation de l'ac. α -hydroxy- β -naphtoïque sur l'hydrol de Michler. Elle teint les tissus mordancés au chrome et a un emploi assez restreint en impression (*Chem. Zeit.* 1892, 1805).

TECHNIQUE DES COULEURS DÉRIVÉES DU
DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Elle n'offre rien de particulier et s'effectue en condensant les dérivés alcoylés ou phénylés de l' α -naphtylamine soit avec la tétraméthyldiaminodiphénylméthanone, soit avec l'hydrol et dans ce cas

en oxydant le produit formé. Les méthodes que nous avons exposées pages 1022 et suivantes sont donc applicables, il suffira de s'y reporter.

II. — APPLICATIONS

Les bleus *Victoria* s'appliquent aussi bien sur laine, soie et jute que sur coton. Leurs nuances fort belles et très vives résistent bien au lavage, au savonnage et même au foulon, mais elles n'ont aucune solidité à la lumière. Les marques les plus employées sont le bleu *Victoria B.* [B.] et le bleu *Victoria nouveau B.* [By.]

Laine. — *Teinture.* — On teint sur bain neutre, ou de préférence sur bain légèrement acidulé avec 5 % d'alun ou de sulfate d'alumine et 5 % d'acide acétique à 30 %. Les nuances obtenues résistent très bien au foulon. L'échantillon n° 163 a été fait avec le bleu *Victoria B.* [B.] et l'échantillon n° 165 avec le bleu *Victoria nouveau B.* [By.]. Ce dernier teint sur bain neutre sans mordant, l'addition d'alun donne des tons plus verdâtres, mais le bain ne s'épuise pas. Ce bleu monte aussi sur bain alcalin et peut s'allier au violet alcalin.

Impression. — Ces bleus s'emploient pour l'impression sur laine à cause de leur solidité au lavage et de la beauté des bleus ainsi obtenus. Pour un bleu vif on prendra 10 p. de colorant pour 1000 parties d'épaississant préparé avec 1000 gr. eau de gomme (700 gr. par litre), 350 gr. eau et 65 gr. ac. tartrique. Après impression, on vaporise, lave et apprête.

Soie. — Outre la vivacité de leurs tons, les bleus *Victoria* sur soie résistent au lavage et au savonnage, ce qui les fait employer pour certains usages (lisières pour pièces) malgré leur peu de résistance à la lumière. On teint au bouillon sur bain de savon coupé, et avive, à chaud, en ac. acétique ou sulfurique. L'échantillon n° 164 a été teint avec le bleu *de nuit* [B.].

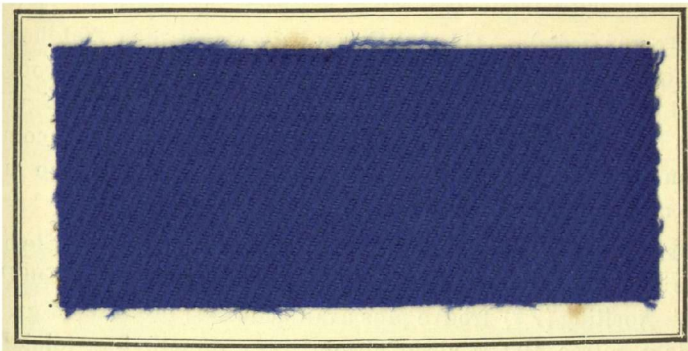
Coton. — Les teintures faites sans mordant ne sont pas aussi résistantes que celles sur tannin fixé en émétique. Les nuances les plus vives s'obtiennent sur coton mordancé comme pour le rouge ture (huile et alumine). Dans ce cas on ajoute au bain de teinture 10 % acétate d'alumine à 6° B et 10 % d'huile émulsionnée (250 c. c. d'huile d'olives, 10 c. c. SO⁴H² brassés énergiquement avec 10 lit. d'eau tiède). L'échantillon n° 166 a été teint avec le bleu *Victoria 4 R.*



N° 163. — Bleu Victoria B sur laine.



N° 164. — Bleu de nuit sur soie.



N° 165. — Bleu Victoria nouveau B sur laine.

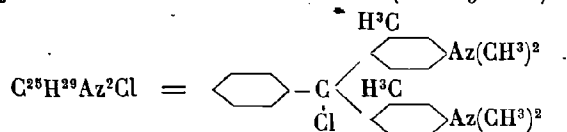
IV. — PHÉNYLDICRÉSYLMÉTHANES

A. — PHÉNYL 2.2 DICRÉSYLMÉTHANE

§ 1^{er}. — COULEURS *p.*-DIAMINÉES

Couleurs aminométhylées.

PHÉNYL 2.2 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_2 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLE, B_3 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLE (*chlorhydrine*) :



Riedel (B. 13, 807) a préparé le leucodérivé en chauffant, à 120-130° C., 1 mol. d'aldéhyde benzoïque et 2 mol. de diméthyl-*m.*-toluidine. Par oxydation, il n'obtient pas de couleur. Noelting (72) a repris ces expériences; il opère la condensation au bain-marie, la leucobase fond à 123° C. (Riedel avait donné 109° C.) Il oxyde avec le chloranile en solution alcoolique concentrée et acidulée par $C^2H^4O^3$; ou par PbO^2 en solution acétique à froid. La couleur formée est verte et teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin.

Döbner a eu également une couleur verte, en faisant agir $C^6H^5.CCl^2$ sur la diméthyl-*m.*-toluidine (151).

Dérivés nitrés : B_1 2 NITRÉ (*ortho*). — On chauffe 6 gr. aldéhyde benzoïque *o.*-nitrée avec 15 gr. diméthyl-*m.*-toluidine, 50 gr. alcool absolu et 9 gr. SO^4H^2 . La leucobase, isolée comme à l'ordinaire, est en aiguilles jaunes fusibles à 146° C. Les oxydants la transforment en vert très bleuâtre teignant le coton mordancé au tannin (2 %) (72).

B_1 3 NITRÉ (*méta*). — On chauffe, au bain-marie, 6 gr. d'aldéhyde benzoïque *m.*-nitrée, 15 gr. diméthyl-*m.*-toluidine, 50 gr. alcool absolu et 9 gr. SO^4H^2 concentré. La leucobase est en petites aiguilles jaunes fusibles à 170° C.; elle donne un beau vert, très riche comme colorant, résistant très bien au savon et teignant le coton mordancé au tannin (2,5 %) (72).

B_1 4 NITRÉ (*para*). — Kock (291) condense la *p.*-nitraldéhyde benzoïque avec 2 mol. diméthyl-*m.*-toluidine, en présence de $ZnCl^2$ et de HCl. Noelting (72) trouve plus avantageux de prendre 12 gr. aldéhyde *p.*-nitrée, 100 gr. alcool absolu, 25 gr. diméthyl-*m.*-toluidine, 15 gr. SO^4H^2 et de chauffer 20 h. au bain-marie. L'alcool est distillé;

le résidu, rendu alcalin, est traité par la vapeur d'eau, et le produit brut, lavé à l'alcool, est mis à cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène. La leucobase est en aiguilles jaunes fusibles à 224° C. Par oxydation, on a un vert ressemblant, comme nuance, à son homologue inférieur (aldéhyde *p.*-nitrée sur diméthylaniline).

Dérivés aminés : B_1 2 AMINÉ (*ortho*). — La leucobase obtenue par réduction du dérivé nitré correspondant, paraît facilement décomposable et ne se laisse pas oxyder. Mais, en l'acétylant avant l'oxydation, on obtient un colorant vert (72).

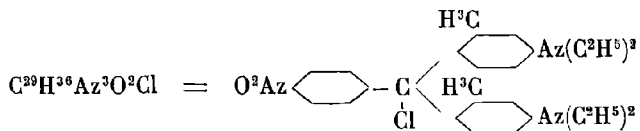
B_1 3 AMINÉ (*méta*). — Par réduction de la leucobase nitrée correspondante, on a des aiguilles blanches fusibles à 131° C. A l'oxydation, elles donnent un vert analogue à celui obtenu avec l'aldéhyde benzoïque *m.*-nitrée et la diméthylaniline (72).

La *p.*-toluidine se condense avec le benzène méthanal, mais la leucobase formée ne fournit pas de couleur par oxydation (280).

D'après Fischer (243), la diméthyl-*p.*-toluidine ne se condense pas avec l'aldéhyde benzoïque.

Couleurs amino-éthylées.

PHÉNYL 2.2 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 NITRÉ, B_2 2 MÉTHYLE 4 AMINODIÉTHYLÉ, B_3 2 MÉTHYLE 4 AMINODIÉTHYLÉ (*chlorhydrine*):



On prend 6 gr. aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée, 15 gr. diéthyl-*m.*-toluidine, 50 gr. d'alcool absolu, 9 gr. SO^2H^2 et opère comme avec l'homologue inférieur. La leucobase fond à 153° C., elle s'oxyde en donnant un beau vert (72).

§ 2. — COULEURS *p.*-TRIAMINÉES

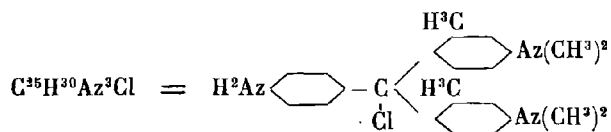
PHÉNYL 2.2 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 2 MÉTHYLE 4 AMINÉ, B_3 2 MÉTHYLE 4 AMINÉ.

Cette rosaniline, dérivant du phényl 2.2 dicrésylméthane, n'a pas été préparée; on sait, en effet, que la *m.*-toluidine, oxydée avec la

p-toluidine, ne donne pas de fuchsine. Il serait intéressant de savoir si on l'obtiendrait par le procédé d'Eberhart et Welter (333). Mais on connaît ses

Dérivés méthylés.

PHÉNYL 2.2 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINÉ, B_2 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhyd.*):

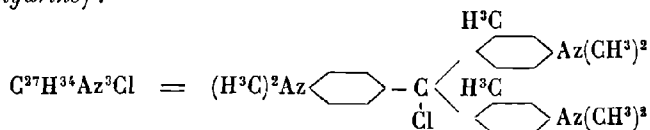


Cette base s'obtient en condensant la diméthyl-*m*-toluidine avec le *p*-nitrobenzèneméthanal en présence de $ZnCl_2$ et de HCl ; le produit formé fond à $224^\circ C$. Par réduction, on a la leucobase aminée fondant à $139\text{--}140^\circ C$.

Oxydée par le chloranile, elle donne une coloration rouge passant rapidement au brun sale (291); mais, si l'on opère à chaud, en solution alcoolique concentrée et acidifiée par C^2H^4O , on a un beau violet. On peut aussi opérer avec PbO^2 en solution acétique (72). Si l'on acétyle avant d'oxyder, on a un vert qui se transforme facilement en violet par saponification (acides, alcalis et même savon).

L'homologue tétréthylé a été préparé en partant de la diéthyl-*m*-toluidine. C'est un violet un peu plus bleu que le précédent (72).

PHÉNYL 2.2 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*):



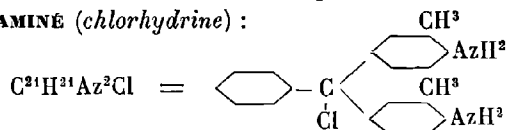
On condense 3 gr. aldéhyde benzoïque *p*-aminodiméthylée avec 6 gr. diméthyl-*m*-toluidine, 4 gr. SO^4H^2 et 25 gr. alcool absolu. La leucobase est d'une purification difficile, par suite de sa solubilité dans les dissolvants; on la transforme en picrate que l'on décompose par AzH^3 . La base ne fond pas nettement; par les oxydants, elle donne un violet plus bleu que le violet hexaméthylé (72).

B. — PHÉNYL 3.3 DICRÉSYLMÉTHANE

§ 3. — COULEURS *p.*-DIAMINÉES.

Couleurs aminées.

PHÉNYL 3.3 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_2 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ, B_3 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



Le leucodérivé s'obtient en chauffant quelques heures, à 120° C., 1 mol. *o.*-toluidine, 1 mol. de son chlorhydrate et 1 mol. aldéhyde benzoïque. Le produit, purifié par cristallisation dans le benzène, donne, à l'oxydation par le chloranile, un vert bleuâtre (280).

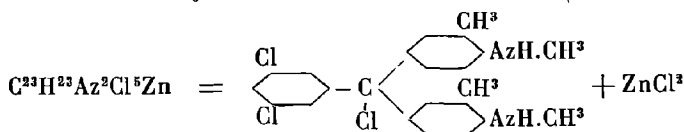
En traitant l'*o.*-toluidine par le phénylchloroforme, le fer et le nitrobenzène, Döbner (151) a eu une leucobase qui, par oxydation avec le chloranile, donne une couleur violette?

Dérivé nitré : B_1 4 NITRÉ (*para*). — Le leucodérivé s'obtient en chauffant au bain-marie, 2 mol. sulfate d'*o.*-toluidine et 1 mol. d'aldéhyde benzoïque *p.*-nitrée, en présence de $ZnCl^2$ (255).

La diméthyle-*o.*-toluidine, condensée avec l'aldéhyde benzoïque, fournit, d'après Fischer, une petite quantité d'un corps qui ne donne pas de matière colorante à l'oxydation. Avec $C^6H^5.CCl^3$, Döbner a obtenu une petite quantité de couleur verte (151).

Couleurs amino-méthylées.

PHÉNYL 3.3 DICRÉSYLMÉTHANOL : B_1 3.5 DICHLORÉ, B_2 3 MÉTHYLE 4 AMINOMÉTHYLÉ, B_3 3 MÉTHYLE 4 AMINOMÉTHYLÉ (*chlorozincate*) :



Bleu glacier [*I.*] [*B.*]. — On chauffe, 24 h., au bain-marie, 60 p. monométhyl-*o.*-toluidine, 44 p. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{COH}$ (*B.* 13, 752), 60 p. alcool et 25 p. SO^4H^2 . On opère, d'après les procédés ordinaires, pour la séparation de la leucobase et son oxydation (*D. R. P.* 71 370).

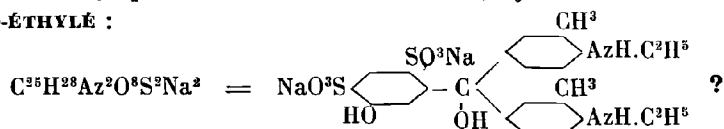
Le bleu glacier est une poudre violet rouge soluble en bleu dans l'alcool et en bleu verdâtre dans l'eau chaude; en se refroidissant, la

solution devient gélatineuse. Cette solution précipite en vert foncé par HCl, et devient jaune orangé par NaOH. La solution sulfurique jaune précipite en vert par dilution.

Le bleu glacier teint en bleu verdâtre la soie, la laine et le coton mordancé au tannin. L'échantillon n° 167 a été fait sur un tissu mi-soie, mi-coton.

Couleurs amino-éthylées.

PHÉNYL 3.3 DICRÉSYLMÉTHANOL : *B*₁ 3 HYDROXY 4.6 DISULFONATE DE SODIUM, *B*₂ 3 MÉTHYLE 4 AMINO-ÉTHYLE, *B*₃ 3 MÉTHYLE 4 AMINO-ÉTHYLÉ :

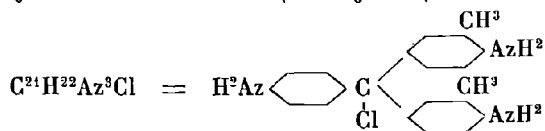


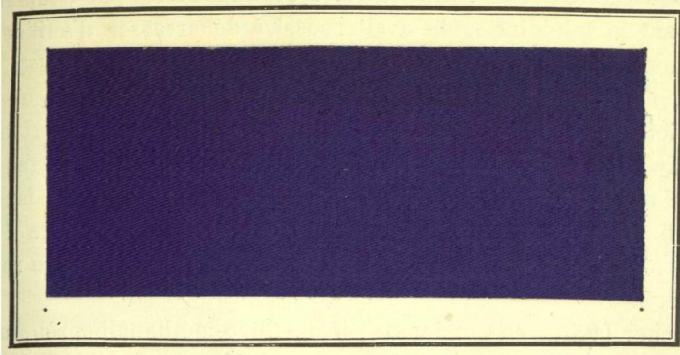
Bleu cyanol [*C.*]. — On chauffe, 3 jours au bain-marie, 12 p. mono-éthyl-*o*-toluidine, 9 p. HCl à 21° B., et 5 p. *m*-hydroxyméthanalbenzène (p. f. 103° C.). On ajoute de la soude jusqu'à réaction alcaline et enlève l'excès de base par la vapeur d'eau. La leucobase filtrée est séchée. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les alcalis et les acides, elle fond à 153° C. On la sulfone en la chauffant, à 100° C., avec 60 p. SO⁴H² réel. Quand une tâte diluée ne précipite plus par un excès d'acétate de soude, on verse le tout dans l'eau et sature par la chaux. On filtre et oxyde la solution avec 9 p. PbO² et 20 p. C²H⁴O². La couleur se forme immédiatement, on élimine le plomb par SO⁴Na², filtre et précipite la couleur par NaCl (B. F. 215835).

Le bleu cyanol est une poudre bleue soluble dans l'eau et dans l'ac. acétique, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse jaunit par les acides et brunit par les alcalis. Cette couleur teint la laine et la soie en bleu vif résistant aux alcalis. Les nuances sont moins vertes que celles du bleu patenté (échantillon n° 168).

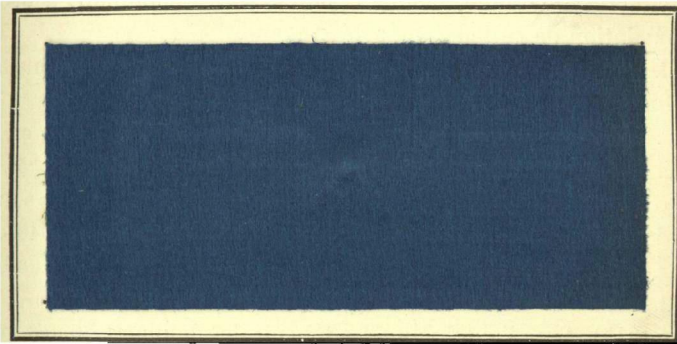
§ 4. — COULEURS *p*-TRIAMINÉES

PHÉNYL 3.3 DICRÉSYLMÉTHANOL : *B*₁ 4 AMINÉ, *B*₂ 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ, *B*₃ 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ (*chlorhydrine*) :

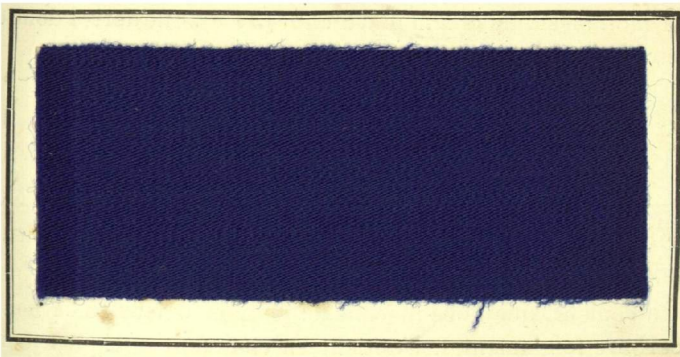




N° 166. — Bleu Victoria 4 R sur coton.



N° 167. — Bleu glacier sur tissu soie et coton.



N° 168. — Bleu cyanol sur laine.

Rosotoluidine. — Cette couleur a été découverte par Coupier en oxydant la toluidine, qu'il avait réussi à débarrasser d'aniline, et qui, nous le savons, est un mélange d'*o* et de *p*-toluidine (*M. S.* 1865, 763; 110, 111). On fut longtemps à vouloir admettre que le rouge de Coupier fût différent de la fuchsine (*M. S.* 1867, 209, 248, 313, 486). Il fallut que Coupier fût juger par les tribunaux la valeur de son invention (90, 91) et que Rosenstiehl démontrant l'absence d'aniline, dans la toluidine de Coupier, fit voir qu'elle renfermait deux isomères (111, 112, 113, 114; *M. S.* 1868, 809) et étudiât scientifiquement le rouge de Coupier.

Fischer (255), en condensant le *p*-nitro-méthanalbenzène avec 2 mol. d'*o*-toluidine, a eu une leucorosotoluidine fondant à 136-137° C. dont l'hexazoïque, décomposé par l'eau bouillante, se transforme en phényldicrésylméthane, fusible à 33-35° C., et bouillant à 360° C. Par oxydation de ce leuco on a la couleur.

Celle-ci a encore été obtenue en oxydant par AsO⁴H³ un mélange d'aniline et de méthylène di-*o*-crésyldiamine (333).

La rosotoluidine est un peu plus violette que la fuchsine en C²⁰, son chlorhydrate est un peu plus soluble dans l'eau (5 gr. 53 par litre d'eau bouillante); la base de la couleur est un peu plus soluble dans l'éther que celle de son homologue inférieur (0 gr. 840 dans 100 c. c. d'éther au lieu de 0 gr. 330). La rosotoluidine, chauffée à 180° C., avec de l'aniline, donne des couleurs bleues (*M. S.* 1865, 763 et *B. F.* 74243). Avec l'aldéhyde, elle fournit des couleurs bleues qui se transforment en vert par l'hyposulfite de soude (*B. F.* 28 nov. 1866).

Une rosaniline isomère avec la précédente a été obtenue en oxydant 1 mol. mésidine et 2 mol. d'aniline (31 a). Elle dérive donc d'un diphenylxylyleméthane.

V. — TRICRÉSYL ET TRIXYLYLMÉTHANE

A. — 2.2.2 TRICRÉSYLMÉTHANE

§ 1^{er}. — COULEURS *p*-DIAMINÉES

DIPHÉNYLPROPYLPHÉNYLMÉTHANOL : B₁ 4 PROPYLE, B₂ 4 AMINO-DIMÉTHYLÉ, B₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :

Cette couleur, que nous plaçons ici pour la teneur en carbone de son carbure fondamental, s'obtient en chauffant quelques jours, à 120° C., l'aldéhyde H⁷C³/4C⁶H⁴(1)CHO avec de la diméthylaniline et

ZnCl². La leucobase fond à 118-119° C (cristallisation dans l'alcool). Oxydée, elle fournit un vert analogue au vert malachite (229, 242).

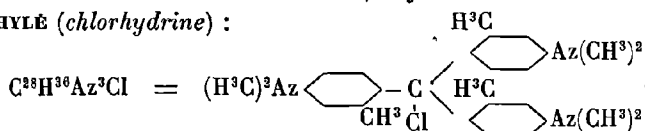
§ 2. — COULEURS *p*-TRIAMINÉES.

Couleurs aminées.

La fuchsine dérivée de ce carbure n'a pas été préparée, mais on connaît son dérivé hexaméthylé.

Couleurs amino-méthylées.

2.2.2 TRICRÉSILMÉTHANOL : *B*₁ 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₂ 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₃ 2 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



On l'obtient par oxydation du leucodérivé correspondant ou en chauffant, au bain-marie, la diméthyl-*m*-toluidine, avec COCl² dissout dans le toluène et en présence de AlCl³. Le produit, additionné d'eau alcaline, est traité par la vapeur d'eau, et la base, dissoute dans l'eau acidulée, donne la couleur que l'on précipite par NaCl.

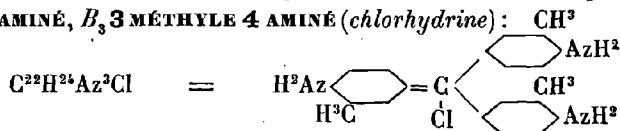
C'est un beau bleu teignant la laine, la soie et le coton mordancé au tannin, et aussi riche, comme intensité, que le violet hexaméthylé (Noelting, 72).

Leucodérivé. — Par réduction de la couleur on a des aiguilles blanches fusibles à 190-191° C., que l'on obtient également en chauffant, plusieurs heures au bain-marie, 4 gr. CH(OCH³)³, 12 gr. diméthyl-*m*-toluidine et 10 gr. ZnCl². La masse devient bleue puis se décolore (hydrol?). On la traite par la vapeur d'eau et on la dissout dans HCl dilué. Par précipitation avec AzH³ diluée, on a des flocons que l'on fait cristalliser dans l'alcool, qui les dissout à chaud et difficilement à froid (72).

B. 3.3.3 TRICRÉSILMÉTHANE

§ 3. — COULEURS *p*-TRIAMINÉES.

3.3.3 TRICRÉSILMÉTHANOL : *B*₁ 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ, *B*₂ 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ, *B*₃ 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ (*chlorhydrine*) :



Fuchsine brevetée M L B. [*M.*]. — Rosenstiehl et Gerber (31a) l'ont obtenue en oxydant un mélange de *m*-xylidine et de 2 mol.

o.-toluidine. Elle se forme quantitativement en chauffant, 3-5 h., à 140-150° C., 226 p. $H^3C_{(2)}H^4C^6_{(1)}AzH.CH^2HAz_{(1)}C^6H^4_{(2)}CH^3$, 286 p. *o.*-toluidine (dont 250 p. à l'état de chlorhydrate), 132 p. nitrotoluène et 25 p. Fe^2Cl^6 . Le produit est traité comme une cuite de fuchsine ordinaire (333). Ce procédé paraît préférable à celui qui consiste à partir du diaminodicrésylméthane (p. A. F. 4509).

La fuchsine en C^{22} est trop soluble dans l'eau pour pouvoir y cristalliser (47 gr. 33 par litre d'eau bouillante), elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles. Par l'action de HCl à haute température, elle se dédouble en *o.*-toluidine et diaminodicrésylcétone (p. f. 210° C.) identique à celle dérivée de l'oxydation du diaminodicrésylméthane fondant à 109° C. Sa leucobase fond à 160-162° C. ; par décomposition de son hexazoïque, elle conduit à un tricrésylméthane fusible à 73° C. et bouillant à 377° C. Les nuances que fournit en



N° 169. — Fuchsine brevetée M L B. sur laine.

teinture cette rosaniline en C^{22} sont plus brunes que celles des homologues inférieurs (échantillon n° 169).

Un isomère de la fuchsine précédente a été obtenu en oxydant un mélange de mésidine, d'*o.*-toluidine et d'aniline (31a).

§ 4. — COULEURS *p.*-HYDROXYLÉES.

Crésolaurine: $C^{22}H^{22}O^4 = HOC \equiv [C^6H^3 \begin{matrix} \text{CH}^3 & 1 \\ \text{OH} & 4 \end{matrix}]^3$?? — On chauffe à 105-110° C., 20 p. *p.* crésol., 10 p. ac. formique et 25 p. $ZnCl^2$. Le produit est une poudre amorphe insoluble dans l'eau, peu soluble en jaune dans l'ac. acétique, l'alcool, l'éther, et se dissolvant en *rouge fuchsine* dans les alcalis (Nencki, *J. pr.* (2) 25., 275).

La formation d'une couleur avec le *p.*-crésol, dans ces conditions,

étant inexplicable avec les données actuelles de la science, nous avons répété les expériences de Nencki ; dans aucun cas nous n'avons obtenu de couleur (expériences inédites).

Orcinaurine (homofluorescéine) : $C^{22}H^{18}O^5$. — On chauffe, 2 h., à $100^\circ C.$, 1 p. ac. formique, 1 p. orcine et 2 p. $ZnCl^2$ (Nencki, *J. pr.* (2) 25, 277). Le produit est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'ac. acétique glacial (1 p. pour 150 d'acide).

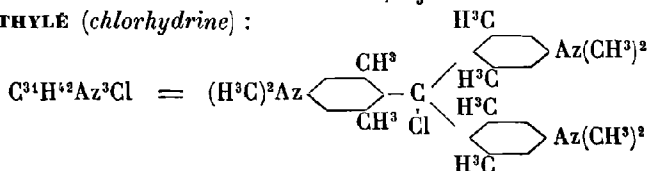
Grimaux (73) a identifié, à l'orcinaurine, le corps que Schwartz (*B.* 13, 543) avait obtenu dans l'action du chloroforme et de la soude sur l'orcine et qu'il avait appelé homofluorescéine. Les deux corps cristallisent dans l'ac. acétique en aiguilles rouges à reflets verts, perdant 31-32 % d'ac. acétique ; quand on les sèche à $100^\circ C.$, elles sont alors rouge brun, et ne fondent pas à $300^\circ C.$

L'orcinaurine donne des dérivés nitrés cristallisés dont l'un correspond à la formule $C^{22}H^{12}(AzO^2)^6O^5 + H^2O$. Ce corps nitré, chauffé avec AzH^3 , remplace $2OH$ par $2AzH^3$. Les solutions alcalines de ces dérivés nitrés sont très fluorescentes.

L'orcinaurine, en solution alcaline, a une très forte fluorescence, tandis que son homologue inférieur, la résaurine, produite dans les mêmes conditions, n'a aucune fluorescence. On peut rapprocher de ce fait curieux la non-fluorescence de la phthaléine de l'orcine, alors que la phthaléine de la résorcine (fluorescéine) est si fluorescente. L'orcinaurine est indiquée comme ne teignant pas. C'est une erreur, elle teint la laine en jaune, altérable à la lumière (expériences inédites).

C. TRIXYLYLEMÉTHANE

TRIXYLYLEMÉTHANE : B_1 , 2.6 DIMÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 , 2.6 DIMÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 , 2.6 DIMÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) :



C'est une couleur *verte* qui se forme par condensation de la sym. m.-xylidine diméthylée avec $COCl^2$ ou avec l'éther orthoformique. Cette dernière réaction ne paraît pas nette et on régénère une quantité assez notable de produits n'ayant pas réagi. Si l'on essaie d'opérer à une plus haute température, le corps formé est goudronneux et difficile à purifier.

APPENDICE A LA PREMIÈRE PARTIE

COULEURS DE QUINYLDIPHÉNYLMÉTHANE

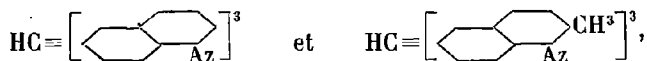
Nous classerons dans cet appendice les couleurs de la structure du triphénylméthane, dont un groupe phényle est remplacé par un groupe quinoléique. On aurait pu supposer que l'azote de la quinoléine augmenterait la basicité des couleurs, et que sa présence aurait de l'influence sur leurs nuances. Il n'en est rien. Les colorants de la formule générale $\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = [\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}(\text{CH}_3)_2]^2$ sont des verts tout comme les dérivés *p*.-diaminométhylés du triphénylméthane. Les bases quinoléiques essayées jusqu'ici se comportent de cette façon, ainsi qu'on peut en juger par le tableau suivant :

Triphénylméthane.		Quinyldiphénylméthane.	
$\text{H}^2\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = [\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}(\text{CH}_3)_2]^2$	Vert bleuâtre.	$\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = [\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}(\text{CH}_3)_2]^2$	Vert.
$\text{H}^2\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Violet.	$\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Vert.
$\text{H}^2\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Violet bleu.	$\text{H}^3\text{C} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Vert (B.24, 1700.)
$\text{H}^2\text{CO} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Bleu violet.	$\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Vert.
$\text{H}^2\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Bleu.	$\text{H}^3\text{CO} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Vert.
$\text{H}^2\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$		$\text{Az} \text{---} \text{C}(\text{Cl}) = \text{---}$	Vert.

Les couleurs quinolisées s'obtiennent facilement par la méthode de Skraup, en partant d'un dérivé renfermant un AzH^2 , ou par condensation, des bases quinoléiques avec la cétone de Michler.

Le groupement quinoléique n'ayant pas d'influence sur la couleur,

il était à penser que le triquinylméthanol ne fournirait pas de colorant. En effet, le triquinylméthane et le triquinaldylméthane :

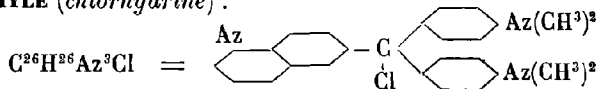


par oxydation, donnent des carbinols incolores.

Nous avons déjà dit que les dérivés tétrahydrogénés des bases quinoléiques se comportaient comme des anilines substituées, et que, condensés avec la cétone de Michler, ils fournissent des couleurs violet bleu ou bleues, au lieu des verts que donnent les mêmes bases non hydrogénées.

Les couleurs de ce groupe n'ont qu'un intérêt scientifique, bien que l'on ait breveté le produit de condensation de la cétone de Michler avec la quinoléine (D. R. P. 27789) et de l'hydrol avec la cinchonidine (D. R. P. 69554). Nous décrirons deux verts isomériques préparés par Noelling.

QUINYLDIPHÉNYLMÉTHANOL : B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (chlorhydrine) :

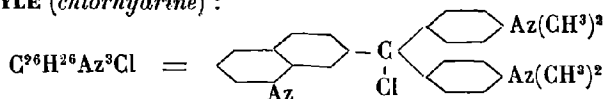


Vert de quinoléine [B]. — On chauffe le tétraméthyltriamino-triphénylméthane avec la glycérine, le nitrobenzène et SO⁴H². La base formée est triacide; oxydée par le chloranile ou par PbO², elle donne une couleur vert bleuâtre très sensible à la lumière (72).

Il est probable que c'est le même vert qui prend naissance quand on mélange 2 p. quinoléine pure, 1 p. 4 tétraméthyldiaminodiphénylméthanone et 0 p. 9 PhCl³. On refroidit pour modérer la réaction, la masse d'abord violet bleu devient bleu vert foncé; on termine en chauffant une demi-heure au bain-marie. Le produit, redissous dans l'eau bouillante, est précipité par NaCl et ZnCl².

Le vert de quinoléine teint en vert bleuâtre, la soie, la laine et le coton mordancé au tannin (D. R. P. 27789).

QUINYLDIPHÉNYLMÉTHANOL : B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (chlorhydrine) :



Après avoir condensé la diméthylaniline avec l'aldéhyde benzoi-

que *m*-nitrée, on réduit la base formée et on la chauffe avec de la glycérine, du nitrobenzène et SO^4H^2 . La base quinoléique dérivée, oxydée, se transforme en un colorant vert (72).

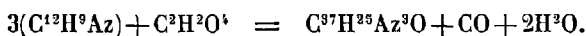
On a également eu un bleu vert en condensant, en présence de SO^4H^2 , le tétraméthyl-diaminométhanol avec la cinchonidine et oxydant (D. R. P. 69554).

D'autres couleurs renfermant des groupes quinoléiques ont été obtenues en chauffant, à 130° C., un mélange de rosaniline, de quinoléine ou de pyridine, avec de l'ac. benzoïque. Les couleurs formées renferment encore des AzH^2 et teignent en violet, la laine, la soie et le coton mordancé ou non (D. R. P. 49008).

Nous décrirons ici une autre couleur bleue, voisine du bleu de diphenylamine, c'est le bleu de carbazol :

TRICARBAZOLMÉTHANOL (*chlorhydrine*) : $\text{ClC} = \left[\text{AzH} \right]^3$

Bleu de carbazol. — Suida, en chauffant du carbazol avec de l'ac. oxalique, avait eu une couleur bleue, qu'il regardait comme un carbonylcarbazol, mais Bamberger & Müller (292), d'après les propriétés de ce corps, le considèrent comme un dérivé du triphénylméthane, se formant dans les mêmes conditions que le bleu de diphenylamine, au moyen de la diphenylamine et de l'ac. oxalique. L'équation de la réaction serait :



Suida s'est rallié à cette façon de voir.

DEUXIÈME PARTIE

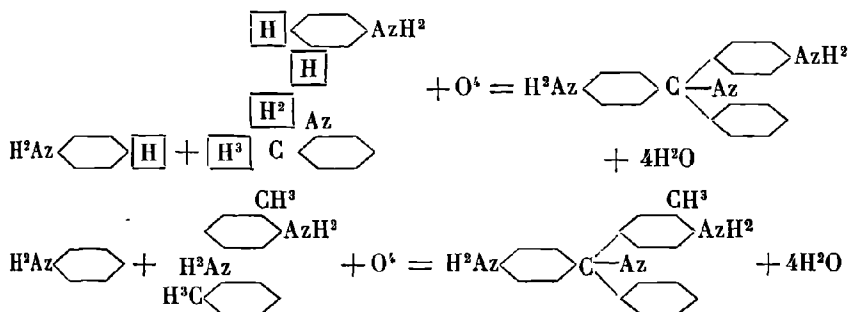
COULEURS DÉRIVÉES DE LA PHÉNYLACRIDINE ET DE SES HOMOLOGUES

Généralités. — *Méthodes générales de préparation.* — La constitution de la phénylacridine a été établie par Bernthsen en chauffant, 10 h., à 260-280° C., 5 p. d'ac. benzoïque, 7 p. diphenylamine et 13 p. ZnCl^2 . On peut partir également de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COCl}$ ou de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CCl}^3$ (B. 15, 3013; 16, 767, 1810; A. 192, 19; 223, 12).

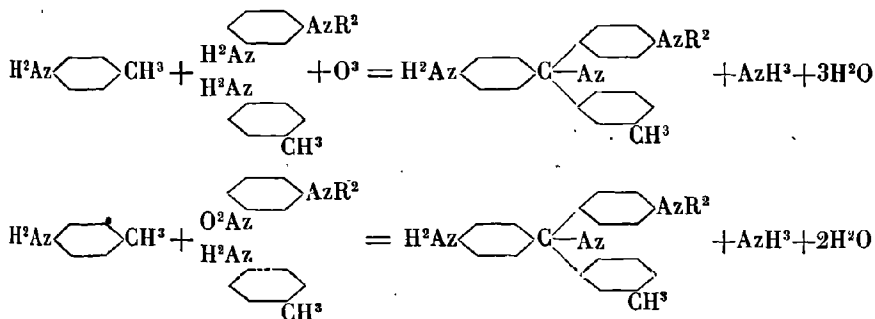
Les dérivés aminés et amino-alcoylés de la phénylacridine sont des matières colorantes allant du jaune à l'orangé. La nitration de la phénylacridine conduit bien à des dérivés nitrés qui, réduits, se

transforment* en couleurs mono ou diaminées, cette réaction a même été brevetée (D. R. P. 29142), mais ce n'est point là le procédé employé pour la préparation des corps de cette série.

Le plus ancien de ceux-ci, et aussi le plus employé, la phosphine ou chrysaniline, se retire des couleurs secondaires qui prennent naissance par oxydation d'une amine primaire ayant un CH³ en ortho, avec une autre amine primaire, par suite d'une condensation en ortho. Si l'on prend le mélange de deux amines, comme l'*o.*-toluidine et l'aniline, il peut se faire deux phénylacridines homologues :

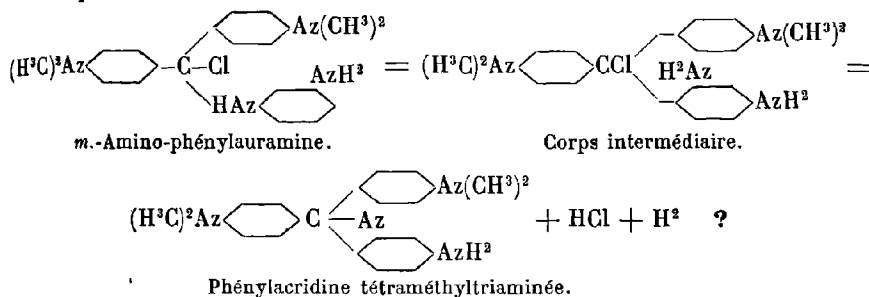


Une autre méthode du même genre consiste à oxyder 2 mol. *p.*-toluidine avec 1 mol. d'un dérivé *m.*-nitré ou *m.*-aminé de l'aniline, de ses dérivés alcoylés, des phénols, de leurs éthers, et même les dérivés *m.*-bromés, chlorés ou sulfonés du nitrobenzène (D. R. P. 65985, 78377, 79263, 79877, 81048).

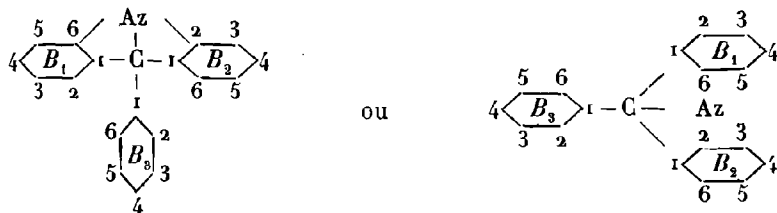


Ce qui permet de supposer que les réactions ci-dessus se passent ainsi, c'est la synthèse de la phosphine réalisée par Fischer & Koerner (268), en oxydant, par AsO³H³, l'*o.*-di-*p.*-aminotriphénylméthane

nylacridine, consiste à faire agir $ZnCl^2$ sur les phénylauramines aminées (P. A. B. 17018). La réaction se passe peut-être d'après l'équation :



Nomenclature. — Nous suivrons celle que nous avons indiquée pour l'acridine et nous numérotions de la même façon. La phénylacridine sera donc la phénylbenzacridine :

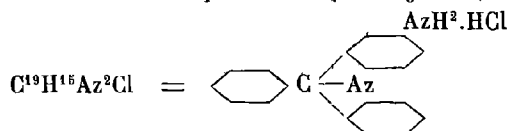


par analogie avec le triphénylméthane.

Pour mieux faire ressortir le lien qui unit ce corps au triphénylméthane, on pourrait appeler son leucodérivé : **triphénylméthane** B_1 6, B_2 2 iminé, mais comme les mots *hydracridine* et *acridine* sont entrés dans la science, que leur emploi n'expose à aucune erreur, nous l'avons conservé en l'appliquant de façon à généraliser son emploi, comme nous l'avons exposé aux pages 854 et 855.

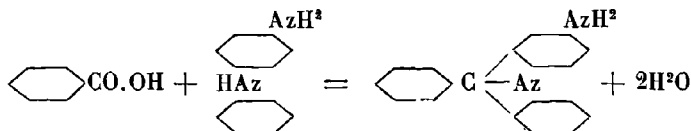
A. — PHÉNYLBENZACRIDINES

PHÉNYLBENZACRIDINE : B_1 3 AMINÉ (*chlorhydrate*) :



On chauffe, 8 h., à 220-230°C., puis 2-3 h. à 240-230°C., 2 mol.

ac. benzoïque, 1 mol. *p*-aminodiphénylamine (réduction de l'orangé IV), et un poids égal de $ZnCl^2$:



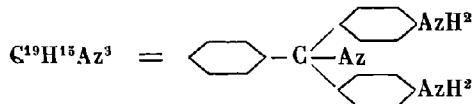
La masse pulvérisée est traitée par AzH^2 pour dissoudre $ZnCl^2$ et $C^6H^5.CO^2H$, le résidu est épuisé par HCl , qui dissout le corps formé et laisse une grande quantité de résine. La solution, précipitée par AzH^2 , donne la base sous forme de flocons rouges amorphes incristallisables se dissolvant dans l'éther et le benzène avec une fluorescence verte. Les sels sont rouges et non fluorescents; ils teignent les fibres en nuances jaune brun, moins brillantes que celles des sels de la chrysaniline.

Ce corps traité, 3 à 4 h., à $200-220^\circ C.$, avec un excès de HCl , change AzH^2 en OH . Le nouveau produit a des propriétés phénoliques et basiques; il se dissout dans l'éther, l'alcool et fond à $375^\circ C.$ Ses solutions alcalines sont précipitées par CO^2 . Son dérivé acétylé (anhydride acétique, 5-6 h., à $180^\circ C.$) fond à $173-174^\circ C.$, il est soluble dans les acides et insoluble dans les alcalis (B. 48, 689; D. R. P. 29142).

Le dérivé hydroxylé s'obtient aussi en chauffant, 12 h., à $220-240^\circ C.$, 1 mol. *p*-hydroxydiphénylamine avec 1 mol. d'ac. benzoïque.

D'autres dérivés monaminés isomères du précédent s'obtiennent, d'après la D. R. P. 29142, en chauffant les ac. benzoïque *m*. ou *p*-aminés avec la diphénylamine. (D'après Hess & Bernthsen, le corps formé par l'ac. *p*-aminobenzoïque et la diphénylamine fond à $215-220^\circ C.$, et n'est pas une matière colorante.)

PHÉNYLBENZACRIDINE : B_1 4 AMINO, B_2 4 AMINÉ :

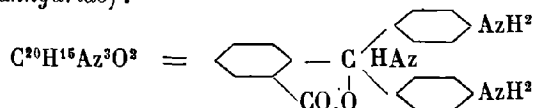


Action du benzèneméthanal sur la *m*-phénylènediamine; traitement, sous pression, par un acide et oxydation (D. R. P. 43714). On prépare surtout l'homologue en partant de la *m*-crétylènediamine. (Voir plus loin *Benzoflavine*.)

Dérivés carboxylés. — Nous décrirons ici certains dérivés que l'on a préparé par l'action, sur la fluorescéine, de AzH^2 dans diverses

conditions, et dont la constitution n'est pas encore certaine, mais paraît très probable.

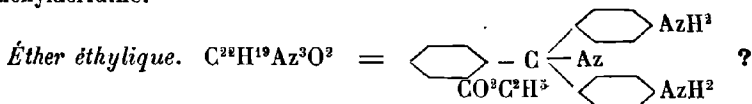
PHÉNYLBENZHYDRACRIDINE : B_1 , 4 AMINO, B_2 , 4 AMINO, B_3 , 2 CARBOXYLÉ (anhydride) :



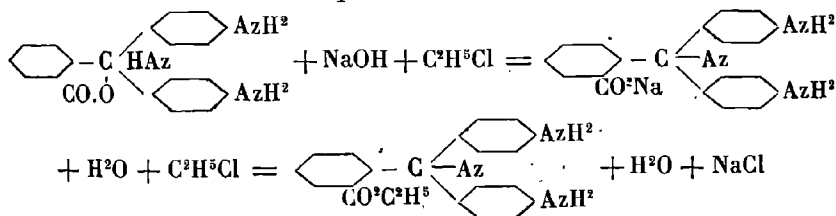
On chauffe, 8 h., à 180-200° C., la fluorescéine avec AzH^3 (Meyer & Oppelt, 302, 318). La masse est reprise par AzH^3 et la partie insoluble est mise à cristalliser dans HCl. On a ainsi un chlorhydrate soluble en jaune dans l'eau, en se décomposant partiellement. Quand on chauffe, 6 h., à 190-200° C., 10 p. dichlorofluorane avec 15 p. AzH^3 concentrée, le produit, lavé à l'eau, séché et mis à cristalliser dans le benzène, renferme encore ses 2Cl qu'il échange contre des amines, comme le produit non aminé (D. R. P. 48980).

Le corps de Meyer & Oppelt teint en jaune orangé la laine, la soie et le coton mordancé au tannin.

Dérivés alcoylés. — En traitant ce corps par les éthers halogènes on a de nouvelles couleurs qui sont des mélanges de divers produits alcoylés et qui teignent la soie en saumon (D. R. P. 56506); mais si, au lieu de pousser aussi loin l'alcoylation, on opère sur le sel alcalin, on aurait, d'après la D. R. P. 73334, un éther carboxylé de la phénylacridine.



On chauffe le corps de Meyer & Oppelt (302), en solution alcoolique, avec des acides minéraux forts, ou on éthérifie son sel, préparé par l'action d'un alcali. Cette réaction est analogue à celle qui donne naissance aux anisoles en partant des rhodamines :

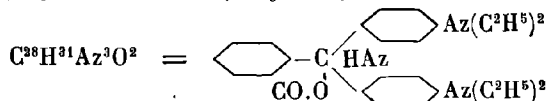


Cet éther est une poudre orangée soluble dans l'eau, l'alcool, en rouge orangé avec fluorescence verte. Sa solution aqueuse concentrée précipite en orangé par les acides ; sa solution sulfurique est jaune. La base de la couleur est soluble dans l'éther, le benzène, etc., les ac. étendus l'enlèvent à ces solutions.

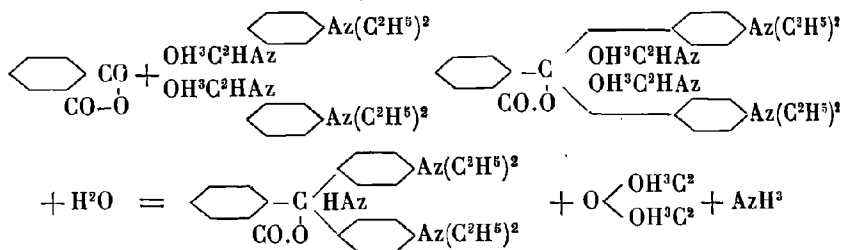
La couleur teint les fibres textiles en nuances jaune orangé voisines de celle de la chrysaniline (D. R. P. 73334)

Si l'on pousse l'alcoylation plus loin, il est probable que l'on alcoyle les groupes AzH^2 . La nuance des couleurs devient de plus en plus jaune et se rapproche de celle de l'auramine (D. R. P. 75933).

PHÉNYLBENZHYDRACRIDINE : B_1 4 AMINODIÉTHYLÉ, B_2 4 AMINO-DIÉTHYLÉ, B_3 2 CARBOXYLÉ (anhydride) :



Flavéosine [M]. — On condense 1 mol. anhydride phtalique avec 2 mol. d'acétyl-*m.*-aminodiéthylaniline, ou avec 2 mol. *m.*-aminodiéthylaniline en présence de 3 mol. d'anhydride acétique. La tétramino-phthaléine qui prend naissance, traitée à chaud par SO^3H^2 , perd AzH^3 et se transforme en flavéosine (D. R. P. 49850 ; P. A. M. 7325).

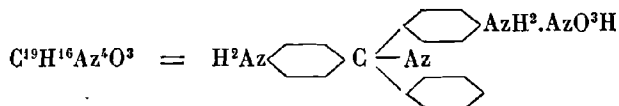


La flavéosine teint la soie en jaune d'or avec une fluorescence verdâtre, et en orangé, la laine et le coton mordancé au tannin. La flavéosine n'a pas d'emploi industriel. Ces nuances disparaissent assez vite à la lumière.

En traitant la *rhodamine B* par AzH^3 , on devrait avoir un corps voisin et même homologue de la flavéosine. On obtient en effet un nouveau corps cristallisé fusible à 229° C., se dissolvant en orangé dans l'ac. acétique glacial, mais ce ne serait pas une matière colorante, il faut le traiter par $ZnCl^2$ ou par $PhOCl^2$, pour avoir une cou-

leur teignant la laine et la soie en nuances plus bleuâtres que les rhodamines dont on est parti (P. A. B. 15491) et qui se sulfone (D. R. P. 81264).

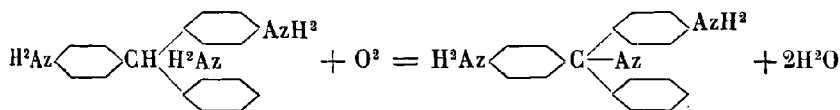
PHÉNYLBENZACRIDINE : B₁ 4 AMINO, B₃ 4 AMINO (nitrate) :



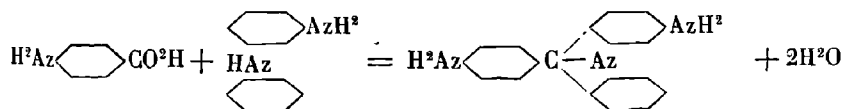
Phosphine ou chrysaniline en C¹⁹. — Elle se trouve dans les produits secondaires de la fabrication de la fuchsine, à côté de son homologue la chrysaniline. Pour l'isoler, on traite la chrysaniline brute, à l'état de base, par le benzène bouillant. On filtre et, par refroidissement, il sépare la chrysaniline C¹⁹ renfermant C⁶H⁶ que l'on fait cristalliser dans l'alcool étendu. On obtient ainsi de longues aiguilles jaune d'or.

Anschutz (B. 17, 433) chauffe la chrysaniline brute, 8-12 h., à 140-160° C., avec 2 p. 1/2 d'anhydride acétique. En versant dans l'eau, il se sépare une résine qui, reprise par l'eau bouillante et additionnée de HCl après filtration, donne le chlorhydrate de la base acétylée : C¹⁹H¹³Az³(C²H³O)²HCl, en aiguilles microscopiques jaunes, teignant en jaune la soie et la laine. La base diacétylée s'obtient en traitant le corps précédent par la soude. Cette base diacétylée, saponifiée par HCl bouillant, donne la chrysaniline que l'on précipite sous forme de nitrate peu soluble, d'où l'on retire la base par la soude.

Fischer & Koerner (268) ont réalisé sa synthèse en oxydant par AsO³H³, à 180-200° C., l'*o*.-*di-p*.-aminotriphénylméthane (benzène-méthanal-*o*.-nitre et aniline, puis réduction).



Une autre synthèse a été effectuée en chauffant, à 250° C., sous pression, l'ac. benzoïque-*p*.-aminé et la *m*.-aminodiphénylamine, en présence de AlCl³ et de ZnCl² (B. 48, 689; D. R. P. 29142) :



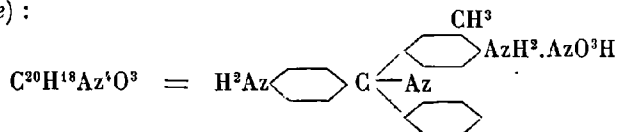
La chrysaniline en C^{19} cristallise dans l'alcool faible en aiguilles prismatiques qui, en petite quantité, peuvent être distillées. Traitée par 3-4 p. HCl concentré, à $180^{\circ}C.$, elle donne du sel ammoniac et le chryso-phénol $C^{19}H^{13}Az^2O$ (268). Son tétrazoïque décomposé par l'eau bouillante, fournit la phénylacridine (Fischer & Koerner). Il s'unit à 2 mol. d'amines ou de phénols pour engendrer des couleurs azoïques teignant assez bien la soie, mais ne teignant ni la laine, ni le coton mordancé ou non (*Bl.* 1892, 7, 257).

Son dérivé diacétylé $C^{19}H^{13}Az^2(C^2H^3O)^2$ donne un chlorhydrate : $C^{19}H^{13}Az^2(C^2H^3O)^2HCl$ et un nitrate : $C^{19}H^{13}Az^2(C^2H^3O)^2AzO^3H$.

Le permanganate oxyde la phosphine en ac. oxalique; le bichromate, en solution sulfurique, la transforme en acridine et d'autres bases.

B. — PHÉNYLBENZ B_1 3 TOLUACRIDINES

PHÉNYLBENZTOLUACRIDINE : B_1 3 MÉTHYLE 4 AMINO, B_3 4 AMINÉ (*nitrate*) :



Phosphine, chrysaniline C^{20} . — Elle a été retirée par Nicholson des produits secondaires de la fabrication de la fuchsine et étudiée par Hofmann (*C. R.* 8 déc. 1862, *B.* 2, 378).

La chrysaniline est une poudre jaune peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, donnant deux séries de sels bien cristallisés. Séchée à $100^{\circ}C.$, elle répond à la formule $C^{20}H^{17}Az^3$, confirmée par l'examen de ses sels.

Le *nitrate* : $C^{20}H^{17}Az^3AzO^3H$, est en belles aiguilles jaune orangé peu solubles dans l'eau; le dinitrate $C^{20}H^{17}Az^3(AzO^3H)^2$, est en aiguilles rouge rubis insolubles dans l'eau. Les chlorhydrates : $C^{20}H^{17}Az^3HCl$ et $C^{20}H^{17}Az^3(HCl)^2$, sont peu solubles; le picrate : $C^{20}H^{17}Az^3[C^6H^2(AzO^3)^3O]^2$ est en belles tables larges, de couleur écarlate, insolubles dans l'eau. Le sulfate, à peine cristallin, est très soluble.

Dérivé triméthylé : $C^{20}H^{20}(CH^3)^3Az^2HI$. — On chauffe, 5 à 6 h., au bain-marie, 1 mol. de chrysaniline avec 4 mol. CH^3I en solution méthylique. Il se forme des aiguilles brillantes que l'on retire de l'alcool et débarrasse de l'iodure par un lavage à l'alcool chaud et cristallisation dans l'eau bouillante. On a ainsi des aiguilles rouge orangé du

di-iodhydrate dont les solutions teignent la laine et la soie en orangé. Traité par AzH^3 , il se transforme en monoiodhydrate, et par l'oxyde d'argent il donne la base elle-même. C'est une poudre brune insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et incristallisable. Ses sels cristallisent bien et sont solubles dans l'eau, sauf le nitrate et le picrate qui sont en très beaux cristaux peu solubles.

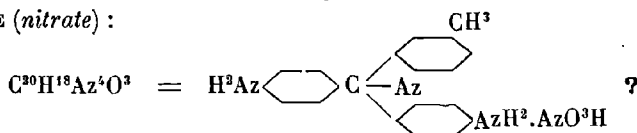
Dérivé triéthylrique. — Son diiodhydrate : $\text{C}^{20}\text{H}^{14}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Az}^32\text{HI}$, ressemble tout à fait au dérivé méthylique correspondant, il renferme, pour 2 mol. de sel, $3\text{H}^2\text{O}$ qu'il perd à 100°C . Le chloroplatinate : $\text{C}^{20}\text{H}^{14}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Az}^32\text{HCl.PtCl}^4$ se prépare avec le chlorhydrate.

La *triamylchrysaniline* donne aussi des iodhydrates cristallisés.

La *phénylchrysaniline* s'obtient en chauffant la chrysaniline avec un excès d'aniline et de l'ac. acétique, il se dégage AzH^3 . On ajoute NaOH , élimine l'aniline et prépare le chlorhydrate qui cristallise en lames quadrangulaires brun foncé.

La chrysaniline teint en jaune orangé les fibres textiles animales et les fibres végétales mordancées au tannin. Elle sert principalement, pour ne pas dire exclusivement, à la teinture des peaux.

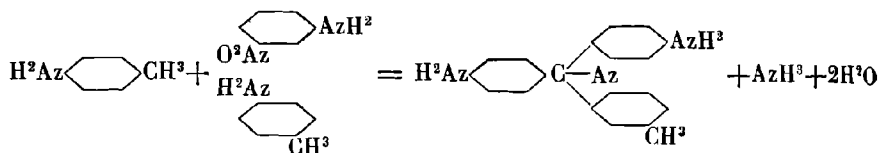
PHÉNYLBENZTOLUACRIDINE : B_1 3 MÉTHYLE, B_2 4 AMINÉ, B_3 4 AMINÉ (*nitrate*) :



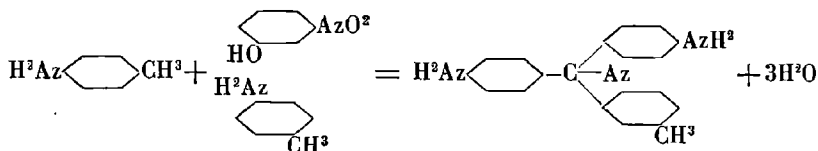
Méthylphosphine [*M.*]. — Ce corps isomère avec la chrysaniline, s'obtient en chauffant, à $190\text{-}200^\circ\text{C}$., dans une marmite en fonte, avec agitateur, un mélange de 30 p. *p.*-toluidine, 100 p. de son chlorhydrate, 10 p. chlorure ferreux, et, dans le mélange fondu, introduisant peu à peu 30 p. *m.*-nitraniline. La réaction dégage de la chaleur et on veille à ce que la température ne dépasse pas 220°C . Quand toute la *m.*-nitraniline est ajoutée, on laisse refroidir et verse le produit dans 3000 p. d'eau bouillante, 30 p. HCl et on fait bouillir 1 h. On filtre pour séparer les résines. Celles-ci sont encore épuisées avec 100 p. d'eau et 3 p. HCl , et les eaux filtrées réunies sont additionnées de 10 p. ZnCl^2 et 10 p. NaCl . Après refroidissement, on recueille la couleur brute et des eaux mères on retire la *p.*-toluidine.

La purification de la couleur s'opère en prenant par 300 p. d'eau bouillante, filtrant après refroidissement et ajoutant de petites frac-

tions de soude pour précipiter en premier lieu les résines. On filtre, et déplace la base colorante par AzH^3 . La couleur est lavée sur le filtre et purifiée, elle fond à 230°C . et répond à la formule : $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{Az}^3$ (D. R. P. 65985). D'après cela on peut représenter sa formation par l'équation suivante :



La même couleur se forme si on remplace la *m.*-nitraniline par le *m.*-nitrophénol (D. R. P. 78377), ou ses éthers (D. R. P. 79263).



Le nitrate cristallise dans AzO^3H à 10/0 en grands prismes rouge grenat à reflet vert métallique, donnant une poudre rouge brun foncé. Il est soluble dans l'eau et teint la laine, la soie, le coton mordancé au tannin, en nuances jaune rouge.

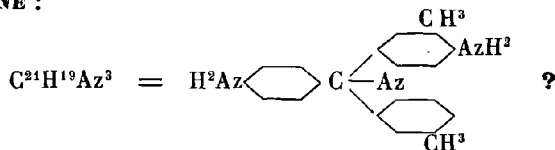
Dérivés alcoylés. — Ils se forment en partant de *m.*-nitrodiamines alcoylées comme : $\text{C}_6\text{H}_4-\text{AzHCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{AzHC}^2\text{H}^3$, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ (D. R. P. (79877).

On a également préparé des couleurs jaunes en faisant réagir de la même façon que ci-dessus des *m.*-dérivés de la forme :

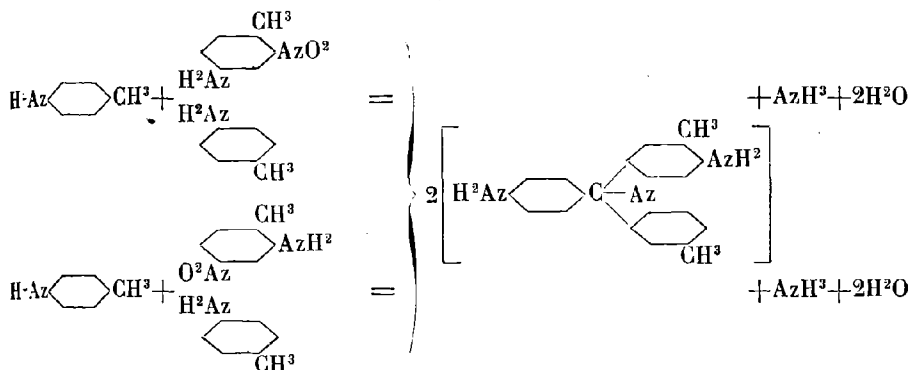


C. — PHÉNYL B_1 3, B_2 5 TOLUACRIDINE

PHÉNYLTOLUACRIDINE : B_1 3 MÉTHYLE 4 AMINO, B_2 5 MÉTHYLE, B_3 4 AMINÉ :

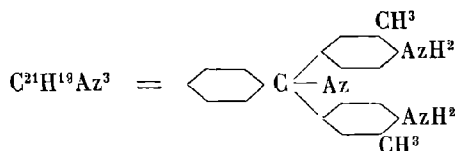


On traite un mélange de *p.*-toluidine et d'une des deux nitrotoluidines: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AzO}^2$ ou $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AzH}^2$ par le chlorure ferreux dans les mêmes conditions que pour la *m.*-nitraniline (p. 1136). Dans les deux cas on obtient la même couleur, ce qui peut s'expliquer par l'équation :

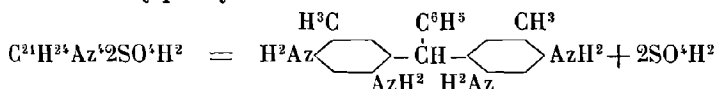


Cette couleur teint la soie, la laine et le coton mordancé au tannin en jaune plus vert que la phosphine (D. R. P. 79585).

PHÉNYLTOLUACRIDINE : B_1 3 MÉTHYLE 4 AMINÉ, B_2 5 MÉTHYLE 4 AMINÉ :



Benzoflavine [O.]. — On chauffe, à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, 100 p. sulfate de *m.*-crésylènediamine, 200 p. alcool à 50 % et 25 p. aldéhyde benzoïque; il se dépose des cristaux du sulfate de tétramino-dicrésylphénylméthane :



On chauffe ce sel, quelques heures, à 150-160° C., avec 3-4 p. HCl à 16 %; il s'élimine AzH^3 et il se forme de la phénylhydrotoluacridine : $\text{C}^{31}\text{H}^{24}\text{Az}^3$.

Cette leucobase s'oxyde déjà à l'air, mais on peut activer l'oxydation en traitant 100 p. de la leucobase en solution chlorhydrique,

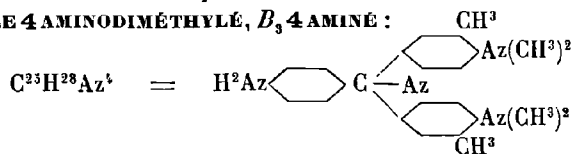
renfermant $ZnCl^2$, par 350 p. Fe^2Cl^6 à 30 %/o. La couleur se précipite, on la recueille. Elle est assez soluble dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide, ses solutions sont précipitées par HCl. Sa solution sulfurique est jaune avec une fluorescence verte. Dans les alcalis elle se dissout avec une fluorescence vert jaune intense disparaissant par les acides (D. R. P. 43714, 43720).

Le dérivé nitré, obtenu en traitant la benzoflavine par un mélange nitrosulfurique, est identique à celui obtenu par condensation de la *p.*-nitraldéhyde benzoïque avec la *m.*-crésylènediamine (D. R. P. 45298).

En partant des aldéhydes benzoïques aminées on a des benzoflavines aminées (triaminophényltoluacridine), et on arrive à un homologue en condensant le toluène méthanal avec la *m.*-crésylènediamine (D. R. P. 45294).

La benzoflavine teint en jaune le coton. Si on l'alcoyle en la chauffant avec de l'alcool et HCl sous pression, les nuances des nouveaux produits obtenus deviennent d'autant plus jaunes qu'ils sont plus alcoylés. Ces couleurs servent à la teinture des cuirs comme substitués de la chrysaniline (D. R. P. 79703, P. A. G. 9475).

PHÉNYLTOLUACRIDINE : B_1 3 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 5 MÉTHYLE 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_3 4 AMINÉ :



On fait bouillir quelque temps un mélange de 1 p. 5 *p.*-nitrobenzèneméthanal et de 3 p. *m.*-aminodiméthyl-*o.*-toluidine avec 1 k. SO^4H^2 et 10 lit. d'alcool, ou on nitre le sulfate de tétraméthyltétraminophényldicrésylméthane par un mélange nitrosulfurique renfermant la quantité théorique de AzO^3H . Le dérivé nitré est réduit par le chlorure d'étain ou avec $Zn + HCl$, et le dérivé aminé est chauffé, 7 h., à 120-130° C., avec 20 p. SO^4H^2 à 10 %/o, puis refroidi et oxydé par 15 lit. de Fe^2Cl^6 ($d = 1.14$). (D. R. P. 68908, 70065).

Chrysotoluidine : $C^{21}H^{21}Az^3$? (Girard et de Laire, *Traité des dérivés de la houille*, p. 515; Hofmann, *B.* 2, 379). — Cette base a été obtenue par Girard, de Laire et Chapoteaut en chauffant, à 130-150° C., de l'arséniate de *p.*-toluidine; à la fin de l'opération il se dégage AzH^3 . On peut remplacer AsO^3H^3 par le sesquichlorure de carbone ou le bichlo-

rure d'étain ou le nitrate mercurieux. On reprend la cuite par un alcali, enlève l'excès de toluidine par la vapeur d'eau, et filtre. Le résidu est repris par HCl étendu, on filtre et précipite par l'ac. picrique.

Girard et de Laire regardent la chrysotoluidine comme identique à la chrysaniline, cependant Hofmann n'a pu la transformer en nitrate caractéristique de cette dernière.

TECHNIQUE DES COULEURS DÉRIVÉES DES PHÉNYLACRIDINES

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Les couleurs de cette série qui offrent un intérêt industriel sont la chrysaniline, que l'on retire des sous-produits de la fuchsine, la benzoflavine préparée par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la *m.*-phénylènediamine, enlèvement de AzH^3 et oxydation. Parmi les autres colorants de date récente se trouve la méthylphosphine; nous avons donné au sujet de sa préparation les renseignements qui se trouvent dans les brevets.

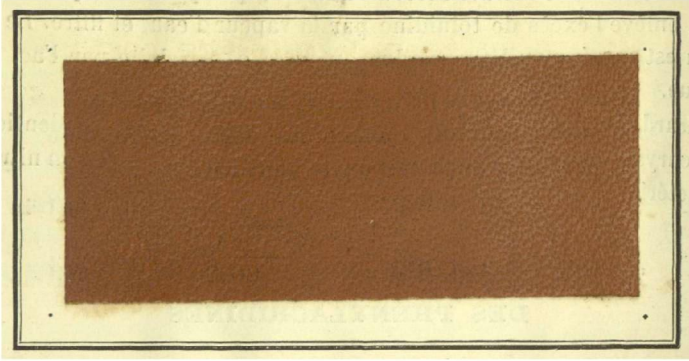
II. — APPLICATIONS

Chrysaniline ou phosphine. — Cette couleur se trouve dans le commerce sous beaucoup d'autres noms : comme *jaune pour cuir*, *jaune de Philadelphie*, etc. Elle est utilisée spécialement pour la teinture des cuirs et des peaux, d'après les procédés que nous avons indiqués (p. 983). Le résultat dépend de la marque employée et de son degré de pureté. Plus celle-ci est grande plus les nuances obtenues sont jaunes et dépourvues de ton rougeâtre dû à la présence de la fuchsine.

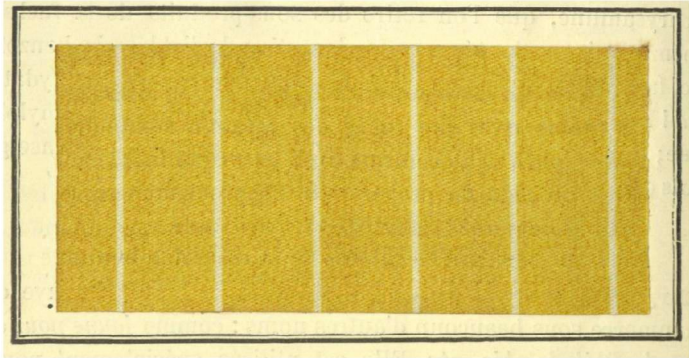
L'échantillon n° 170 a été teint avec le **jaune cuir R[P.]** en employant 0 k. 850 pour 100 peaux de mouton scié.

Benzoflavine. — Elle donne en teinture des tons beaucoup moins orangés que la chrysaniline. Elle s'emploie sur coton. L'échantillon n° 171 a été préparé avec cette couleur.

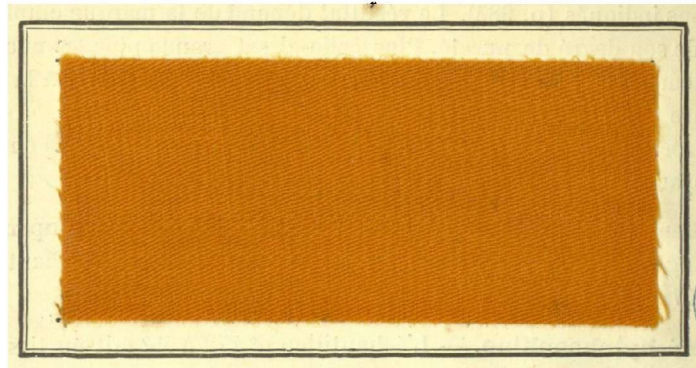
Méthylphosphine. — L'échantillon n° 172 a été fait sur tissu de laine avec 2 % de couleur.



N° 170. — Phosphine sur cuir.



N° 171. — Benzoflavine sur coton.

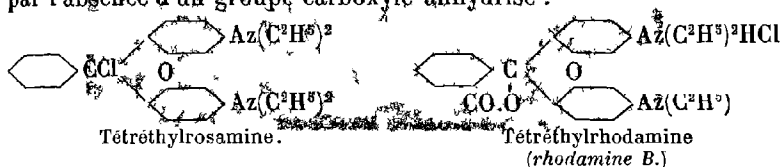


N° 172. — Méthylphosphine sur laine (2 0/0).

TROISIÈME PARTIE

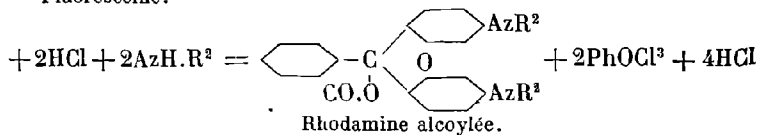
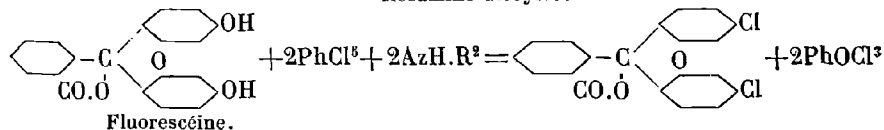
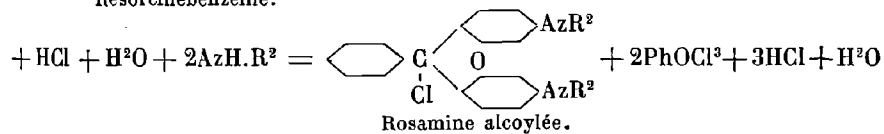
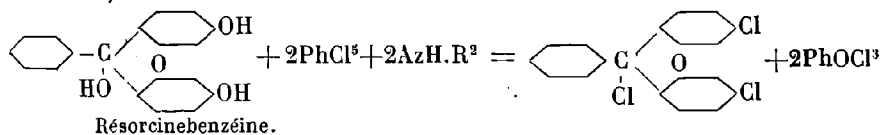
ROSAMINES OU ROSINDAMINES ET ROSAMINOLS

Les rosaminés sont des *phénylpyronines* (p. 873), ressemblant beaucoup, comme nuancé, aux rhodaminés, dont elles ne diffèrent que par l'absence d'un groupe carboxyle anhydrisé :



Les unes se préparent par condensation d'un *m.*-diméthylamino-phénol avec un acide *o.*-dicarboxylé, comme l'ac. phtalique, les autres avec un ac. monocarboxylé, comme l'ac. benzoïque (D. R. P. 79168). Toutefois, d'après nos expériences personnelles, cette dernière réaction est bien moins nette qu'avec l'acide phtalique : les rendements en couleurs sont faibles et les nuances plus jaunâtres et moins vives que celles des rosamines obtenues par condensation du phénylchloroforme avec un *m.*-aminophénol.

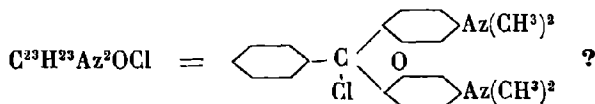
Un autre procédé de préparation, rapprochant encore les rosamines des rhodamines, consiste à faire agir une amine grasse secondaire sur des dérivés chlorés de la résercine benzéine (D. R. P. 51348) :



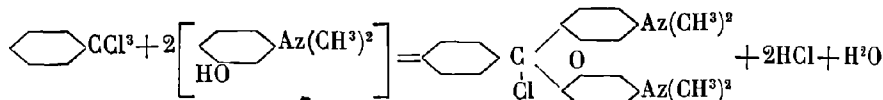
Les rosaminols dérivent des *m.*-diphénols.

§ 1^{er}. — ROSAMINES

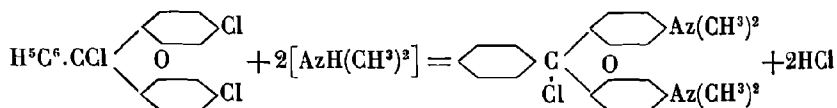
TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 6, B_2 2 OXYLÉ, B_1 4 AMINODIMÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*chlorhydrine*) (*tétraméthylrosamine*) :



On a préparé ce corps de plusieurs manières : 1^o On chauffe, vers 60° C., en présence de benzène, pour éviter la formation de résines, 1 mol. $C^6H^5.CCl^3$ et 2 mol. *m.*-diméthylaminophénol. La réaction terminée, on maintient quelque temps au bain-marie, puis enlève les corps volatils par la vapeur d'eau. Le résidu est traité à l'ébullition par un acide, précipité par addition de NaCl, redissout dans l'eau et additionné de soude. Il se dépose d'abord des résines, puis la base de la couleur (308). L'équation de la réaction est :



2^o En traitant, à 100-140° C., la résorcinebenzéine de Doebner (p. 1144) par PhCl^5 ; il se forme un dichloro fusible à 149° C., et insoluble dans l'eau. On prend 3 p. 4 de ce dérivé dichloré, 1 p. 7 chlorhydrate de diméthylamine et 1 p. 7 acétate d'ammoniaque, chauffe, à 120-160° C., 1 h. à 1 h. 1/2, reprend la masse par HCl, filtre et précipite la couleur par ZnCl^2 et NaCl (D. R. P. 51348) :



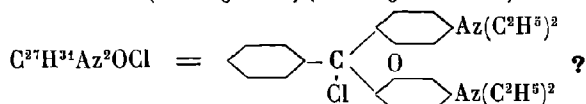
3^o En condensant l'aldéhyde benzoïque avec le *m.*-diméthylaminophénol, et chauffant la leucobase, à 130-200° C., avec 2 p. ZnCl^2 , ou, à 140-150° C., avec 3 p. SO^3H^2 et remuant continuellement (P. A. F. 4097). Il y a condensation et oxydation.

La *chlorhydrine* est en aiguilles rouge-noir à reflets d'acier, l'*oxaléine* en aiguilles vertes, et le *nitrate* en aiguilles d'un bleu métallique; le *chloroplatinate* $(C^{23}H^{23}Az^2OCl)^2PtCl^4$ est un précipité rouge foncé. Tous ces sels sont plus ou moins solubles dans l'eau

et dans l'alcool, en donnant des solutions rouge bleuâtre douées d'une fluorescence rouge jaune. Leur solution sulfurique est orangée, elle vire au rouge par dilution. La poudre de zinc décolore les solutions acides ou alcalines de rosamine, elles ne se recolorent pas à l'air. La soude ne donne pas immédiatement de précipité, mais la masse devient plus bleue et la fluorescence diminue.

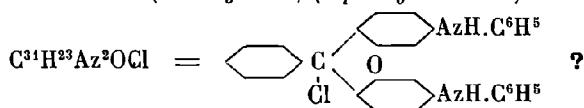
La tétraméthylrosamine teint la laine et la soie en nuances rouge violacé fluorescentes, le jute et le coton mordancé au tannin en nuances plus bleuâtres.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 6, B_2 2 OXYLÉ, B_1 4 AMINODIÉTHYLÉ, B_2 4 AMINODIÉTHYLÉ (chlorhydrate) (tétréthylrosamine) :



On fait réagir, sur le *m.*-diéthylaminophénol, soit $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}^3$ (308), soit $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHO}$, et chauffe ensuite avec SO^5H^2 et ZnCl^2 (P. A. F. 4097); ou on traite par la diéthylamine le dichlorure de la benzéinerésorcine (D. R. P. 51348). La nuance de la couleur est plus bleuâtre que celle du dérivé tétraméthylé.

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 6, B_2 2 OXYLÉ, B_1 4 AMINOPHÉNYLÉ, B_2 4 AMINOPHÉNYLÉ (chlorhydrate) (diphénylrosamine) :

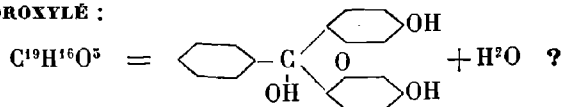


On fait réagir $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CCl}^3$ sur la *m.*-hydroxydiphénylamine, dans les mêmes conditions que sur le *m.*-aminophénol (308), ou on traite, par l'aniline, le chlorure de résorcine-benzéine (D. R. P. 52030). La matière colorante est violette.

Les **Rosamines** teignent la laine en nuances un peu plus violacées que celle de la rhodamine B. Elles n'ont pas d'emploi industriel.

§ 2. — ROSAMINOLS

TRIPHÉNYLMÉTHANOL : B_1 6, B_2 2 OXYLÉ, B_1 4 HYDROXYLÉ, B_2 4 HYDROXYLÉ :

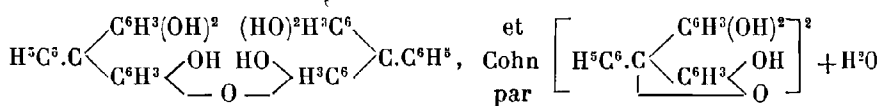


Résorcine benzéine. — On chauffe, à 180-190° C., 1 mol. C⁶H³.CCl³ et 2 mol. de résorcine; quand il ne se dégage plus de HCl, on reprend la masse par l'eau bouillante pour enlever l'excès de résorcine; on dissout le résidu dans NaOH étendue, filtre, précipite par C²H⁴O² et purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'ac. acétique (Doebner). Au lieu de C⁶H³.CCl³, on peut prendre l'ac. benzoïque (Zulkowsky, *M.* 5, 32; Cohn, *J. pr.* 48, 384).

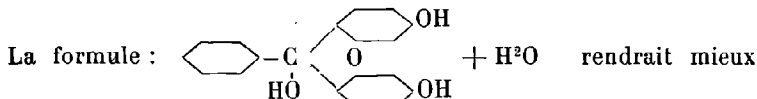
La résorcine-benzéine est en prismes jaunes à reflets rouge-violet, solubles dans les alcalis avec une belle fluorescence verte, et insolubles dans le bisulfite de soude. Elle donne une chlorhydrine bien cristallisée. Les réducteurs fixent de l'eau et la scindent en 2 mol. de tétrahydroxytriphenylméthane, longues aiguilles incolores solubles dans l'alcool, fondant à 171° C., et dont les solutions alcalines se réoxydent en résorcine-benzéine.

En traitant la résorcine-benzéine par PhCl⁵, il se forme un dichlorure, prismes brillants, insolubles dans l'eau et fusibles à 149° C., qui, chauffé avec la diméthylamine, à 150-160° C., se transforme en rosamine (D. R. P. 51348, 52030).

A 130° C., d'après Doebner, elle perd 2H²O, et, d'après Cohn, H²O seulement. A 200° C., il y a décomposition. Doebner représente la résorcine-benzéine par la formule :



Ces formules ne représentent pas l'analogie qui doit exister entre les rosamines et la résorcine-benzéine. Elles n'expliquent ni la formation d'une chlorhydrine ni la formation d'un dérivé dichloré par l'action de PhCl⁵.



compte des réactions de la résorcine-benzéine : départ à 130-140° C., d'un ou deux H²O, et, dans ce cas, il doit se faire un anhydride comme dans le cas de l'aurine; formation d'un dérivé chlorhydrique par remplacement de OH du carbinol par Cl; formation d'un dérivé dichloré par PhCl⁵; existence de dérivés bromés analogues à ceux de fluorescéine, et enfin fluorescence de tous ces corps.

Dérivés bromés. *Dibromo.* — 2 mol. Br en milieu acétique. Poudre jaune rouge peu soluble dans l'alcool et l'acétone, teignant la soie en rouge jaune et la laine en rose (Cohn).

Tétrabromo. — 4 mol. Br en milieu acétique additionné de HBr. Aiguilles jaune brun solubles dans l'aniline, la phénylhydrazine et SO^2H^2 . Elles fondent, à 290-300° C., en perdant HBr. Elles teignent la soie en rose avec fluorescence jaune.

Pentabromo. — En chauffant le tétrabromo avec un excès de Br en solution acétique. Aiguilles brunes solubles dans l'alcool, peu solubles dans les alcalis et teignant la soie en rose, sans fluorescence.

Par l'action directe du brome sur la résorcine benzéine, Cohn a obtenu un pentabromo différent et cristallisant en aiguilles jaunes.

Octobromo : $\text{C}^8\text{H}^{22}\text{Br}^8\text{O}^9$? — On ajoute à une dissolution de résorcine-benzéine, dans un mélange d'alcool et d'ac. acétique, 8Br^2 dissous dans l'ac. acétique. Les sels alcalins de ce corps sont peu solubles ; leurs dissolutions teignent les fibres textiles en nuances rappelant celles de l'éosine (A. 217, 23).

Dérivé dinitré. — Action de AzO^3H fumant. Le dérivé détone vers 250° C. Il est peu soluble dans les solvants, avec une fluorescence jaune ; ses solutions alcalines sont vertes par réflexion, et rouges par transparence.

Le pyrogallol, traité par $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CCl}^3$, donne une couleur bleue et l' α -naphthol, un produit se dissolvant en vert dans les alcalis.

QUATRIÈME PARTIE

PHTALÉINES

Généralités. — **Historique.** — Les phtaléines résultent de l'action, à 180° C., de l'anhydride phtalique sur les phénols, les amines ou les amino-phénols. Elles ont été découvertes, en 1871 (174, 175), par Baeyer qui étudia et décrivit successivement la phénolphtaléine, la fluorescéine, la galléine, la céruléine, etc. A cette époque, les propriétés de ces couleurs ne parurent pas assez intéressantes pour que l'on songeât à essayer de les préparer industriellement avec la résorcine et l'ac. phtalique, corps d'un prix alors excessivement élevé. Mais lorsque Caro, de la Badische Anilin & Sodafabrik, à qui Baeyer avait remis un échantillon de fluorescéine, en vue d'en

rechercher les applications possibles, découvrit la belle couleur connue depuis sous le nom d'éosine, on chercha et on parvint à résoudre, dans l'usine citée, le problème de la préparation en grand de la résorcine et de l'ac. phtalique, et, vers le milieu de 1874, l'éosine apparut sur le marché. On ignorait sa composition, car elle ne fut pas brevetée et sa fabrication était tenue secrète. Gnehm (*B. 7, 1743*) en signala les remarquables propriétés et Hofmann (*180*) démontra, par son analyse et sa synthèse, qu'elle appartenait au groupe des composés décrits par Baeyer. Celui-ci, d'ailleurs (*B. 8, 146*), confirma les résultats d'Hofmann, en annonçant qu'il avait fait, sur ces substances, de nombreuses recherches qu'il publierait bientôt. En effet, parurent dans les « *Liebig's Annalen* » (*141, 146*) deux grands mémoires sur les travaux de Baeyer et de ses élèves relatifs aux combinaisons de l'ac. phtalique avec les phénols et les amines.

En 1875, on prépara les dérivés iodés de la fluorescéine, et les phtaléines des ac. phtaliques di et tétrachlorés, dont les dérivés bromés constituent les *phloxines*, et les dérivés iodés les *roses Bengale*. (Noelting, Monnet, Gnehm), Willm, Bouchardat et Girard (p. R. P. 2618) firent connaître un nouveau procédé de bromuration de la fluorescéine et d'autres colorants : les *auréosines* (hypochlorite sur fluorescéine) et les *rubéosines* (salpêtre sur des auréosines).

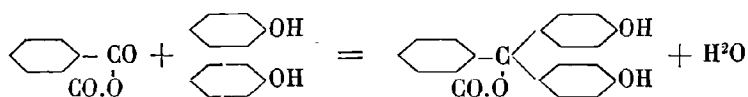
La beauté et la pureté des nuances de toutes ces matières colorantes furent encore dépassées par l'apparition, en 1887, de la *rhodamine*, trouvée par Cérésolle de la Badische Anilin & Sodafabrik (p. R. P. 44002). De nombreuses couleurs similaires ou dérivées suivirent; signalons la *rhodamine S.* (p. R. P. 51983), les *violamines* de Meister, Lucius & Brüning (diphénylrhodamine sulfoniques), les *anisolines* (Monnet), etc.

Constitution. — Friedel & Crafts (*C. R. 84, 1392*), en traitant le chlorure de phtalyle et le benzène par AlCl_3 , ont obtenu la phtalophénone qui est le corps fondamental dont dérive la phtaléine la plus simple. Baeyer (*146*) a démontré que la phtalophénone n'est pas une dicétone symétrique, comme on aurait pu le supposer, mais qu'elle répond à la formule : $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})_2$.

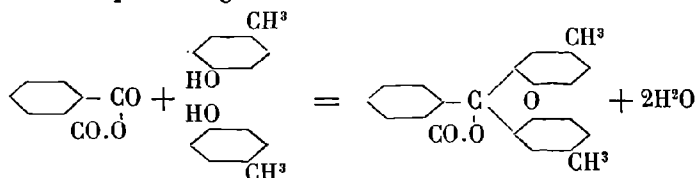
En la nitrant, le même savant eut deux dérivés dinitrés isomères qui, après réduction par Sn et HCl et élimination de Sn, lui donnèrent, en précipitant par CO^2Na^2 , une diaminophtalophénone fu-

sible à 179-180° C. Dans les eaux-mères se trouve, en petite quantité, l'isomère fondant à 205° C.

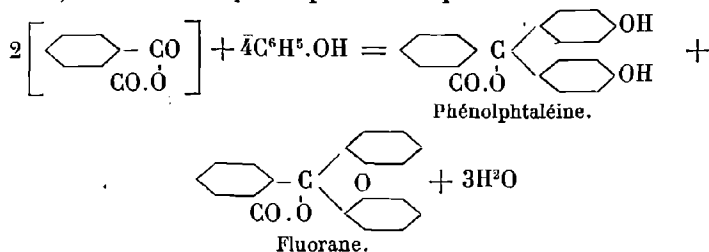
La diamino phtalophénone, par diazotation et ébullition avec l'eau du tétrazoïque formé, se transforme en phénolphtaléine (B. 12, 642). La constitution du noyau des phtaléines étant ainsi démontrée, restait à déterminer la place des OH. Or, la phénolphtaléine, fondue avec KOH, se scinde nettement en dihydroxybenzophénone (p. f. 210° C.) et ac. benzoïque (146). Les deux groupes OH occupent donc la place *para* par rapport au C central, ce qui établit la constitution de la phénolphtaléine. L'équation de la réaction qui lui donne naissance se formule donc :



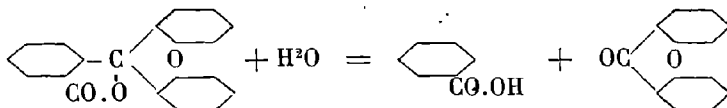
Les phénols substitués en *para* ne doivent pas donner de phtaléines proprement dite. Quand il y a une place libre en *ortho* de OH, il se forme des corps que l'on a d'abord appelés anhydrides des phtaléines, parce qu'on croyait qu'ils se formaient par enlèvement d'eau à ces dernières. Les recherches de Meyer & Hofmeyer (318, 319) ont montré que ces anhydrides résultent d'une condensation en *ortho*; ils les ont appelés *fluoranes*. Le *p.*-crésol, par exemple, donne un corps de ce genre :



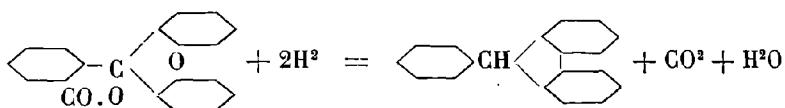
Dans la réaction de l'anhydride phtalique sur le phénol, le corps insoluble dans les alcalis qui se produit à côté de la phtaléine est un dérivé fluoranique, qui prend naissance par suite d'une condensation en *ortho*; de telle sorte que l'équation complète de cette réaction est :



La constitution de ce fluorane résulte de ce que, distillé avec de la chaux, il fournit de la xanthone et de l'ac. benzoïque :



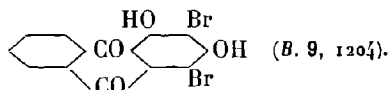
Dans cette réaction, il se forme aussi du diphenylène-phénylméthane, par suite d'une action plus profonde :



La fluorescéine a été rattachée au fluorane de la façon suivante. Traitée par PhBr^5 , elle fournit un tribromofluorane $\text{C}^{20}\text{H}^9\text{Br}^3\text{O}^3$ dans lequel 2Br se sont substitués aux 2OH et qui, réduit par Zn en solution alcoolique, remplace Br^3 par H^3 et donne le même produit de réduction $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^3$, que l'on obtient en réduisant la phénolphthaléine elle-même. Quant à la position des OH dans la fluorescéine, par analogie avec la phénolphthaléine, on a admis qu'ils sont en position *para*, ce qui est, d'ailleurs, conforme à ce que nous connaissons sur la constitution des couleurs du triphénylméthane qui, toutes, ont des groupes salifiables en *para* du C central. Graebe (336), s'appuyant sur la non-transformation en hydroxyanthraquinone de la mono-

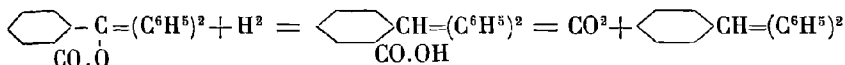
résorcine phthaléine $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CO}^2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ obtenue par fusion, avec

KOH, de la fluorescéine, avait supposé que, dans ce corps, les OH ne sont pas en *para*. Mais Heller (339) a fait voir que, si on n'est pas parvenu à transformer la monorésorcine phthaléine en dérivé anthracénique, son dérivé dibromé, obtenu par fusion de l'éosine avec KHO, donne la dibromoxanthopurpurine décrite par Plath :

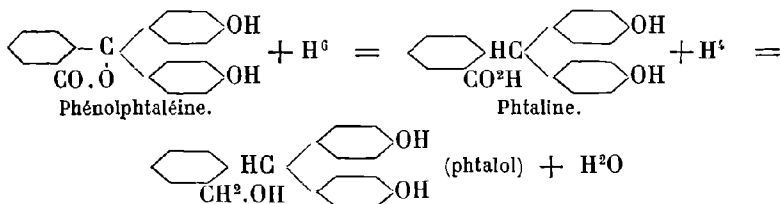


Et comme la monorésorcinephthaléine dibromée est identique à l'ac. dibromodihydroxybenzoylbenzoïque obtenu par bromuration directe de l'ac. dihydroxybenzoylbenzoïque, la constitution de l'éosine se trouve du même coup établie.

Il nous reste à montrer comment les phtaléines se rattachent tout à la fois au triphénylméthane et à l'anthracène. La phtalophénone, réduite par Zn en solution alcaline, donne l'*o*.-carboxytriphénylméthane (p. f. 155-157° C.), lequel distillé avec de la baryte fournit du triphénylméthane :

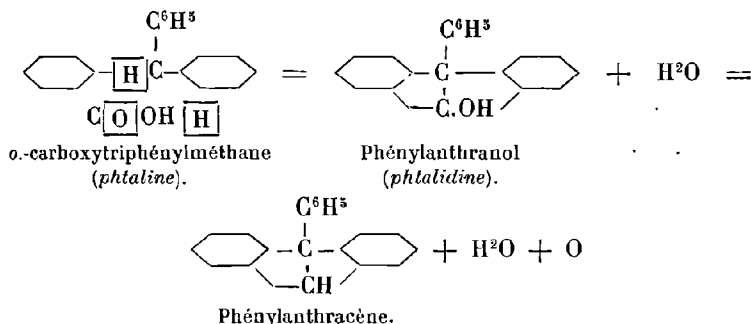


Dans les mêmes conditions, la phénolphtaléine se transforme en *o*.-carboxydi-*p*.-hydroxytriphénylméthane (*phtaline*), lequel, traité par l'amalgame de sodium, donne l'alcool correspondant, désigné sous le nom de *phtalol* (B. 12, 642).

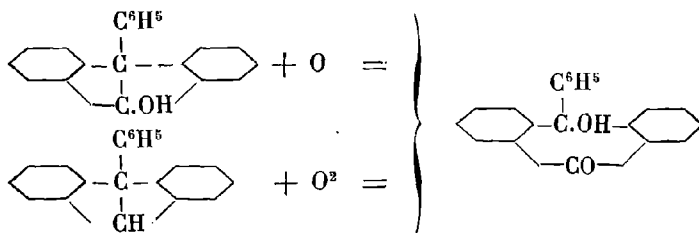


Ainsi se trouve établi le lien qui unit les phtaléines au triphénylméthane. Nous allons voir maintenant comment on passe de ce corps aux dérivés de l'anthracène.

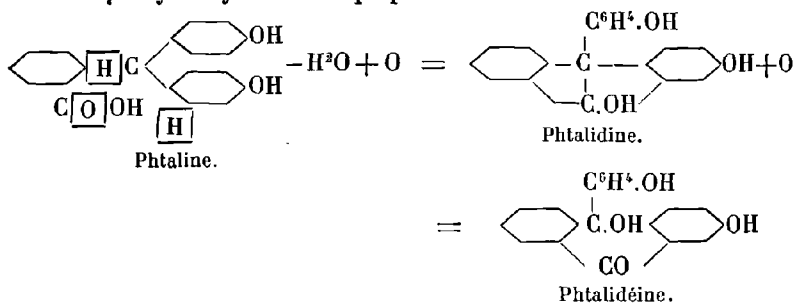
L'*o*.-carboxytriphénylméthane, traité par SO^2H^2 , perd H^2O et donne un dérivé anthracénique, le phénylanthranol (*phtalidine*) qui, distillé avec Zn, fournit le phénylanthracène :



Ces deux derniers corps donnent, par oxydation, le phénylhydroxyanthranol, par une réaction comparable à la formation d'anthraquinone avec l'anthracène :



La phtaline, soumise à des réactions analogues, conduit à des dérivés *p.*-hydroxylés des corps précédents :



Les phtaléines des polyphénols, comme le pyrogallol, donnent lieu à des réactions plus complexes, par suite d'anhydrisations internes.

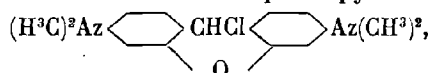
Nous résumons dans le tableau suivant les principaux termes qui font voir le passage du triphénylméthane au phénylanthracène :

DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE		DÉRIVÉS DU PHÉNYLANTHRACÈNE	
Phtalophénone.	→ Triphénylméthane <i>o.</i> -carboxylé.	→ Phénylanthranol.	→ Phénylhydroxyanthanol.
Phtaléine de la diméthylaniline.	→ Phtaline de la diméthylaniline.	→ Leucodérivé du vert-phtalique.	→ Vert-phtalique.
Phénolphtaléine.	→ Phénolphtaléine.	→ Phénolphtalidine.	→ Phénolphtalidéine.
Fluorescéine.	→ Fluorescéine.	→ Résorcine céruline.	→ Résorcine céruléine.
Galléine.	→ Galléine.	→ Céruline.	→ Céruléine.

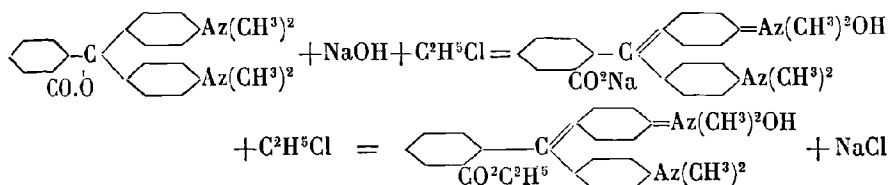
Les *rhodamines*, qui dérivent de l'action de l'anhydride phtalique sur le *m.*-aminophénol, ont des formules analogues à la fluorescéine, car leur tétrazo, décomposé par l'eau bouillante, se transforme en fluorescéine (D. R. P. 44002). Cette dernière (ou mieux son dérivé dichloré obtenu en la traitant par PhCl^5) chauffée avec de la diméthylamine se transforme en rhodamine tétraméthylée (*Rhodamine B*). Les rhodamines, soumises à une nouvelle alcoylation, se changent en couleurs plus alcoylées, appelées *anisolines* (Monnet, *Bul.* 1892, 7, 523).

Ces anisolines se préparent en traitant une rhodamine par une solution potassique bouillante, et chauffant le sel de K qui en résulte avec un éther haloïde.

Pour expliquer leur formation, on a supposé que, sous l'influence de l'alcali, la liaison lactonique s'ouvrait et que le radical alcoolique se fixait sur le groupe carboxylé ainsi formé. Bernthsen a donné un appui à cette théorie en faisant voir que la pyronine :

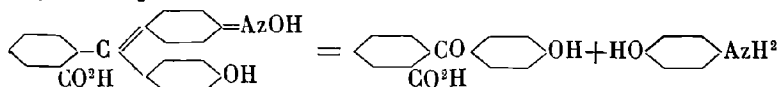


qui ne diffère de la rhodamine que par le groupe phényle renfermant la liaison lactonique, ne s'alcoyle plus. La réaction qui donne naissance aux anisolines se passerait donc suivant l'équation :



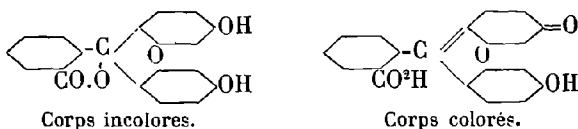
La formule quinonique admise par Bernthsen rentrerait ainsi dans la théorie générale de Nietzki, qui fait de toutes les couleurs des corps quinoniques ou, mieux, pseudo-quinoniques. Une formule analogue a été proposée pour la fluorescéine, qui, à l'état libre, aurait une formule lactonique, et, en solution alcaline, une formule quinonique.

Friedlander (322) a apporté une preuve à cette façon de voir, en préparant l'oxime de la phénolphtaléine. Cette oxime — poudre cristalline jaune fusible à 212° C., — est soluble dans les alcalis et forme deux séries de sels différents; traitée à chaud par SO⁴H² étendu, elle se scinde quantitativement en ac. *p*.-hydroxy-*o*.-benzoylbenzoïque et *p*.-aminophénol :



Ce dernier prend naissance par transposition de la phénylhydroxamine C⁶H⁵.AzH.OH (329). Le dérivé tétrabromé de la phénolphtaléine et l'*o*.-crésolphtaléine fournissent aussi des oximes. Mais la formule quinonique seule n'expliquant pas le fait que la fluorescéine et ses dérivés bromés, les éosines, donnent des éthers colorés et d'autres incolores, on a été conduit à donner aux phtaléines des

formules tautomériques représentant les différentes formes sous lesquelles elles entrent en réaction. Les deux états colorés ou incolores correspondraient aux deux formules :



Haller et Guyot (*C. R.* 6 mars 1893, 11 févr. 1895) ont combattu les formules de Bernthsen et de Friedlander. Ils ont traité la phénolphtaléine par 2 mol. d'isocyanate de phényle et ont obtenu un diphenyldicarbamate de phénolphtaléine. Ils ont également préparé une dibenzylphénolphtaléine, qui n'a pas de groupement quinonique (ne se combine avec l'hydroxylamine) et qui est en feuillets nacrés d'un bleu pur. De plus, ils ont identifié le dérivé diéthylé, préparé par l'action de C^2H^5Br sur une solution alcoolique de phénolphtaléine, à celui qu'ils ont eu en faisant réagir le phénétol sur le chlorure de phtalyle, en présence de $AlCl^3$. Cet éther ne donne pas d'oxime. Or, d'après les auteurs, la formule quinonique fait prévoir deux diéthers isomériques. En effet, Nietzki, en alcoylant la fluorescéine, a eu plusieurs dérivés isomériques. Enfin, d'après des expériences ébullioscopiques, Haller et Muller ont trouvé que la rhodamine B ne se comporte pas comme une base ammonium du genre du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, ce qui devrait être, d'après la formule de Bernthsen.

La question reste donc posée. D'ailleurs, si les formules tautomères actuelles des phtaléines permettent d'expliquer un plus grand nombre de faits que les anciennes formules, il reste beaucoup de points contradictoires dans les propriétés et les réactions des phtaléines qui, si voisines des couleurs du triphénylméthane, par certains côtés, s'en éloignent par tant d'autres.

Nomenclature. — Fischer & Hepp (334) se basant sur les dernières formules tautomériques proposées pour les phtaléines, divisent celles-ci en trois groupes : les *leucophtaléines* incolores correspondant à la formule de Baeyer, ce sont la phtalophénone, la phtaléine de la diméthylaniline, les anilides des phtaléines ; les *phtaléines quinoïdes* colorées ainsi que leurs produits de substitution, par exemple la fluorescéine, la galléine ; les *tautophtaléines* incolores, mais donnant des sels colorés, comme la phénolphtaléine, l'orcinephtaléine, etc.

Sans présumer des formules encore discutées de ces corps, nous pensons que l'on peut diviser les phtaléines en deux classes bien nettes et de propriétés bien différentes. La première comprend les phtaléines qui dérivent de la phtalophénone; ce sont, en général, des corps incolores n'ayant aucune propriété tinctoriale. Dans la seconde classe, nous rangeons les phtaléines, que de récents travaux font dériver du fluorane qui est un oxyde de la phtalophénone. Ces corps sont colorés et doués d'un pouvoir tinctorial remarquable. Nous subdiviserons ces deux classes selon la nature des groupes salifiables placés en *para* du C central, d'où des dérivés aminés et hydroxylés, rangés d'après le nombre des OH ou des AzH² en *para*.

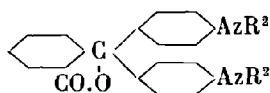
1^{re} CLASSE. — PHTALÉINES DE LA PHTALOPHÉNONE

I. — Dérivés *p.*-aminés.

§ 1^{er}. — *p.*-AMINÉS (inconnus).

§ 2. — *p.*-DIAMINÉS, type :

§ 3. — *p.*-TRIAMINÉS (inconnus).

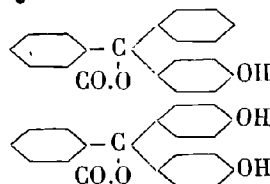


II. — Dérivés *p.*-hydroxylés.

§ 1^{er}. — *p.*-HYDROXYLÉS, type :

§ 2. — *p.*-DIHYDROXYLÉS, type :

§ 3. — *p.*-TRIHYDROXYLÉS (inconnus).



III. — Dérivés *p.*-amino-*p.*-hydroxylés (inconnus).

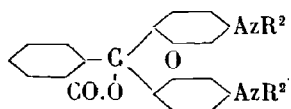
2^e CLASSE. — PHTALÉINES DU FLUORANE

I. — Dérivés *p.*-aminés.

§ 1^{er}. — *p.*-AMINÉS (inconnus).

§ 2. — *p.*-DIAMINÉS (*Rhodamines*), type :

§ 3. — *p.*-TRIAMINÉS (inconnus).

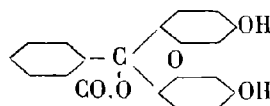


II. — Dérivés *p.*-hydroxylés.

§ 1^{er}. — *p.*-HYDROXYLÉS (inconnus).

§ 2. — *p.*-DIHYDROXYLÉS (*Fluorescéines*)

§ 3. — *p.*-TRIHYDROXYLÉS (inconnus).



III. — Dérivés *p.*-amino-*p.*-hydroxylés (*Rhodaminols*).

Le tableau suivant résume les principaux corps connus et permettra de se rendre compte de la classification que nous avons adoptée.

MODE DE FORMATION	FORMULES	ASPECT	COULEURS DES SOLUTIONS		DÉRIVÉS DI OU TÉTRABROMÉS	
			ALCALINES	ACIDES	ASPECT	SOLUTION ALCALEINE
1^{re} CLASSE. — PHTALÉINES DE LA PHTALOPHÉNONE						
I. — Dérivés aminés. § 1^{er}. — <i>p</i>-monaminés. (Pas de dérivés connus.)						
§ 2. — <i>p</i>-diaminés.						
Chlorure de phtalyle et benzène (A. ch. (6) 1, 523, A. 202, 50).		(Phtalophénone.) Aiguilles blanches p. f. 112°C.				
Nitration de la phtalophénone, puis réduction (A. 202, 66).		AzH ² P. f. 179°C.			Incolore HCl, rouge violet dans ac. acétique.	
Anhyd. phtalique et diméthylamine (A. 206, 92).		Az(CH ³) ² Prismes incolores p. f. 190°C.			Incolore.	
α -Naphtylamine.		C = (C ¹⁰ H ⁷ AzH ²) ² Lamelles p. f. 166°C.				
§ 3. — <i>p</i>-triaminés. (Pas de dérivés connus.)						
II. — Dérivés <i>p</i>-hydroxylés. § 1^{er}. — <i>p</i>-hydroxylés.						
Ac. <i>o</i> -benzoylbenzoïque sur : Phénol (B. 1880, 1608).		Lames incolores p. f. 155°C.	Violet, disparaît par chaleur ou excès d'alcali.		(Dibromé) aiguilles p. f. 196°C.	Bleu violacé fugace.
Résorcine (B. 1881, 1860).		Prismes brillants p. f. 175-176°C.	Rouge brun.			
Pyrogallol (B. 1881, 1891).		Lamelles brillantes p. f. 189-190°C.	Vert.	Bleu vert.		
§ 2. — <i>p</i>-dihydroxylés.						
Anhydride phtalique sur : Phénol (A. 202, 68).		Cristaux incolores p. f. 250°C.	Rouge violet.	Incolore.		
Pyrocatechine.		Incrystalisable.	Bleu.			
<i>o</i> -Crésol (A. 202, 153).		Croûtes cristallines roses p. f. 213°C.	Violet, disparaît dans un excès.			
α -Naphtol (B. 1875, 725).		Cristaux bruns.	Bleu.			

§ 3. — *p.-trihydroxylés*. (Pas de dérivés connus.)

2° CLASSE.— PHTALÉINES DES FLUORANES

Fluoranes.

Chlorure de phtalyle ou anhyd. phtalique sur : Phénol (A. 212, 340).		Aiguilles incolores p. f. 175°C.	Insoluble.	Insoluble.	Dibromé p. f. 255°C.
<i>p.</i> -Crésol (A. 212, 340).		Lamelles p. f. 246°C.	—	—	—
α -Naphтол (B. 4, 725).		Aiguilles.	—	—	—
β -Naphтол.		Incolores p. f. 293°C.	—	—	—

I. — Dérivés *p.*-aminés. § 1^{er}. — *Monaminés*. (Pas de dérivés connus.)

§ 2. — *p.*-diaminés (*Rhodamines*).

<i>m.</i> -Aminophénol.				Rouge jaune.	Rouge.
Diméthyl- <i>m.</i> -Aminophénol.				Rouge violacé.	Rouge.
Diéthyl- <i>m.</i> -aminophénol.				—	—

§ 3. — *p.*-triaminés. (Pas de dérivés connus.)

II. — Dérivés hydroxylés. § 4. — *p.*-hydroxylés. (Pas de dérivés connus.)

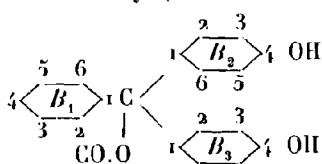
§ 5. — *p.*-dihydroxylés.

Résorcine. Pyrogallol (A. 209, 261).		Poudre cristalline.	Jaune très fluorescent.	Jaune peu fluorescent.	Rouge.	Rouge fluorescent.
Phloroglucine (B. 1880, 1652).		Cristaux bruns à reflet vert.	Rouge.			Bruue, fluorescence noir vert.
Orcine. Crérorcine.			Rouge. Jaune fluorescent.		Rouge.	Rouge fluorescent.

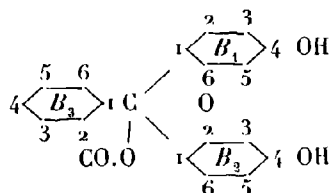
§ 6. — *p.*-hydroxylés. (Pas de dérivés connus.)

III. — Dérivés *p.*-amino-*p.*-hydroxylés (*Rhodaminols*).

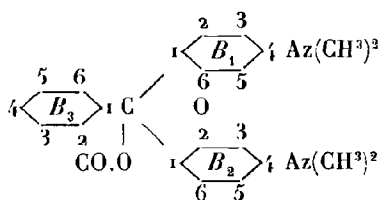
Pour écrire les noms des phtaléines, nous les considérerons comme des dérivés des deux groupements dont elles dérivent; nous désignerons la *phénolphtaléine* par : phtalophénone : B_2 4 hydroxylé, B_3 4 hydroxylé; la *fluorescéine* par : fluorane : B_1 4 hydroxylé, B_2 4 hydroxylé; la *rhodamine B* par : fluorane : B_1 4 aminodiméthylé, B_2 4 aminodiméthylé, etc.



Phénolphtaléine.



Fluorescéine.



Rhodamine B.

On remarquera la différence de numérotation des noyaux entre les deux classes, différence que nous avons déjà signalée pour la phénylacridine et que nous avons expliquée.

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS TINCTORIALES DES PHTALÉINES ET LEUR FORMULE DE CONSTITUTION. — Quoique de nombreux corps de cette série aient été préparés, leur étude est encore si incomplète qu'il est difficile d'en dégager des idées générales, car les faits connus sont tellement contradictoires que toute conclusion est impossible. Pour plus de clarté, nous examinerons les propriétés tinctoriales des phtaléines dans l'ordre que nous avons indiqué.

Phtaléines de la phtalophénone. — *Dérivés p.-aminés.* — Le dérivé *p.*-diaminé, préparé par nitration et réduction de la phtalophénone, se dissout en violet rouge dans l'ac. acétique; il ne paraît pas être un colorant, pas plus que son dérivé tétraméthylé obtenu par méthylation ou par l'action de l'anhydride phtalique sur la diméthylaniline. Mais cette dernière phtaléine donne un dérivé anthraquinonique qui est un colorant vert.

Dérivés p.-hydroxylés. — Ni la phénolphtaléine ni son dérivé tétrabromé ne sont indiqués comme des matières tinctoriales, mais le dérivé tétranitré est un jaune appelé *aurotine*. Les phtaléines de la pyrocatéchine, de l'*o.*-crésol et de l' α -naphтол ne paraissent pas être des colorants.

Phtaléines du fluorane. — *Dérivés p.-aminés.* — Ce sont les rhodamines. Leur nuance est orangée, l'alcoylation la fait passer au rouge cramoisi avec très forte fluorescence jaune. Leurs dérivés bromés sont des colorants. Une alcoylation plus profonde transforme les rhodamines en *anisolines*, de nuance un peu plus violette.

La puissance colorante des rhodamines est considérable et bien plus intense que celle de la fluorescéine.

L'introduction, dans les rhodamines, des groupes phényliques simples ou substitués, fait passer leur couleur du rouge au violet et même au bleu et les rend insolubles. La sulfonation solubilise ces nouvelles couleurs, et pousse leurs nuances vers le rouge; ce sont les *violamines*.

L'introduction du chlore dans le noyau phtalique, contrairement à ce qui se passe pour la fluorescéine, a une grande influence sur la nuance des rhodamines; elles deviennent violettes et insolubles.

Tétraméthylrhodamine préparée avec ac. dichlorophtalique, très peu soluble, teint la soie en lilas.

Tétraméthylrhodamine préparée avec ac. tétrachlorophtalique, insoluble, teint la soie en violet rouge.

Diphénylrhodamine préparée avec ac. dichlorophtalique, insoluble, teint la soie en bleu.

Diphénylrhodamine préparée avec ac. tétrachlorophtalique, insoluble, teint la soie en gris.

Toutes ces couleurs sont très fluorescentes.

L'influence des haloïdes dans les deux autres noyaux ne paraît pas avoir cette influence.

Dérivés p.-dihydroxylés. — La fluorescéine est le type de la couleur fluorescente. Si son pouvoir tinctorial est relativement faible, s'il a même passé inaperçu, sa fluorescence est très forte; d'après Durand (M. S. 1876, 698; 1878, 1124), elle serait encore très visible au 45 millièmième ($\frac{1}{45\ 000\ 000}$).

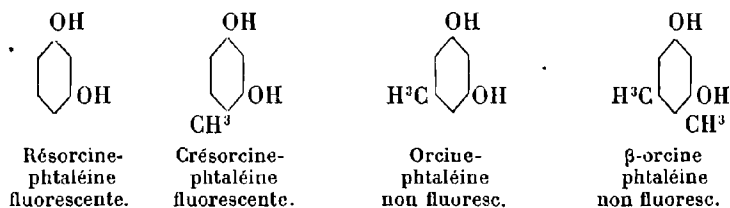
Les haloïdes introduits dans le noyau phtalique de la fluorescéine

ont peu d'influence sur sa nuance qui devient un peu plus orangée, mais leur présence dans les noyaux résorciniques exalte la couleur de la fluorescéine et la fait passer au rouge moins jaune avec Br qu'avec Cl et plus violacé avec I qu'avec Br. Les nuances les plus violacées sont produites par l'introduction des haloïdes à la fois dans les noyaux phtalique et résorcinique.

L'alcoylation de la fluorescéine et de ses dérivés haloïdes donne des éthers isomériques, dont les uns sont colorés et les autres incolores. On a cherché à expliquer cette anomalie en admettant pour la fluorescéine une formule tautomère. Le groupe phényle ne remplace pas les OH, comme on aurait pu le supposer, en donnant des rhodamines phényliques. Il se produit des corps incolores, considérés comme des anilides. Cette réaction est générale.

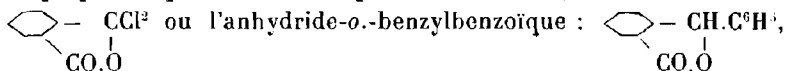
L'orcine phtaléine a des propriétés toutes différentes de la fluorescéine; d'après Fischer elle n'aurait pas les caractères d'une matière colorante, à l'état pur; elle n'est pas fluorescente dans les alcalis, mais son dérivé tétrabromé a une fluorescence noir vert très marquée.

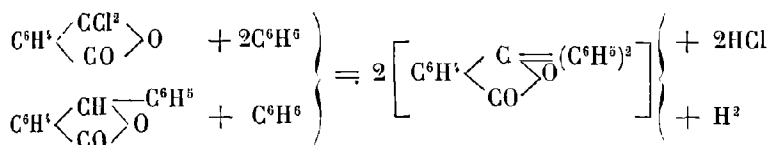
Knecht (*B.* 15, 298, 1068) a émis l'idée que seules les résorcines, ayant une place libre en *mé*ta (5) par rapport aux OH, donnent des phtaléines fluorescentes, et en effet les méthylrésorcines semblent lui donner raison.



Outre que ces exemples sont peu nombreux, ils n'expliquent pas la fluorescence intense de la tétrabromo-orcine phtaléine, ni pourquoi les dérivés bromés de la fluorescéine sont fluorescents tandis que les dérivés iodés ne le sont pas. Il faudrait aussi s'entendre sur ce que l'on appelle fluorescence et, dans les comparaisons, partir d'un type commun, en observant dans les mêmes conditions de dilution, de solvant, etc.

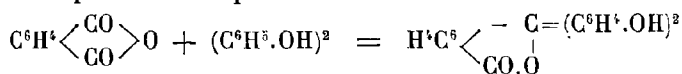
MÉTHODES GÉNÉRALES DE PRÉPARATION. — Les *phtalophénones* se préparent par l'action, en présence de AlCl_3 , des carbures sur :



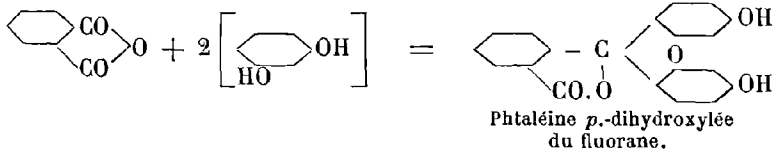
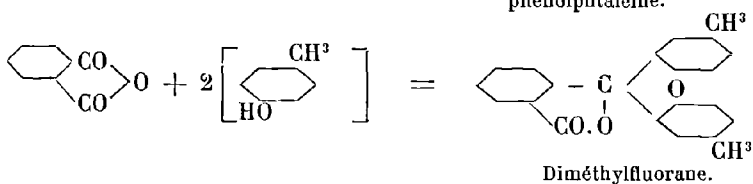
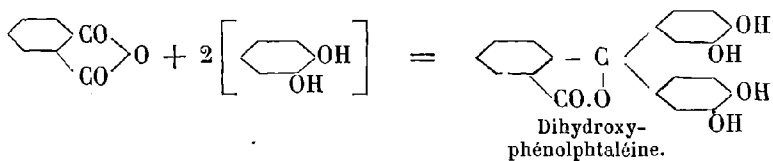


La phthalophénone dinitrée et réduite donne une phtaléine-*p*-diaminée.

Les *phthalophénonnes p.-hydroxylées* se préparent par la condensation d'un phénol avec l'ac. *o*-benzylbenzoïque avec ou sans condensant (B. 13, 1612; 14, 1865). Les dérivés *p.-dihydroxylés* s'obtiennent en décomposant, par l'eau bouillante, le tétrazoïque des phthalophaléines *p*-diaminées, ou par l'action de l'anhydride phtalique, sur un phénol ayant une place libre en para de OH.

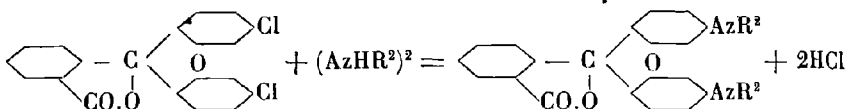
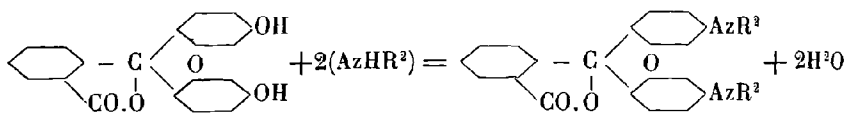
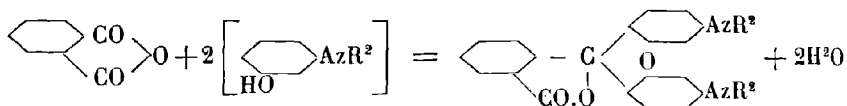


Si le phénol est substitué en para il se forme des phtaléines du fluorane; si c'est un *o*-diphénol comme la pyrocatéchine, il donnera simplement des dérivés hydroxylés de la phénolphtaléine; mais si c'est un *m*-diphénol, il se forme des phtaléines *p*-dihydroxylées du fluorane.

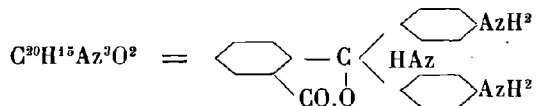


Ces derniers corps se préparent encore en décomposant, par l'eau bouillante, les tétrazoïques des fluorophthaléines-*p*-diaminées (D. R. P. 44002).

Celles-ci se forment par l'action de l'anhydride phtalique sur les *m.*-aminophénols (D. R. P. 44002) ou par l'action de AzH^3 ou de $AzHR^2$ sur les phtaléines *p.*-dihydroxylées du fluorane, ou les dérivés *p.*-dichlorés du fluorane.



L'ammoniaque en excès et à haute température remplace même l'oxygène liant les deux noyaux (302, Meyer & Oppelt) pour donner un corps :



que nous avons décrit aux dérivés de l'acridine (p. 1131).

RÉSISTANCE A LA LUMIÈRE ET AUX AGENTS CHIMIQUES. — Les couleurs du groupe de l'éosine sont des plus fugaces à la lumière, la méthylation d'un OH leur donne un peu plus de solidité. L'*aurotine*, sur laine chromée, possède une meilleure résistance. Il en est de même des rhodamines méthylées, qui offrent une bonne résistance à la lumière surtout sur laine. La galléine, sur laine chromée, est beaucoup plus solide que les couleurs précédentes.

Sur coton, la résistance à la lumière des couleurs du groupe de l'éosine est un peu plus grande que sur laine, mais elles ne tiennent pas au savon. Au contraire, sur laine, les cyanosines, les phloxines, les roses bengale sont très solides aux alcalis et au foulon. La rhodamine résiste assez bien au savon, mais pas au foulon (*Soc. Chim. ind.* 7, 560; *J. Soc. Arts*, 39, 535).

NOM DES COULEURS	DURÉE DE l'expo- sition.	TISSUS	ÉTAT DU TISSU après EXPOSITION au soleil.	NOM DES COULEURS	DURÉE DE l'expo- sition.	TISSUS	ÉTAT DU TISSU après EXPOSITION au soleil.
Phtaloptaléine.							
Aurotine (tétranitré).	5 j.	Laine chromée.	Pas changé.	Phloxine (tétrachloro- tétrabromé).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair. Décoloré.
	18 j.	—	Plus pâle et plus rouge.	Cyanosine B. (méthyl. phloxine).	18 j.	—	Beaucoup plus clair. Décoloré.
Fluoroptaléines hydroxylées.							
Fluorescéine.	5 j.	Soie.	Beaucoup plus clair.	Rosebengale B. (tétrachloro- tétraiodé).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair. Décoloré.
	18 j.	—	Presque décoloré.	Rose bengale (dér. dichloro- diiodé).	18 j.	—	Beaucoup plus clair. Décoloré.
Chrysoline dér. benzoylé).	5 j.	Soie.	Très pâle.	Eosine B N. (dibromo dini- tré).	5 j.	Laine.	Très pâle. Décoloré.
	18 j.	—	Presque décoloré.		18 j.	—	Très peu changé.
Eosine (tétrabromé).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair.	Galléine.	5 j.	Laine.	Très peu changé.
	18 j.	—	Décoloré.		18 j.	—	Plus pâle et plus bleu.
Erythrine (méthyl- éosine).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair.	Céruleine.	28 j.	Laine.	N'a pas changé.
	18 j.	—	Presque décoloré.		Fluoroptaléine aminée.		
Primerose (éthyl-éosine).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair.	Rhodamine B.	5 j.	Laine.	Très peu changé.
	18 j.	—	Presque décoloré.		18 j.	—	Plus clair et plus jaune.
Erythrosine G. (dér. diiodé).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair.	Divers.			
	18 j.	—	Décoloré.	Rhodamine S.	7 j.	Coton.	Très changé, plus jaune.
Erythrosine dér. tétraiodé).	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair.		21 j.	—	Décoloré.
	18 j.	—	Presque décoloré.	Cyclamine.	5 j.	Laine.	Beaucoup plus clair.
Phloxine P. dichlorotétra- bromé).	5 j.	Soie.	Beaucoup plus clair.		18 j.	—	Décoloré.
	18 j.	—	Décoloré.				

ACTION DES RÉACTIFS. — Halogènes : Cl. — Il n'agit pas sur la fluorescéine sèche, mais en solution alcaline il forme un précipité jaune, soluble dans l'alcool, la cétone et sans fluorescence dans les alcalis (141). L'hypochlorite donne avec la fluorescéine des couleurs rouge orangé appelées *auréosines* (D. R. P. 2618). Le chlore,

dans ce cas, se met dans les noyaux résorcinqques. Des isomères de ces corps ont été préparés en condensant des ac. di et tétrachloro-phtaliques avec la résorcine (Graebe, *A*, 238, 318; Le Royer, 350). Leurs dérivés bromés ont été préparés par Monnet, Noelting et Gnehm.

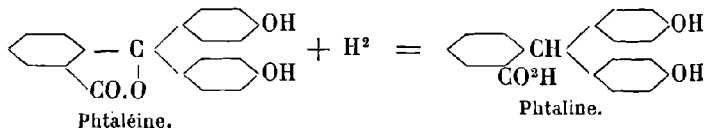
PhCl³ et PhCl⁵. — La fluorescéine n'est pas attaquée par PhCl³ même à l'ébullition, mais si on la chauffe, à 100° C., avec 2 mol. PhCl⁵ jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus HCl, que l'on traite à l'eau bouillante, puis à la soude étendue, dissolvé dans le toluène bouillant et précipite par l'alcool, on a un dérivé dichloré C²⁰H¹⁰O³Cl² (p. f. à 232° C.) par substitution de 2Cl aux 2OH (141). A 140° C., la phénolphtaléine donne également un dérivé dichloré fusible à 135° C. Les dérivés bromés de la fluorescéine et de la phénolphtaléine se comportent de la même façon avec PhCl⁵.

Br. — Il s'unit à froid aux phtaléines pour donner des dérivés di ou tétrabromés qui sont de belles matières colorantes. Le brome occupe les places ortho par rapport à OH dans les noyaux résorcinqques. Si ces places sont occupées, il n'y a pas formation de dérivés bromés. L'orcine-phtaléine fournit, par exception, un dérivé pentabromé (141).

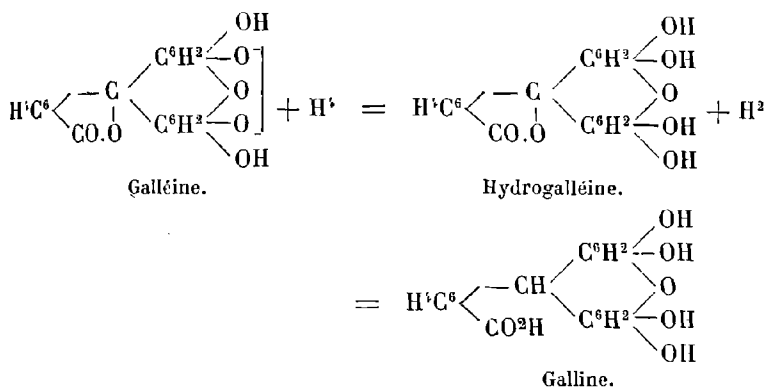
I. — Il agit comme le brome.

Des dérivés chlorobromés et chloro-iodés ont été préparés en bromurant ou iodurant les phtaléines obtenues avec les ac. phtaliques di et tétrachlorés.

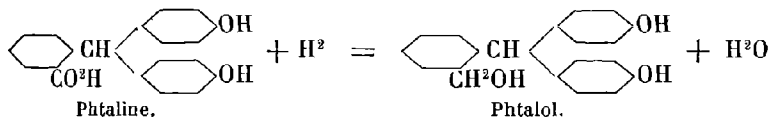
Réducteurs. — La poudre de zinc, en solution alcaline, agit lentement à froid, rapidement à chaud, sur les phtaléines en décolorant celles qui sont colorées. Dans ces derniers cas, elles se recolorent à l'air très rapidement; Baeyer a appelé *phtalines* ces produits de réduction. Ce sont des dérivés *o.*-carboxyliques du triphénylméthane.



Si dans la formation de la phtaléine il y a eu enlèvement d'hydrogène, comme c'est le cas pour la galléine, il faut 4H pour former la phtaline (149).



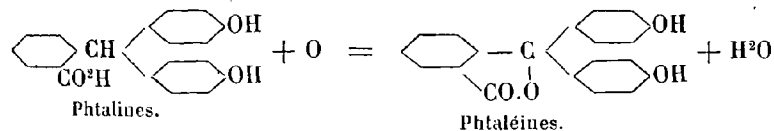
La dichlorophtalophénone donne également un ac. carboxylique dichloré quand on le traite par Zn en poudre (146). Il en est de même des dérivés bromés des phtaléines. Toutefois Meyer & Hoffmeyer (318), en réduisant le dibromofluorane monobromé, ont obtenu une phtaline dépourvue de brome. Les phtalines, réduites par l'amalgame de sodium, en solution acétique, se transforment en alcools appelés *phtalols* (146).

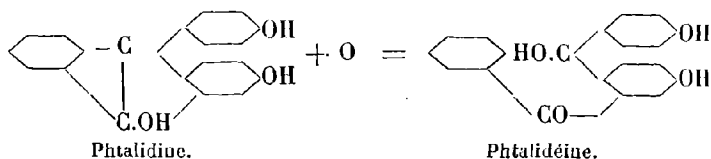


Les réducteurs violents, comme la poudre de zinc au rouge, transforment les phtaléines en dérivés du triphénylméthane et les phtalidéines en dérivés du phénylanthracène (141, 146, 149). Le fluorane, dans ces conditions, donne le diphenylène-phénylméthane, son oxyde et peut-être du phénylanthranol (321).

Oxydants. — Les oxydants faibles, $\text{Fe}^3\text{K}^6(\text{CAz})^{12}$, AzO^3H dilué, n'attaquent pas la fluorescéine, même à chaud; les rhodamines paraissent subir une modification et donnent des nuances plus jaunes (D. R. P. 65280).

L'air seul suffit à retransformer les phtalines en phtaléines (146) et les phtalidines en phtalidéines.





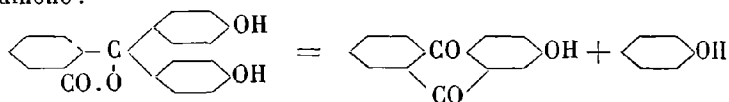
La tétrabromophénolphtaléine, par oxydation, fournit une quinone bromée et de l'ac. phtalique (146).

Acides : HI. — A 250° C., une solution fumante de cet acide est sans action sur la fluorescéine.

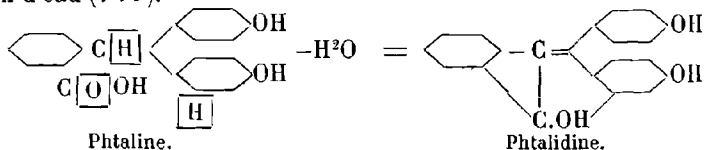
AzO³H. — L'ac. nitrique fumant attaque violemment la fluorescéine en produisant de l'ac. phtalique et un dérivé tétranitré C²⁰H⁸O⁵(AzO³)⁴ détonant par la chaleur. En opérant à 0° C., on obtient des dérivés di et tétranitrés qui sont des colorants (141). La phénolphtaléine se comporte de même et donne un tétranitré (p. f. 244° C.) qui constitue l'aurotine (D. R. F. 52211).

A froid, la galléine est décomposée par l'ac. nitrique sans formation de dérivés nitrés (149). La phtaléine de la diméthylaniline donne, avec AzO³H fumant, un dérivé hexanitré (197).

SO³H². — La phénolphtaléine, chauffée, à 100° C., avec SO³H², donne un dérivé sulfonique incristallisable, comme ses sels; en chauffant plus fortement, il y a formation d'anhydride phtalique et de phénol sulfonique qui, à 200° C., se recombinent en hydroxyanthraquinone :



A froid, il transforme les phtalines en phtalidines avec élimination d'eau (146).



Les dérivés bromés se comportent de même.

La galléine, à 200° C., est transformée en céruléine (149).

La fluorescéine se dissout, à froid, dans SO³H² en formant un composé C²⁰H¹²SO⁸ (p. f. 140-150° C.) décomposable par l'eau et les alcalis, et qui paraît être un corps du même genre que celui qui se forme

facilement avec HCl et l'orcinephtaléine. On peut faire bouillir quelque temps la fluorescéine avec SO^2H^2 , sans la décomposer. Il se forme un corps soluble en vert bleu dans les alcalis et en rouge dans l'eau et qui serait une céruléine. En effet, en opérant avec l'éosine, Baeyer & Fischer ont pu isoler un dérivé cristallisé $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Br}^7\text{O}^{10}$, se charbonnant quand on le chauffe, et qu'ils regardent comme résultant de l'union de 2 mol. fluorescéine avec perte de H^2 et de HBr. (141).

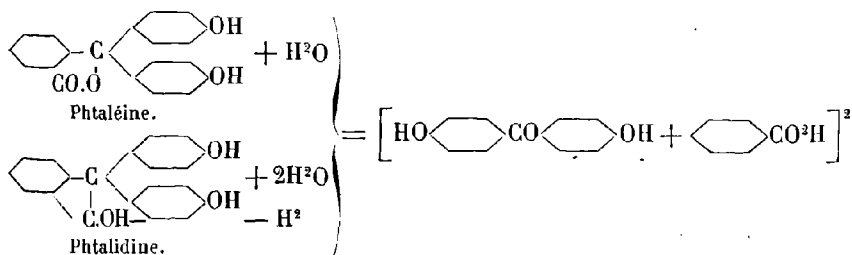
La rhodamine tétréthylée mélangée avec SO^2H^2 et chauffée à l'ébullition de ce dernier, fournit des corps d'un très faible pouvoir tinctorial mais doués d'une fluorescence verte bien plus considérable que celle de la fluorescéine et qui persiste, le liquide étant complètement incolore par transparence. (Expériences inédites.)

Anhydride acétique. — En général, il remplace les OH des phtaléines, des phtalines, des phtalidines et des phtalidéines, pour donner des dérivés acétylés; les dérivés bromés des corps précédents se comportent de même. Il faut remarquer que dans les phtalidéines (céruléines) il ne remplace pas OH lié à l'un des carbones centraux.

Chlorure d'acides. — Le chlorure d'acétyle n'agit pas sur la fluorescéine d'une façon aussi nette que l'anhydride acétique, il se forme des résines.

Le chlorure de benzoyle (4 p.), à $100-110^\circ \text{C}$., donne un corps jaune soluble en jaune dans les solvants, mais, en chauffant à 140°C ., on a un dérivé dibenzoylé $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{O}^5(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})^2$ fondant à 215°C . et se comportant comme le dérivé diacétylé (141).

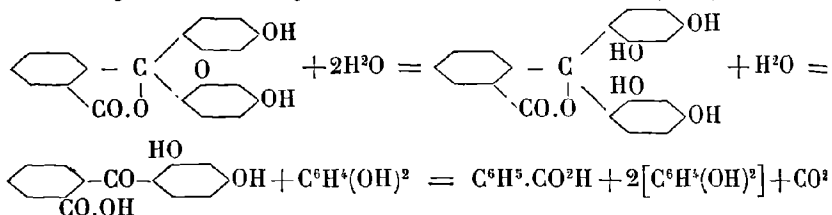
Bases. — *Alcalis.* — La potasse fondante scinde la phénolphtaléine et sa phtalidine en dihydroxybenzophénone et ac. benzoïque (Burkhardt, 146).



La phtaline s'attaque plus difficilement à une haute température.

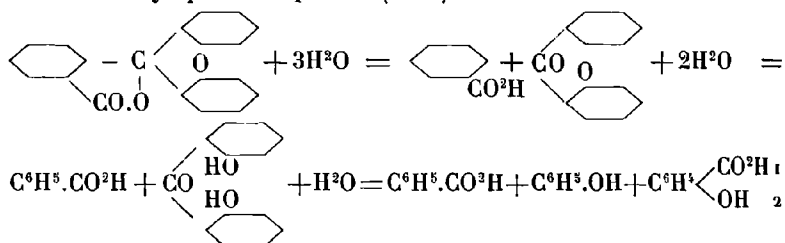
La galléine, avec 6 p. KOH, se décompose en ac. benzoïque et anhydride d'une cétone du pyrogallol (149).

En faisant bouillir la fluorescéine avec un excès de lessive de soude, on la scinde en monorésorcinephtaléine et résorcine; cette réaction est précédée d'une hydratation. Si on pousse l'action plus loin, on décompose la monorésorcinephtaléine en résorcine, ac. benzoïque et CO². Le cycle de ces réactions est donc (141) :



Avec l'éosine, la réaction est la même, elle commence déjà à 100° C. Il se forme d'abord un hydrate, puis la monorésorcinephtaléine dibromée et de la résorcine dibromée (p. f. 92° C.).

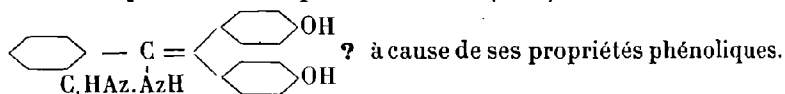
Le fluorane, fondu avec la potasse, fournit d'abord de la xanthone et de l'ac. benzoïque, puis la xanthone se décompose en *o*-dihydroxybenzophénone, qui, par une élévation de température, donne de l'ac. salicylique et du phénol (341).



La phtaléine de la diméthylaniline est scindée, par la potasse fondante, en ac. phtalique et diméthylaniline (197).

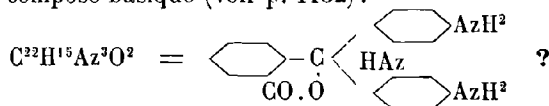
Chaux. — En distillant, avec 5 p. de CaO, le fluorane ou son dérivé dihydrogéné, Meyer & Hoffmeyer ont eu de la xanthone et de l'ac. benzoïque (319).

AzH³ et AzHR². — L'ammoniaque transforme la phénolphtaléine en un corps diiminé auquel Burkhardt (146) attribue la formule



La phtaline n'est pas attaquée par AzH^3 , même à $200^\circ C.$; il en est de même de son dérivé bromé qui se détruit à $160-200^\circ C.$ La phtalidine semble se transformer en phtalidéine ; la réaction est plus nette avec son dérivé bromé qui donne de la tétrabromophtalidéine. Celle-ci, avec AzH^3 , fournit des produits qui n'ont pu être purifiés (146).

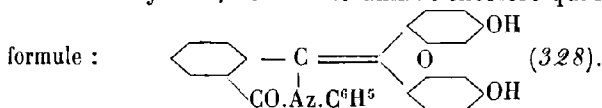
La fluorescéine, chauffée 8 h., à $180-200^\circ C.$, avec AzH^3 aqueuse, donne un composé basique (voir p. 1132) :



doué de propriétés tinctoriales (308) ; si l'on opère avec les ammoniacales composées, on a des rhodamines (71 a ; D. R. P. 56293). Cette réaction marche mieux avec le dichlorofluorane (D. R. P. 48367).

Hydroxylamine. — Avec la phénolphtaléine, elle fournit une oxime fondant à $212^\circ C.$ (322). La tétrabromophénolphtaléine et l'*o.* crésolphtaléine donnent aussi des oximes (329).

Aniline. — La fluorescéine bouillie, 6 h., avec 4 p. d'aniline et 2 p. de son chlorhydrate, donne une anilide incolore qui répondrait à la



L'anilide de la phénolphtaléine fond à $270^\circ C.$, celle de l'orcine phtaléine ne fond pas à $300^\circ C.$ (330) ; il en est de même de celle de la galléine (335). Le fluorane donne également une anilide (p. f. $242^\circ C.$) ainsi que la phtalophénone, dont l'anilide fond à 189° . Ces faits confirment les formules attribuées à ces anilides par Fischer et Hepp (328, 334).

L'aniline, ses homologues, ses dérivés hydroxylés (anisidine) réagissent sur le fluorane dichloré, en donnant des rhodamines phénylées insolubles (D. R. P. 53300).

Alcoylation. — Avec les éthers haloïdes, la fluorescéine, ainsi que ses dérivés bromés ou iodés donnent des éthers colorés ou incolores dont les uns sont solubles dans les alcalis et les autres insolubles (141, 334, 337, 340).

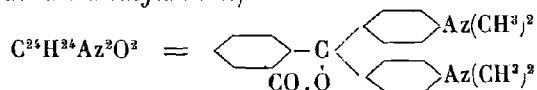
Les rhodamines, soumises à l'alcoylation, se transforment en dérivés plus ou moins alcoylés ; le dérivé tétréthylé constitue la rhodamine B du commerce. Si on alcoyle ce corps, il fixe un nouveau groupe alcoyle et on a les *anisolines* (Monnet).

1^{re} CLASSE. — PHTALÉINES DE LA PHTALOPHÉNONEI. Dérivés *p.*-aminés.§ 1^{er}. — *p.*-MONAMINÉS. — Pas de dérivés connus.§ 2. — *p.*-DIAMINÉS

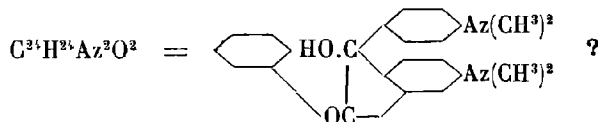
PHTALOPHÉNONE : *B*₂ 4 AMINÉ, *B*₃ 4 AMINÉ. — Ce corps se forme par réduction de la dinitrophtalophénone obtenue par nitration directe de la phtalophénone. Il fond à 179-180° C. Par décomposition de son tétrazoïque, il se transforme en fluorescéine.

L'isomère, venant de la réduction du second corps dinitré, qui se trouve dans les eaux-mères de la nitration de la phtalophénone, fond à 205° C. (146).

PHTALOPHÉNONE : *B*₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉ, *B*₃ 4 AMINODIMÉTHYLÉ (*phtaléine de la diméthylaniline*) :



On chauffe, à 120-125° C., 2 mol. diméthylaniline et 1 mol. d'anhydride phtalique. Il se forme en même temps du vert phtalique. La phtaléine est en rhomboèdres incolores, fondant à 188° C. (*B.* 9, 1753; 146, 148, 188, 229); ses sels ne sont pas des colorants. Chauffée avec SO⁴H², elle se transforme en vert phtalique.



Vert phtalique. — A un mélange de 10 p. chlorure de phtalyle et de 12 p. diméthylaniline on ajoute, en remuant, 10 à 12 p. ZnCl². La masse s'échauffe et se colore en vert; quand l'addition de ZnCl² n'élève plus la température, on termine la réaction en chauffant au bain-marie. Il se forme un mélange de vert phtalique et de phtaléine. On enlève l'excès de base par la vapeur d'eau, on filtre et dissout le résidu dans SO⁴H² dilué, on filtre et sursature par un alcali. La solution est agitée avec de l'éther et on enlève les bases dissoutes en agitant l'éther avec SO⁴H² faible. On précipite la solution acide par AzH³. Le précipité lavé à l'eau est dissous dans le benzène, et cette solution, additionnée de ligroïne, laisse déposer la phtaléine, la phtalidéine reste en solution. On évapore à sec, dissout dans HCl le résidu, évapore la solution à sec, reprend par l'alcool et précipite

par H^2O . Le chlorhydrate $C^{24}H^{25}Az^2O^2Cl$ cristallise en aiguilles microscopiques vert jaune. Il est peu soluble dans l'eau. Le sel double de zinc est soluble en vert dans l'eau et il teint la soie en vert (O. Fischer, *A.* 206, 103).

§ 3. — *p*.-TRIAMINÉS

Pas de dérivés connus.

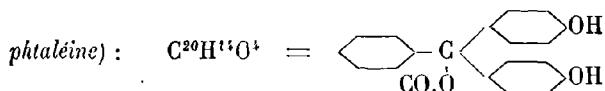
II. Dérivés *p*.-hydroxylés.

§ 1^{er}. — *p*.-MONOHYDROXYLÉS

Action du phénol sur l'ac. *o*.-benzoylbenzoïque (v. Pechmann, *B.* 43, 1613).

§ 2. — *p*.-DIHYDROXYLÉS

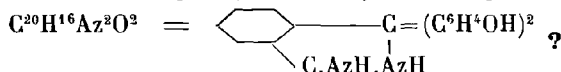
PHTALOPHÉNONE : B_2 4 HYDROXYLÉE, B_2 4 HYDROXYLÉE (*phénol-*



On chauffe, 10-12 h., à 115-120° C., 25 p. anhydride phtalique, 50 p. phénol et 20 p. SO^4H^2 . La masse chaude est versée dans l'eau bouillante et on chasse l'excès de phénol par la vapeur d'eau. On filtre ; l'ac. phtalique qui n'a pas réagi cristallise, et la masse insoluble est épuisée, à l'ébullition, par la soude étendue ; on filtre ; le fluorane reste sur le filtre, et la phtaléine est précipitée de la liqueur par un acide. On la purifie par un traitement à l'alcool bouillant, on élimine un peu de résine par addition d'eau, et le liquide, par évaporation, laisse déposer une poudre cristalline fondant à 250-253° C.

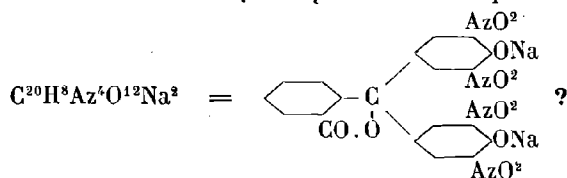
La phénolphtaléine donne un dérivé diacétylé (p. f. 143° C.). A 100° C., SO^4H^2 la dissout avec formation d'ac. sulfonique ; à 200° C., il la transforme en hydroxyanthraquinone. Avec le brome on obtient un dérivé tétrabromé, aiguilles incolores fusibles à 220-230° C., se dissolvant dans les alcalis en violet disparaissant par un excès de réactif. La tétrabromophtaléine, chauffée, 6-8 h., à 145-150° C., avec 20 p. SO^4H^2 , se scinde en bibromophénol et bibromohydroxyanthraquinone. Par $PhCl^3$, à 125° C., on a un dérivé dichloré (p. f. 155-156° C.) par remplacement des 2(OH) par 2Cl. A 160-170° C., AzH^3 fournit un dérivé incolore fusible à 265° C., soluble, sans coloration, dans les

alcalis, d'où les acides le précipitent. Baeyer lui assigne la formule :



L'acide nitrique transforme la phénolphtaléine en dérivé tétranitré (D. R. P. 52211); si on pousse l'action plus loin, il y a décomposition et formation de phénols nitrés. La phénolphtaléine sert dans les laboratoires d'indicateur acidimétrique. Sa solution alcaline, rouge en couche épaisse, violette par transparence, est décolorée par les acides. Un excès d'alcali finit par décolorer le sel de la phtaléine; la chaleur ou un acide étendu rétablit la coloration (146, 175; B. 9, 1230).

Dérivé nitré. — *Tétranitrophénolphtaléine disodique* :



Aurotine [Cl. C°]. — On traite une solution de phtaléine dans SO^4H^2 , entre -10°C . et $+10^\circ\text{C}$. par le mélange nitrosulfurique, puis on élève la température entre $20-30^\circ\text{C}$.; le produit est précipité par l'eau. On peut encore nitrer, à 30°C ., par le mélange nitrosulfurique, la phtaléine dinitrée (p. f. 196° C.); ou nitrer l'ac. sulfonique qui prend naissance dans l'action de SO^4H^2 sur la phtaléine (D. R. P. 52211).

La tétranitrophénolphtaléine fond à 244°C . Son sel disodique constitue l'aurotine, poudre jaune orangé, soluble en jaune dans l'eau et dans l'alcool, teignant sur bain acide la laine en jaune orangé, et en jaune plus vert sur mordant de chrome. Cette dernière teinture, après 5 jours d'exposition au soleil, ne s'est pas modifiée; après 10 jours elle est plus pâle et plus rouge.

Les autres phtaléines de ce groupe ne sont pas plus colorants que la phénolphtaléine. Elles n'ont aucun emploi.

§ 3. — p.-TRIHYDROXYLÉS

Pas de dérivés connus.

II° CLASSE. — PHTALÉINES DU FLUORANE

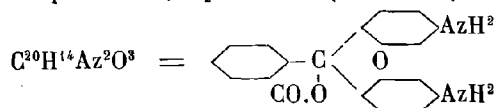
Les fluoranes, par eux-mêmes, n'ont qu'un intérêt scientifique; ils ne sont pas colorants, nous ne nous y arrêterons pas.

I. Dérivés aminés.**§ 1^{er}. — *p*-MONAMINÉS**

Pas de dérivés connus.

§ 2. — *p*-DIAMINÉS (rhodamines).

FLUORANE : B_1 4 AMINÉ, B_2 4 AMINÉ (*rhodamine*) :



On dissout peu à peu, dans 10 p. SO^4H^2 , 1 p. 400 chlorhydrate de *m*-aminophénol cristallisé, on ajoute 2 p. d'anhydride phtalique, et chauffe, 3-4 h., à 180-190° C. Le produit refroidi est dissous dans 80 p. d'eau et la liqueur, filtrée, est précipitée par NaCl. Après 12 h., le précipité est recueilli et purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations par le sel.

Pure, la couleur est en lamelles mordorées solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud avec une couleur jaune et une fluorescence verte, qui persiste en présence d'un excès d'acide et disparaît par les alcalis. Un excès de HCl précipite le chlorhydrate de la couleur à l'état cristallin. La potasse précipite la base en houppes cristallines, solubles dans le benzène, l'alcool, l'éther, l'aniline. Une addition de HCl à la solution étherée de la base précipite le chlorhydrate en paillettes devenant pourpres par transparence. Par Zn et AzH^3 il y a décoloration, le ferricyanure régénère la couleur. Avec AzO^2Na , il se forme un tétrazo qui, décomposé par l'eau, se transforme en fluorescéine. Le brome, ajouté à la solution alcoolique de la couleur, donne un liquide rouge cerise qui, par addition d'eau, laisse déposer un précipité écarlate, soluble dans les alcalis.

L'alcoylation, à 150° C., en solution alcoolique, donne, suivant la durée de la réaction, des couleurs allant du rouge orangé au rouge violacé.

Sur soie et sur laine on a des orangés à fluorescence verte; les bains ne s'épuisent pas. Sur coton mordancé au tannin la couleur se fixe mieux. Elle n'a aucun usage industriel (D. R. P. 44002).

Dérivés méthylés de la rhodamine.

Dérivé diméthylé sym. — Il se prépare avec le *m*-monométhylamino-phénol. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles violacées à reflet

violet, solubles dans l'alcool en rouge fluorescent et dans l'eau chaude en rouge brun; cette solution se prend en gelée par refroidissement (D. R. P. 48731).

Dérivé tétraméthylé. — On chauffe, 4-5 h., à 170-175° C., 10 p. *m.*-diméthyl-aminophénol et 12 p. anhydride phtalique. La masse pulvérisée est mise à digérer avec 10 p. AzH^3 à 18 % dans 160 p. d'eau, et on extrait la base colorante par le benzène. Celui-ci est agité avec HCl dilué et chaud; on décante, par refroidissement le chlorhydrate de la couleur cristallise (D. R. P. 44002).

D'autres procédés ont été brevetés dans le but de remplacer le précédent; action de $AzH(CH^3)^2$, à 200-220° C., sur le fluorane dichloré (D. R. P. 48367, 3 juillet 1888); condensation de l'ac. dihydroxybenzoylbenzoïque avec 1 mol. *m.*-diméthyl-aminophénol, chloruration et action de $AzH(CH^3)^2$ (D. R. P. 54085, 8 août 1889); action de $AzH(CH^3)^2$ sur la fluorescéine (D. R. P. 56293, 15 janv. 1890); action de AzH^3 sur la fluorescéine et méthylation du produit formé (D. R. P. 56506, 6 avril 1890). Nous en parlerons plus en détail en nous occupant de la rhodamine B.

Produits de substitution.

Dérivé dichloré. — On chauffe, 4-5 h., à 160° C., 10 p. anhydride dichlorophtalique, 12 p. 5 *m.*-diméthylamino-phénol et 6 p. $ZnCl^2$. Le produit est dissout, à chaud, dans 175 p. SO^4H^2 à 66° B.; après refroidissement, on coule dans 1000 lit. d'eau, filtre, lave et sèche le précipité. La couleur est soluble en rouge violacé dans l'eau chaude et dans l'alcool. Elle se dissout, à froid, dans les alcalis, en rouge violacé avec fluorescence rouge. Elle teint la soie en lilas avec fluorescence rouge, la laine en rouge violacé, et le coton mordancé au tannin en violet bleuâtre (D. R. P. 45263). On l'obtient encore par l'action de la diméthylamine sur le dichlorofluorane dichloré (D. R. P. 49057).

Dérivé tétrachloré. — On chauffe, 4-5 h., à 180-190° C., 3 p. *m.*-diméthylamino-phénol, 6 p. 5 anhydride tétrachlorophtalique. La masse refroidie est bleu foncé; on la pulvérise et traite par AzH^3 étendue; on ajoute un peu de sel, filtre et lave à l'eau salée. Le résidu, dissous dans l'alcool chlorhydrique, est précipité par l'eau où il est insoluble. La solution alcoolique est violette, avec fluorescence rouge cuivre; elle teint la soie en violet rouge fluorescent (D. R. P.

47451). On le prépare aussi par l'action de la diméthylamine sur le tétrachlorofluorane dichloré (D. R. P. 49057).

La base de la couleur est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et le benzène, très soluble dans l'alcool. Ces solutions incolores deviennent cramoisies par addition d'un acide.

La couleur, constituée par le chlorhydrate, est soluble dans l'eau et dans l'alcool en rouge violacé doué d'une superbe fluorescence jaune orangé. Les solutions assez concentrées sont précipitées par un excès de HCl. Le chlorhydrate se dépose en paillettes mordorées violettes par transparence. Un grand excès d'acide fait virer la couleur à l'orangé. Les solutions dans SO³H² concentré sont jaunes. Le zinc, en solution ammoniacale, décolore à froid les solutions de la couleur, le ferricyanure fait reparaitre la couleur (D. R. P. 44002).

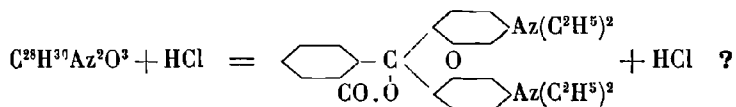
Sur laine ou sur soie on obtient des nuances allant du rose pâle au rouge jaune foncé; sur coton mordancé au tannin, les tons sont plus violacés.

Dérivé sulfonique. — On chauffe, 8 h., à 170-175° C. 26 p. de NaO³S.C⁶H³< $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ >O et 12 p. de *m*-diméthylamino-phénol (D. R. P. 61690).

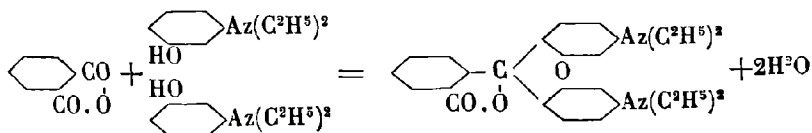
Dérivés éthylés de la rhodamine.

Dérivé diéthylé sym. — Il se prépare avec l'*m*-éthyl-amino-phénol. Le chlorhydrate se décompose dans l'eau (D. R. P. 48751).

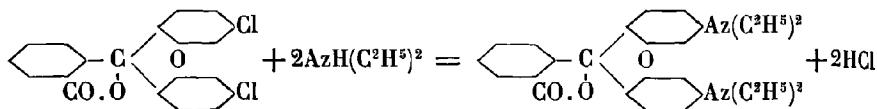
FLUORANE : B₁ 4 AMINODIÉTHYLÉ, B₂ 4 AMINODIÉTHYLÉ (*chlorhydrate*):



Rhodamine B. [B.] [By.] [M.]. — Elle se prépare de la même façon que son homologue inférieur : 1° En condensant le *m*-diéthyl-amino-phénol avec l'anhydride phtalique (D. R. P. 44002):

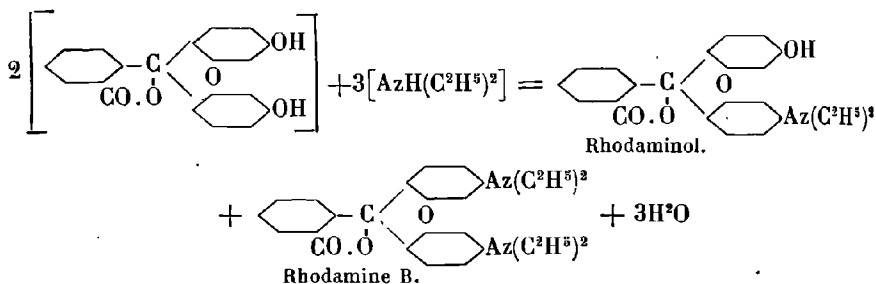


2° En faisant agir, à 200° C., $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ sur le dichlorofluorane (D. R. P. 48367) :



Le dichlorofluorane s'obtient facilement par l'action de PhCl^2 sur la fluorescéine (141). Pour le transformer en rhodamine, on en chauffe, en autoclave, 5 p., 12 h., à 200-220° C., avec 4 p. $\text{AzH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}$, 5 p. acétate de sodium et 8 p. d'alcool. Il se forme en même temps que la rhodamine une autre substance insoluble dans les acides dilués et qui, chauffée avec de l'alcool et HCl, se transforme en rhodamine. Aussi chauffe-t-on la cuite, 5 h., au réfrigérant ascendant, avec de l'alcool à 10 % HCl; ensuite on distille l'alcool, dissout le résidu dans l'eau chlorhydrique, et précipite la couleur par le sel.

3° La diéthylaniline, à 180-200° C., pendant 15 à 20 h., réagit directement sur la fluorescéine pour donner de la rhodamine; mais il se forme en même temps un produit intermédiaire amine et phénol appelé rhodaminol (Grimaux, *Bt.* 1891, 5, 2; B. F. 204773; D. R. P. 56293) :

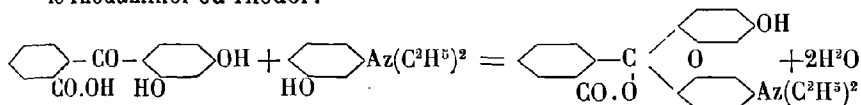


Le rendement en rhodamine atteint 25 à 30 %; on retrouve de la fluorescéine non attaquée, et un produit insoluble dans les acides dilués, mais qui, par une longue ébullition avec eux, donne de la rhodamine.

4° Dans l'action de AzH^3 sur la fluorescéine, il se produit des dérivés diaminés et aminophénoliques, et même, à haute température, avec un excès de AzH^3 , on fixe 3Az. Le produit brut de la réaction traité par un excès de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ donne un mélange de couleurs dont les unes sont solubles dans les alcalis et les autres insolubles. Dans ces dernières on trouve de la rhodamine (D. R. P. 56506).

5° En chauffant, 4 à 5 h., à 150-160° C., 25 p. d'ac. dihydroxybenzoyl-

benzoïque, 14 p. *m*.-diéthylamino-phénol, et 30 p. ZnCl², on obtient le rhodaminol ou rhodol :



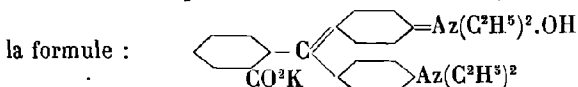
Ce rhodaminol, traité par PhCl⁵, donne un dérivé chloré fusible à 149-150° C. qui, par AzH(C²H⁵)², se transforme en rhodamine (D. R. P. 54085, 54684).

De tous ces procédés le premier est le plus industriel, le second paraît aussi employé ; quant aux autres, nous ne croyons pas qu'ils soient utilisés.

La rhodamine B a des propriétés très voisines de celle du dérivé tétraméthylé ; toutefois la base est soluble dans l'eau et se dissout assez bien dans le benzène et dans l'éther. En teinture, ses sels fournissent des nuances plus bleuâtres.

Traitée, à l'ébullition, par une dissolution faible de potasse, elle donne un sel de K cristallisé, moins soluble à chaud qu'à froid, et qui, chauffé à 120° C., avec une solution alcoolique de C²H⁵Br, donne un dérivé plus alcoylé que la rhodamine elle-même et que l'on a appelé *anisoline* (Monnet, *Bt.* 7, 1892, 523).

Monnet admettait que dans cette réaction il y avait hydratation du groupe -O- et fixation de 2C²H⁵, mais Bernthsen n'ayant pu méthyler la *pyronine G* (p. 874), en a conclu que l'action de KOH sur la rhodamine avait pour effet d'ouvrir la liaison lactonique et il attribue au sel de potassium de la rhodamine, dont l'anisoline dérive,

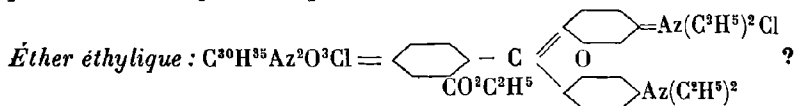


Nous avons déjà dit que cette façon de voir, combattue par Haller (p. 1152), semblait confirmée par les expériences de Friedlander sur la phénolphthaléine et le travail de Nietzki sur les éthers de la fluorescéine et de l'éosine.

La rhodamine, sous l'influence des acides, perd des groupes alcoylés et donne de nouvelles couleurs plus jaunes (D. R. P. 63325). Par la beauté de sa nuance et sa solidité relative à la lumière, la rhodamine B a acquis une très grande importance industrielle.

Éthers carboxyliques. — On désigne ces éthers sous le nom général d'*anisolines*. Ils auraient pu être rangés avec les rosa-

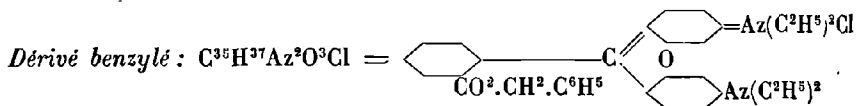
mines, mais, vu l'incertitude de leurs formules, il nous a semblé préférable de ne pas les séparer des rhodamines, dont elles dérivent.



Anisoline [*Mo.*] [*B.*]. — On dissout, à l'ébullition, 100 p. *rhodamine B* dans 500 p. d'eau et on verse dans une autre solution bouillante de 50 p. KOH dissoute dans 200 p. d'eau. Le sel de la rhodamine, moins soluble à chaud qu'à froid, se précipite, on le recueille par filtration. Il renferme $2H^2O$ qu'il perd à $100^\circ C.$ On dissout 10 p. de ce sel, séché à $100^\circ C.$, dans 30 p. d'alcool; on fait arriver, en refroidissant, 5 p. C^2H^5Cl ou la quantité équivalente de C^2H^5Br ou C^2H^5I , chauffe, 4 h., à $120^\circ C.$, et reprend le produit de la réaction par 300 p. d'eau bouillante et 5 p. HCl.

On chasse l'alcool par la vapeur d'eau, filtre et précipite par NaCl. Le sel de l'anisoline, après lavage, dessiccation et pulvérisation, est une poudre verdâtre très soluble dans l'eau. L'iodhydrate est presque insoluble à froid et peu soluble à chaud, le bromhydrate tient le milieu entre les deux sels précédents (Monnet, *Bl.* 1892, 7, 523; B. F. 216407; D. R. P. 66238).

L'anisoline teint toutes les fibres textiles mordancées ou non en nuances un peu plus violettes que celle de la rhodamine.



On opère comme pour l'anisoline ordinaire en remplaçant C^2H^5Cl par $C^6H^5.CH^2Cl$ et chauffant, à $100-140^\circ C.$, en solution alcoolique. Quand le chlorure de benzyle a disparu, on filtre chaud et précipite par NaCl. Par refroidissement, on sépare la couleur (*Bl.* 1892, 7, 523; B. F. 216407).

Ac. sulfonique. — La base de la couleur précédente est traitée, à froid, par 2 p. SO^4H^2 , puis on verse, peu à peu, 4 p. SO^4H^2 à 20 % SO^3 , et on chauffe lentement, vers $50^\circ C.$, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange se dissolve dans une solution de NaOH étendue. On laisse refroidir, verse sur de la glace, sature par la chaux, filtre, évapore, décompose par CO^3Na^2 , filtre et évapore à sec. Le sel de soude est une poudre rose clair teignant en rouge violet (Monnet, *loc. cit.*).

Produits de substitution.

Dérivé dichloré. — Anhydride dichlorophtalique et *m.*-diéthylaminophénol (D. R. P. 45263) ou diéthylamine sur dichlorofluorane dichloré (D. R. P. 49057). Mêmes propriétés que l'homologue inférieur.

Dérivé tétrachloré. — Anhydride tétrachlorophtalique et *m.*-diéthylaminophénol (D. R. P. 47451 et 49057).

Dérivés phénylés de la rhodamine.

Dérivé diphenylé symétrique. — On chauffe, 4 à 5 h., à 160-170° C., 15 p. *m.*-hydroxydiphénylamine (aniline sur résorcine, B. 16, 2786), 10 p. anhydride phtalique, 10 p. ZnCl². La masse, mise à digérer à chaud avec AzH³, laisse la base que l'on recueille et sèche.

Elle est insoluble dans l'eau chaude ou froide, peu soluble dans l'éther, le benzène, soluble dans l'alcool chaud. Par addition de HCl, cette dernière solution devient violet intense. La solution sulfurique est rouge grenat (D. R. P. 45263). On peut aussi chauffer le dichlorofluorane avec de l'aniline (D. R. P. 49057).

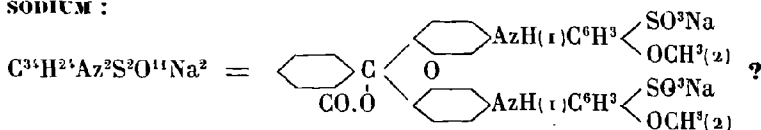
Produits de substitution.

Dérivé dichloré. — On chauffe, 5 h., à 170-200° C., 7 p. *m.*-hydroxydiphénylamine, 5 p. ac. dichlorophtalique et 8 p. ZnCl². Le produit pulvérisé est épuisé par HCl dilué, la soude faible et l'eau, enfin on le purifie par dissolution dans l'alcool. C'est une poudre bleu indigo, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, soluble dans l'alcool en bleu et teignant la soie en bleu très fluorescent (D. R. P. 47451 et 49057).

Dérivé tétrachloré. — On chauffe, 5 h., à 210° C., 6 p. ac. tétrachlorophtalique, 7 p. *m.*-hydroxydiphénylamine et 8 p. ZnCl². La couleur est une poudre noir vert, peu soluble dans l'alcool chaud en bleu gris, teignant la soie en gris très fluorescent (D. R. P. 47451 et 49057).

Dérivé sulfonique. — On traite, à 20-30° C., 1 p. rhodamine diphenylée par 3-4 p. SO³H² à 20-30 p. SO³. Quand une tâte se dissout dans l'eau alcaline, on verse dans l'eau, sature par CaO, filtre et transforme en sel de soude. Ce dernier est soluble en violet dans l'eau, il teint la soie en violet fluorescent plus rouge que la couleur non sulfonée (D. R. P. 46807).

FLUORANE : B_1 4 ET B_2 4 AMINOPHÉNXYLMÉTHOXY-SULFONATE DE SODIUM :



Violamine [M.]. — On chauffe, à 220-230° C., 6 p. o. ou *p.*-anisidine, 7 p. de fluorane dichloré et 4 p. $ZnCl^2$. Au bout d'une heure la cuite est dure, on la pulvérise, et on épuise par HCl étendu et bouillant qui enlève l'excès de base n'ayant pas réagi et laisse comme résidu la couleur qui est insoluble dans l'eau et soluble en violet bleu dans l'alcool.

Pour l'employer on la sulfone. Les sels de la violamine sulfonique dérivée de l'*o.*-anisidine sont plus solubles que ceux de la couleur sulfonique dérivée de la *p.*-anisidine (D. R. P. 53300).

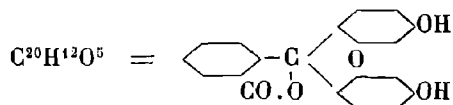
En remplaçant les anisidines par d'autres amines aromatiques simples ou substitués et sulfonant les couleurs obtenues on a une série de *violamines* qui teignent la soie et la laine depuis le rouge plus ou moins violet jusqu'au bleu pur. Tels sont le **rouge acide solide** [M.], le **violet acide solide A2R** [M.], le **bleu acide solide R** ou **violamine 3 B**, la **violamine R**, etc. [M.] (P. A. F. 7092, 8009; D. R. P. 49057, 75500, 79856, 80153, 80777, 81058).

II. Dérivés *p.*-hydroxylés.

§ 1^{er}. — *p.*-MONOHYDROXYLÉS. — Pas de dérivés connus.

§ 2. — *p.*-DIHYDROXYLÉS

FLUORANE : B_1 4 HYDROXYLÉ, B_2 4 HYDROXYLÉ (*Fluorescéine*) :



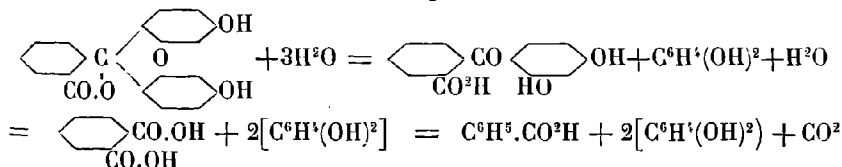
Uranine. — Elle a été découverte en 1871 par Baeyer (174, 175) et étudiée par E. Fischer (B. 7, 1211; 141, 150).

Elle se prépare en chauffant, à 195-200° C., 1 mol. d'anhydride phtalique et 2 mol. résorcine, jusqu'à ce que le tout soit solide et qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. La masse, broyée avec de l'eau, est épuisée à 100° C., pour enlever l'excès de résorcine et

d'anhydride phtalique. Le résidu, filtré et séché, est dissout dans l'alcool méthylique; par évaporation, la fluorescéine se dépose sous la forme de prismes jaune pâle. Pour avoir le corps pur, on passe par le dérivé diacétylé qui cristallise facilement, on le saponifie par une solution alcoolique de potasse, et la fluorescéine, précipitée par un acide, filtrée et lavée, est mise à cristalliser dans l'alcool.

La fluorescéine est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude et l'eau acidulée, soluble dans les alcools méthylique, éthylique, l'acétone. Les alcalis la dissolvent avec une couleur rouge foncé. Ces solutions diluées présentent une magnifique fluorescence verte caractéristique qui est encore visible dans une solution à $\frac{1}{35\ 000\ 000}$. A 290° C., elle se décompose sans fondre. Les oxydants faibles (ferricyanure, AzO³H étendu) ne l'attaquent pas à chaud. Les réducteurs, en solution alcaline, la transforment en *fluorescine*. En solution alcaline, elle est rapidement changée par Cl en un précipité jaune, soluble dans les alcalis en jaune rouge sans fluorescence. Le brome donne des dérivés mono, di ou tétrabromés; ce dernier constitue l'*éosine*. A 250° C., HI est sans action sur elle; il en est de même de PhOCl³ bouillant, mais, à 100° C., PhCl⁵ remplace les 2OH par 2Cl. Le dichlorofluorane formé est un corps excessivement stable; à 200° C., il échange son chlore contre des résidus d'amine grasse ou aromatique pour donner des rhodamines et des violamines. Avec l'ac. nitrique fumant, on obtient des dérivés di ou tétranitrés, qui, par réduction, donnent des corps se dissolvant en violet dans les alcalis et teignant la soie en violet sale.

La potasse fondante, selon la température, scinde la fluorescéine en monorésorcinephtaléine ou ac. phtalique et résorcine, et, par une action plus profonde, en ac. benzoïque, résorcine et CO² :



La fluorescéine est un acide faible qui donne des sels mal caractérisés et incristallisables. Ses dérivés diacétylé et dibenzoylé sont insolubles dans les alcalis.

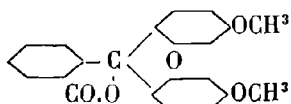
Elle se combine aux acides pour donner des combinaisons cristal-

lisables qui sont colorées. Elle est plus soluble dans les acides dilués que dans l'eau.

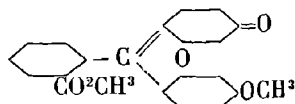
La fluorescéine teint la laine et la soie en un jaune orangé qui, après deux semaines d'exposition au soleil, est très altéré.

Éthers méthyliques. — Fischer & Hepp (340) ont préparé un éther diméthylque coloré (p. f. 208° C.) par l'action de CH_3I sur la fluorescéine potassique; il ne se forme pas l'isomère incolore fusible à 198° C. que les mêmes auteurs (334) ont obtenu par saponification de l'éther diméthylque de la fluorescéine anilide.

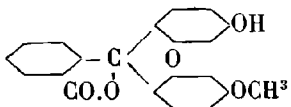
Par ébullition avec la soude étendue, l'éther diméthylque, fusible à 208° C., donne un mono-éther incolore fondant à 262° C. et se dissolvant en jaune foncé dans les alcalis. La formule quinonique permet d'expliquer ces différentes réactions :



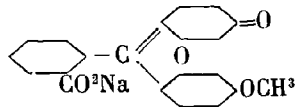
Diéther incolore (p. f. 198° C.).



Diéther coloré (p. f. 208° C.).



Mono-éther incolore (p. f. 262° C.).



Mono-éther en solution alcaline.

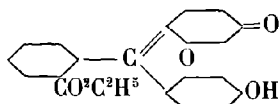
Le sel alcalin de la méthylfluorescéine. Il teint les fibres animales en jaune un peu plus orangé que la fluorescéine.

Éthers éthyliques. — Leur étude, intéressante au point de vue de la constitution des phtaléines, a été reprise par Nietzki & Schroter (337). Baeyer (141) avait obtenu deux éthers; l'un, par l'action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ sur la fluorescéine potassique, est en aiguilles pâles fusibles à 115-116° C., insolubles dans les alcalis : Baeyer le regardait comme un mono-éther; l'autre, par l'action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ sur la fluorescéine argentique, était un diéther en lamelles jaunâtres insolubles dans les alcalis.

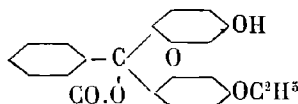
Nietzki et Schroter ont préparé deux mono-éthers qui ne correspondent ni l'un ni l'autre à celui de Baeyer. Le premier vient de l'oxydation, par le ferricyanure, de l'éther éthylique de la fluorescéine décrit par Herzig (*M.* 13, 422); ce serait donc un éther carboxylique.

Il fond à 247° C., est soluble dans les alcalis, et donne un dérivé

tétabromé qui constitue l'*érythrine*, ou *éosine à l'alcool*. Traité par l'éthylate de sodium et C^2H^5Br , il se transforme en deux éthers diéthyliques, l'un coloré, l'autre incolore. Le diéther coloré, saponifié par soude alcoolique, donne un mono-éther en cristaux presque incolores fusibles à $251^{\circ} C.$ et fournissant, par Br , un dérivé incolore n'ayant aucune analogie avec les éosines. Ces deux mono-éthers répondraient aux deux formules suivantes :

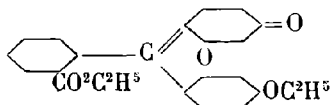


Éther coloré (p. f. $247^{\circ} C.$).
Soluble alcalis.

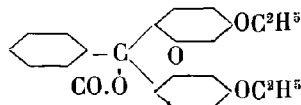


Éther incolore (p. f. $251^{\circ} C.$).

On les trouve aussi dans l'action de C^2H^5Br sur la fluorescéine potassique; en même temps qu'il se forme deux éthers diéthyliques; l'un coloré correspondrait au mono-éther de Baeyer, l'autre incolore serait identique au diéther de Baeyer.



Diéther coloré (p. f. $159^{\circ} C.$).
Insoluble alcalis.

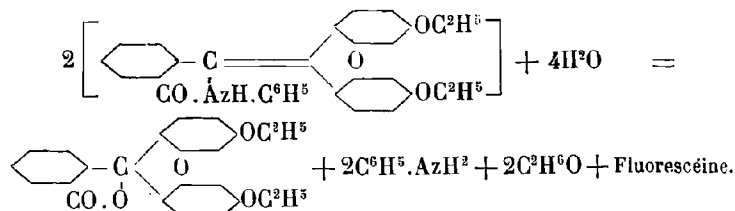


Diéther incolore (p. f. $185^{\circ} C.$).
Insoluble alcalis.

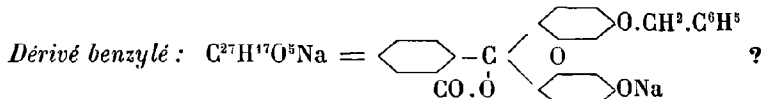
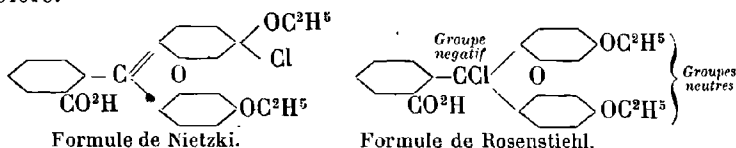
L'éther de la fluorescéine (Herzig) traité par 2 molécules d'éthylate de sodium et un excès de C^2H^5Br forme une *triéthylfluorescéine* $C^6H^3O^3$ (p. f. $110^{\circ} C.$) qui, saponifiée par la potasse alcoolique, fournit un éther diéthylique de la fluorescéine identique à celui obtenu par réduction de la diéthylfluorescéine incolore. Ce dernier produit de réduction, traité par l'alcool et HCl , donne la triéthylfluorescéine fusible à $110^{\circ} C.$

L'anilide de la fluorescéine (328, 334) (4 p. d'aniline, 2 p. de son chlorhydrate, 1. p. fluorescéine, à l'ébullition) est incolore et donne des diéthers alcooliques incolores. La fluorescéine anilide diméthylée fond à $207-208^{\circ} C.$, et la diéthylée à $162-164^{\circ} C.$ Chauffées, à $150-160^{\circ} C.$, avec HCl concentré et $C^2H^5O^3$ cristallisable, elles perdent de l'aniline et laissent les éthers incolores de la fluorescéine; en particulier, la diéthylfluorescéine anilide donne l'éther diéthylique incolore fusible à $181-182^{\circ} C.$ (Fischer & Hepp) ou à $185^{\circ} C.$ (Nietzki & Schroter). Comme dans cette saponification il se forme toujours de la fluo-

rescécine, Fischer & Hepp l'expriment par l'équation suivante :



Nous avons dit que la fluorescécine se combine aux acides concentrés pour donner des corps colorés instables. Ses éthers se comportent de même ; c'est ainsi que la diéthylfluorescécine incolore forme avec HCl une combinaison fortement colorée en jaune et fluorescente. Nietzki (3.37), conformément à sa théorie du groupement quinoïque dans les couleurs, représente ce corps par une formule de ce genre ; il est plus simple, selon nous, de le représenter par la formule de Rosenstiehl qui a en outre le mérite d'expliquer pourquoi il est coloré.



Chrysoline [Mo.]. — On chauffe ensemble, à 130-140° C. : SO^4H^2 460 gr., ac. phtalique 1 k. Puis on ajoute 1 k. de résorcine, 460 gr. SO^4H^2 , 1 k. chlorure de benzyle, et chauffe au bain-marie ; quand il ne se dégage plus HCl, on monte à 135-145° C. et y reste 12 h. Le produit refroidi est broyé et mis à bouillir avec de la soude étendue. Après filtration, la couleur est précipitée par HCl, on la lave, dissout dans CO^3Na^2 théorique, puis évapore à sec. (Reverdin, M. S. 1877, 860). Willm, Bouchardat et Girard (B. F. 113695) font agir la benzylrésorcine sur l'anhydride phtalique.

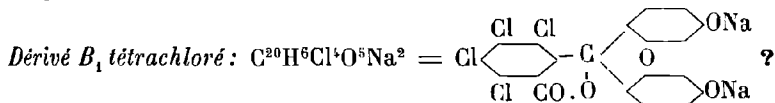
La chrysoline est une poudre rouge brun soluble en jaune avec fluorescence verte, dans l'eau et les alcalis ; les acides la précipitent de ces solutions en flocons jaunes. Ses dérivés bromés, iodés et nitrés sont de belles matières colorantes.

Elle teint les fibres textiles, et est employée pour la teinture des cuirs.

Produits de substitution.

Dérivés chlorés. — *Dérivé B₁ dichloré.* — On chauffe, à 200° C., 1 mol. chlorure de dichlorophthalyle et 2 mol. résorcine. On reprend par AzH³, précipite par HCl et fait cristalliser dans l'alcool méthylique. La couleur se dissout dans les alcalis en nuance plus rouge que celle de la fluorescéine (Le Royer, *A.* 238, 350).

Dérivé thioné. — Cette matière colorante, découverte par Monnet (*Bt.* 1890, 3, 676, D. R. P. 52139), s'obtient en chauffant, 24 h., à 140°C., 10 p. dichlorofluorescéine (ac. dichlorophthalique et résorcine), 10 p. d'eau et 40 p. de sulfure de sodium cristallisé. La thiodichlorofluorescéine obtenue possède les mêmes propriétés que la dichlorofluorescéine, mais en teinture elle fournit des nuances beaucoup plus rouges.

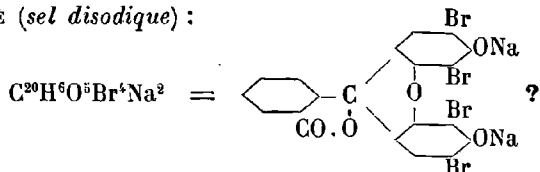


On chauffe, à 200° C., 13 p. anhydride tétrachlorophthalique, 10 p. résorcine. Le produit, lavé à l'eau bouillante, est dissout dans AzH³ et précipité par un acide. Par dissolution dans les alcalis il fixe H²O; ces solutions alcalines ont une teinte rouge. Il donne un dérivé diacétylé en cristaux jaunes, et un dérivé dichloré (par PhCl³) fusible à 259° C. (Graebe, *A.* 238, 318).

Sous le nom d'*auréosine*, Girard, Willm et Bouchardat ont breveté (D. R. P. 2618) une couleur probablement isomère de la précédente, renfermant le chlore en B₁ et B₂, et obtenue en dissolvant 1 k. fluorescéine dans 10 lit. d'eau alcaline et ajoutant une solution d'hypochlorite de sodium renfermant 1 k. 7 Cl actif. On décompose par HCl, lave le produit et redissout dans un alcali. La couleur teint la laine et la soie en nuance crevette.

Dérivés bromés. — *Dérivé bibromé.* — Action de 2 Br sur la fluorescéine. Aiguilles brunes à reflet vert, fondant à 260-270° C., et se dissolvant dans les alcalis en jaune rouge avec une légère fluorescence vert jaune. L'**orangé d'éosine [I.]** et l'**éosine 3 G. [C.]** sont un mélange de fluorescéine di et tétrabromée.

FLUORANE : B_1 4 HYDROXYLÉ, 3,5 DIBROMÉ, B_2 4 HYDROXYLÉ, 3,5 DIBROMÉ (*sel disodique*) :

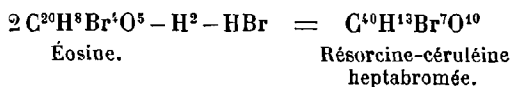


Éosine [*P.*], éosine jaunâtre [*A.*], éosine, éosine A [*B.*], éosine GGF [*C.*], éosine soluble à l'eau [*Mo.*], éosine A extra [*D. H.*], éosine 3 J, 4 J extra [*L.*], éosine B, etc. — On traite la fluorescéine en présence d'un oxydant par 4 Br, on isole l'éosine sous forme de sel de K. que l'on décompose ensuite par un acide. L'éosine cristallise dans l'alcool en retenant 1 mol. de ce corps qu'elle perd à 100° C. Elle est alors en cristaux mats de couleur claire solubles dans l'alcool en jaune rouge sans fluorescence; la moindre dose d'alcali communique à cette solution une fluorescence jaune verdâtre.

L'éosine est un acide bibasique donnant, avec les alcalis, des sels bien cristallisés et solubles; avec les métaux alcalino-terreux, des sels peu solubles, et avec les métaux lourds des précipités ou laques presque insolubles. Les ac. minéraux décomposent ces sels, mais l'ac. acétique les attaque incomplètement.

Chauffée seule elle dégage HBr; distillée avec Zn en poudre elle donne du benzène. Les réducteurs la transforment en fluorescéine tétrabromée incolore, très facilement oxydable. Traitée longtemps par une solution de KOH, elle se scinde en résorcine bibromée (p. f. 92-93° C.) et monorésorcinephtaléine bibromée fondant à 218-220° C. (141, 180). L'action de PhCl^5 , à 100° C., la change en dichlorure, aiguilles incolores.

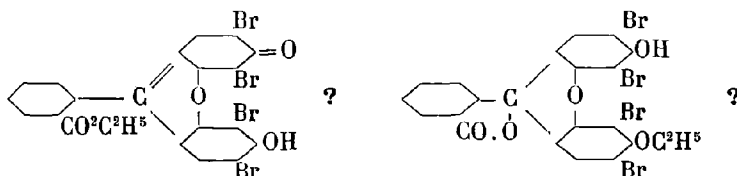
L'éosine se dissout en rouge jaune dans SO^3H^2 . A 150° C., elle n'est pas attaquée; à l'ébullition de l'acide (5 m^{es}. et 20 p. SO^3H^2) la couleur passe au cerise sombre et par dilution il se forme un précipité violet qui se dissout en bleu dans l'eau. Cristallisé dans l'acétone, ce corps est en aiguilles bleu d'acier répondant à la formule $\text{C}^{40}\text{H}^{13}\text{Br}^7\text{O}^{10}$, se dissolvant en violet dans les divers solvants neutres et en bleu vert dans les alcalis. Baeyer représente sa formation par l'équation suivante :



Sels. — Le sel de potassium $C^{20}H^6Br^4O^5K^2 + 6H^2O$ est en grandes lamelles rouges par transparence, bleues et jaune vert par réflexion, solubles dans l'eau, l'alcool. La solution aqueuse concentrée est jaune rouge foncé sans fluorescence; diluée, elle devient jaune rouge avec une forte fluorescence verte.

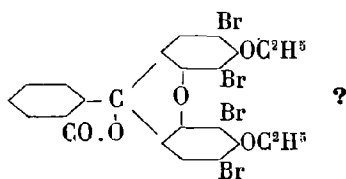
Le sel de calcium $C^{20}H^6Br^4O^5Ca + \frac{1}{2}H^2O$ est en aiguilles jaune rouge, celui de baryum $C^{20}H^6Br^4O^5Ba + 2H^2O$ est en tables rhombiques jaune rouge. L'éosine donne des laques rouges avec Ag et Pb, rouge brun avec Cu, jaune rouge avec Zn, Sn, Co, Fe, Mn, Bi; les laques de zinc et d'alumine, préparées à l'huile, sont employées pour la coloration des jouets et du caoutchouc.

Éther éthylique. — Baeyer en éthylant le sel d'argent de l'éosine a eu deux mono-éthers isomériques, l'un rouge, l'autre incolore, et un diéther. Nietzki & Schroter (337) ont essayé, par saponification, de transformer le diéther en mono-éther incolore. Bien que leur résultat soit incertain, il semble que l'on puisse représenter les trois éthers de Baeyer de la façon suivante :



Monoéther coloré (*érythrine*), soluble alcalis.

Éther incolore, soluble alcalis.



Diéther insoluble alcalis.

Parmi ces éthers, l'éther méthylique coloré a été employé industriellement sous les noms de : **Méthylérythrine**, **éosine à l'alcool** [B.], **primerose à l'alcool** [D. H.], **méthyléosine** [Mo.] [I.]. — On l'obtient soit en méthylant l'éosine par l'iodure de méthyle ou l'ac. sulfométhylque, soit en bromant la méthylfluorescéine. La couleur est en fines aiguilles ou petits cristaux rouges à reflets verts, très

peu solubles dans l'alcool, plus dans le chloroforme, et ressemblant beaucoup à l'éthyléosine; ses teintures sont plus violettes que celles de l'éosine.

L'éther éthylique a reçu les noms de :

Érythrine, éosine S [*B.*], **éosine B, rose J B à l'alcool** [*I.*], **éosine à l'alcool, primerose**, etc. — Baeyer (141) chauffe, 5 h., en vase clos, à 150° C., le sel de K. de l'éosine avec 15 fois son poids d'alcool et 2 mol. éthylsulfate de K. On élimine, par l'eau, l'éosine non attaquée; l'érythrine (60 % du poids de l'éosinate), déplacée de son sel de K par l'ac. acétique, cristallise en grandes aiguilles rouges à reflet métallique. Par l'action de C²H⁵Br sur la fluorescéine il se forme aussi de l'érythrine, mais accompagnée d'un isomère incolore et d'un diéther. L'érythrine est peu soluble en jaune rouge dans l'alcool, dans les alcalis caustiques ou carbonatés, plus soluble à chaud dans l'ac. acétique cristallisable. Son sel de potasse, peu soluble dans l'eau ou dans l'alcool, se dissout facilement dans l'alcool dilué. La solution concentrée est rouge jaune, devenant, par dilution, jaune rouge, puis rose avec une forte fluorescence bleue. Sur laine et sur soie elle donne des tons plus violets que ceux de l'éosine et un peu plus solides.

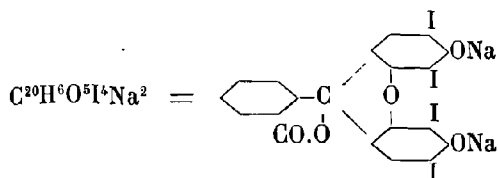
On a préparé des éosines plus bromées, en bromurant la phtaléine obtenue avec l'anhydride phtalique tétrabromé. Elles diffèrent peu de l'éosine ordinaire, en teinture leurs nuances sont un peu plus violettes (*B.* 17, 2485).

Dérivés iodés. — *Dérivé diodé* : C²⁰H⁸O⁵I²Na².

Érythrosine G [*B.*], **dianthine G, éosine à l'iode G, jaune d'Orient**. — Il a été préparé par Noeltling, en 1875, en traitant la fluorescéine dans l'alcool par I², ou faisant agir un acide sur un mélange alcalin d'iode et de fluorescéine. Le sel de potasse de la couleur est soluble dans l'eau en rouge cerise, sans fluorescence; un excès d'alcali ne modifie pas la nuance.

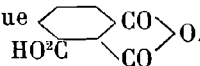
La **pyrosine J** [*Mo.*] est un mélange de diiodo et de tétraiodo-fluorescéine.

FLUORANE B₁ 3.5 DIODO 4 HYDROXYLÉ, B₂ 3.5 DIODO 4 HYDROXYLÉ (sel disodique) :



Érythrosine [*P.*] [*M.*] [*B.*], **érythrosine B** [*A.*], **éosine J** [*B.*], **pyrosine B** [*Mo.*], **primerose soluble** [*D. H.*], **rose B à l'eau** [*I.*], **érythrosine D** [*C.*], **éosine à l'iode B**, **éosine bleuâtre**, **dianthine B**.

Elle s'obtient par l'action de l'iode sur une solution aqueuse ou alcoolique de fluorescéine. Le sel de potasse est un corps bien soluble dans l'eau en rouge sans fluorescence, et dans l'alcool avec une légère fluorescence orangée. L'érythrosine teint la laine et la soie en nuances plus violettes que celles de l'éosine.

Dérivé carboxylique. — On chauffe, à 100° C., avec la résorcine, l'anhydride de l'ac. hémimellique . Le corps formé

est fluorescent et fournit des dérivés di et tétrabromés analogues, par leurs propriétés chimiques, physiques et tinctoriales, à ceux de la fluorescéine (Schreder, *B.* 44, 1340).

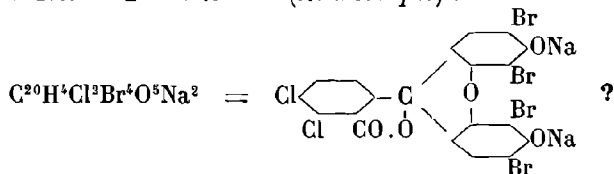
Dérivés nitrés. — *Dérivé dinitré.* — On dissout 5 p. fluorescéine dans 100 p. SO³H², on refroidit à 0° C. et ajoute 10 p. AzO³H fumant et froid; puis on verse dans l'eau. Le précipité qui se forme est la dinitrofluorescéine impure, il est très difficile de la purifier. Elle se dissout en brun dans les alcalis (141).

Dérivé tétranitré. — Il se forme par l'action de AzO³H fumant sur la fluorescéine. Le dérivé cristallise dans l'ac. acétique glacial en prismes jaunâtres solubles, dans l'eau chaude, en jaune devenant violet rouge par addition d'une goutte de AzO³H. Les solutions alcalines sont rouge jaune sans fluorescence. Par Sn et HCl on obtient un produit de réduction soluble dans les alcalis en bleu violet (Fischer, *Thèse inaugurale*, et 141).

La tétranitrofluorescéine teint la laine en rouge jaune intense.

Dérivés chlorobromés. — On les a obtenus en bromant la fluorescéine di ou tétrachlorée venant de l'ac. phtalique di ou tétrachloré. Leur préparation industrielle a été indiquée par Noeltig et brevetée par Castelholz, en Angleterre, en 1879 (E. P. 447).

FLUORANE : B_3 3.4 DICHLORÉ, B_1 3.5 DIBROMÉ 4 HYDROXYLÉ, B_2 3.5 DIBROMÉ 4 HYDROXYLÉ (*sel disodique*) :

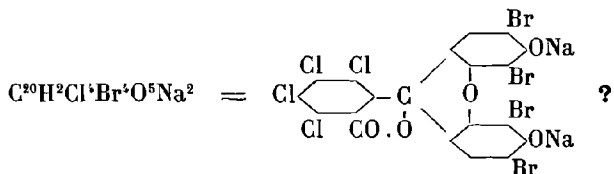


Phloxine P. [B_1], **phloxine**. — On brome la fluorescéine dichlorée (Noelting, Castelhaz, E. P. 447, 1879; Le Royer, A. 238, 350). Le sel potassique est en lamelles foncées solubles dans l'eau en rouge cerise, avec fluorescence vert jaune; les alcalis violacent la teinte et les acides précipitent la couleur qui teint la laine en rouge plus violacé que l'éosine. L'éther méthylique de la phloxine, préparé par Monnet, constitue la **cyanosine** qui est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en rouge carmin avec une fluorescence orangée, que les alcalis ne détruisent pas.

Thiophloxine [$Mo.$] (*Thiodichlorofluorescéine tétrabromée*). — On chauffe, 5 h., au bain-marie, 20 p. thiodichlorofluorescéine, 150 p. alcool, 20 p. brome et 6 p. $KClO^3$ dissout dans un peu d'eau. Le produit de la réaction est filtré et saturé par 5 p. CO^2Na^2 . La thiophloxine teint la soie, la laine et le coton en bleu rouge (Monnet, D. R. P. 52139).

Thiocyanosine [$Mo.$] (*Éther méthylique de la thiophloxine*). — On chauffe, 5 h., 10 p. thiophloxine, 30 p. alcool, et 4 p. CH^3Cl . La couleur est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool (D. R. P. 52139).

FLUORANE : B_1 3.5 DIBROMO 4 HYDROXYLÉ, B_2 3.5 DIBROMO 4 HYDROXYLÉ, B_3 3.4.5.6 TÉTRACHLORÉ (*sel disodique*) :



Phloxine [$M.$], **phloxine TA** [$Mo.$], **érythrosine B** [$I.$]. — On prépare cette couleur en bromant la tétrachlorofluorescéine. Son sel sodique est soluble dans l'eau en rouge bleuâtre et teint la laine en rouge disparaissant après deux semaines d'exposition au soleil.

Dérivés chloronitrés. — La **rubéosine** de Willm, Bouchardat et Girard, obtenue en traitant par l'ac. nitrique étendu bouillant l'*auréosine* (hypochlorite sur fluorescéine), est probablement un dérivé de ce genre renfermant Cl et AzO² dans les noyaux résorciniques. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis avec une fluorescence verte et teint la laine en rouge (D. R. P. 2618).

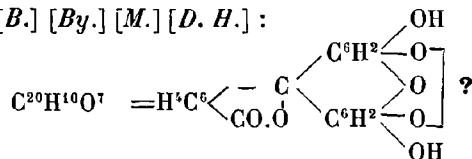
Dérivés bromonitrés. — *Dérivé dibromodinitré* : C²⁰H⁶Az²O³Br²Na². — **Éosine BN** [B.], **méthyléosine** [A.], **safrosine** [I.], **écarlate J** [Mo.], **écarlate d'éosine** [C.], **éosine B** [L.], **éosine B W**. — Elle se forme : 1° en nitrant à froid la fluorescéine bibromée ; 2° en bromant la fluorescéine binitrée ; 3° en bromant à chaud la tétranitrofluorescéine. Le corps est en aiguilles jaunes devenant violettes à 210° C. et fondant à 250° C., se dissolvant en rouge jaune dans les alcalis et en rouge non fluorescent dans l'alcool. Il ne s'alcoyle pas par les procédés qui donnent les éthers de l'éosine (141). Sur laine il donne un rouge qui, après 18 jours à la lumière, est très affaibli.

La **lutécienne** [P.] est un mélange du corps précédent et de dérivés nitrés de la fluorescéine.

Dirésorcinephtaléine. — En chauffant, à 120° C., avec SO⁴H², l'anhydride phtalique et la dirésorcine (fusion de la résorcine avec la soude caustique), on a une phtaléine C³⁰H¹²O⁶ résultant de la condensation des deux corps molécule à molécule. Cette phtaléine est incolore, soluble dans l'eau et se colore en bleu dans AzH³. Avec le brome elle donne des cristaux jaunes, solubles en bleu dans les alcalis et ayant pour formule C²⁰H⁸O⁶Br⁴.

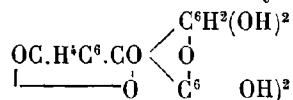
Si l'on fait agir 2 mol. de dirésorcine, on a une phtaléine insoluble, que l'on obtient aussi en chauffant la phtaléine précédente avec SO⁴H² et de la dirésorcine. La phtaléine insoluble se dissout en bleu dans la potasse, par dilution la coloration disparaît pour reparaitre à l'ébullition et disparaître à froid (Benedikt & Julius, M. 5, 177).

Galléine [B.] [By.] [M.] [D. H.] :

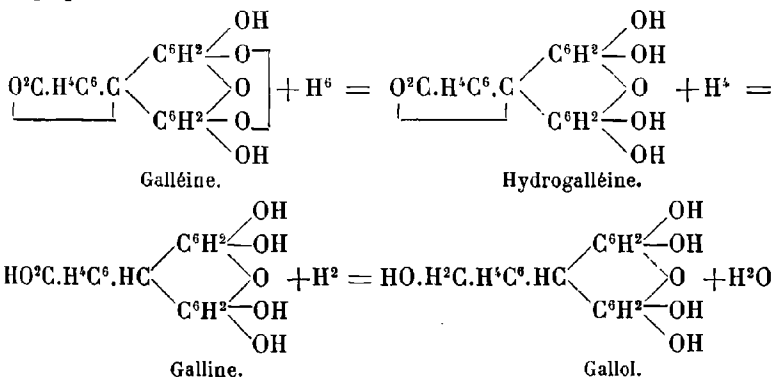


Elle a été découverte par Baeyer, en 1871, en chauffant l'anhydride phtalique et le pyrogallol; il lui avait attribué la formule

$C^{20}H^{12}O^9$ et la considérait comme un anhydride de la formule :

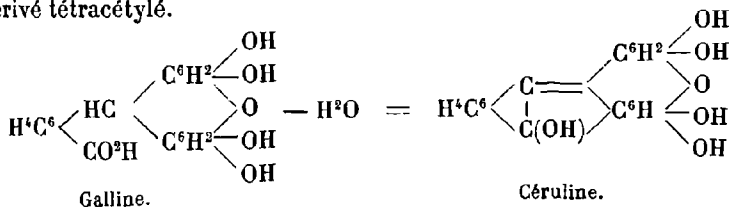


s'appuyant sur l'existence de dérivés tétracétylé et tétrabenzoylé (175). Mais Buchka (149) en étudiant l'action des réducteurs sur la galléine a été amené à lui donner la formule $C^{20}H^{10}O^7$. En effet, réduite à froid, la galléine fixe H^2 et fournit un corps que SO^4H^2 n'altère pas et qui donne un dérivé tétracétylé. Par une réduction plus énergique il y a nouvelle fixation de H^2 et formation d'un produit fortement acide qui est transformé, déjà à froid, en phtalidine correspondant qui est la céruline. Buchka explique ces réactions en admettant la formation d'un lien quinonique entre les deux groupes pyrogalliques, de telle sorte que les formules de la galléine et des corps précédents seraient

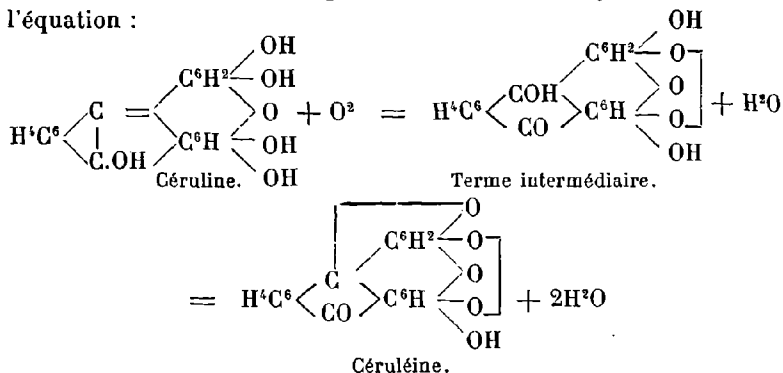


La formation d'une galléine tétracétylée s'expliquerait de la même façon que celle de la diacétylhydroquinone avec la quinone et l'anhydride acétique (Sarauw, *B.* 12, 686), par la scission du groupe quinonique.

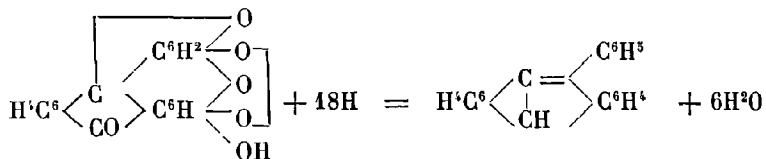
L'action de SO^4H^2 sur la galléine se passe de la même façon que pour la phénolphtaléine; le produit formé, la céruline donne un dérivé tétracétylé.



Quant à la transformation de la céruline en céruléine par oxydation, elle s'effectuerait, d'après Buchka, avec anhydrisation, selon l'équation :



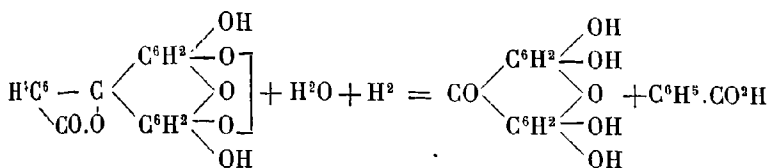
Ces formules auraient besoin d'être confirmées par de nouveaux faits. La céruléine fournit un dérivé triacétylé; distillée avec de la poudre de zinc elle donne du phénylanthracène :



La galléine s'obtient en chauffant quelques heures, à 190-200° C., 1 p. anhydride phtalique et 2 p. pyrogallol. La masse, dissoute dans l'alcool, est précipitée par l'eau; après avoir répété plusieurs fois cette opération, on prépare le dérivé tétracétylé, lamelles incolores fusibles à 217° C., et on le saponifie par l'eau ou les alcalis.

La galléine est en petits cristaux vert jaune qui, séchés à 180° C., répondent à la formule : C³⁰H¹⁰O⁷; elle est très peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble à froid; l'alcool la dissout en rouge foncé ainsi que les alcalis.

L'ac. nitrique la décompose à froid sans donner de nitro; SO³H² la dissout à froid sans l'altérer; à 190-200° C. il la transforme en céruléine. Le brome fournit une dibromogalléine soluble dans les alcalis en bleu devenant rougeâtre par dilution; les solutions concentrées deviennent, au contact de l'air, rapidement brunes. Avec PhCl⁵ la galléine ne réagit qu'à 170° C., en donnant des produits complexes. Fondue avec KOH, elle se scinde en ac. benzoïque, et par fixation de H², en cétone pyrogallique :



La galléine s'emploie sur mordant de chrome, principalement pour la teinture de la laine en bourre ; elle est le point de départ de la fabrication de la céruléine.

Tétrachlorogalléine : $\text{C}^{20}\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^7$. — On chauffe, à 180-200° C., un mélange de pyrogallol et d'anhydride tétrachlorophtalique. La couleur, cristallisée dans l'alcool, est une poudre cristalline violette renfermant $2\text{H}^2\text{O}$, qu'elle perd à 180° C. (On doit se demander si cette eau n'entre pas dans la constitution du corps.) Son dérivé tétracétylé est incolore.

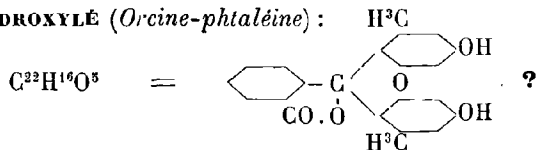
Céruléine [*B.*] [*By.*] [*M.*] [*D. H.*], **vert d'alizarine, vert d'anthracène** : $\text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^6$. — Nous avons indiqué comment elle dérive de la galléine. Baeyer, qui l'a découverte (175), la prépare en chauffant la galléine avec 20 p. SO^3H^2 , à 195-200° C., précipitant par l'eau, lavant et laissant en pâte.

La céruléine est insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool ; les alcalis et l'ac. acétique la dissolvent en vert. Elle se dissout dans les bisulfites (Durand) ; cette combinaison, soluble en vert olive dans l'eau, se trouve dans le commerce sous le nom de **céruléine S**. A chaud, la céruléine colore l'aniline en bleu ; si l'on chauffe ce mélange avec HCl et que l'on reprenne par l'eau bouillante, il reste une couleur soluble dans l'alcool en jaune d'or avec fluorescence verte, en bleu dans les bisulfites et AzH^3 , et qui teint en vert bleu les mordants de fer, en bleu les mordants d'alumine. Le dérivé acétylé de la céruléine est peu stable.

La céruléine donne avec les mordants métalliques des nuances vertes très solides, et est très employée, surtout pour l'impression du coton et la teinture de la laine, en bourre ou en pièces.

Homologues des phtaléines.

DIMÉTHYLEFLUORANE : B_1 **2 MÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ**, B_2 **6 MÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ** (*Orcine-phtaléine*) :



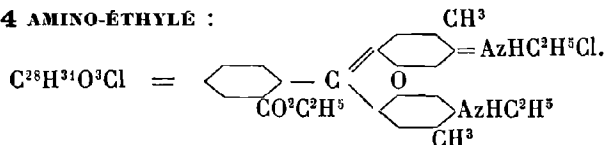
Elle se forme en chauffant, 2 h., à 135° C., 3 p. (1 mol.) ac. phtalique, 5 p. (2 mol.) orcine et 5 p. SO³H². On verse dans l'eau froide, lave le précipité cristallin à l'eau froide, puis on le dissout dans la potasse étendue et bouillante, et précipite par C²H⁴O². On fait alors bouillir le précipité avec de l'eau et laisse cristalliser; pour avoir un produit complètement pur, on le fait cristalliser dans l'acétone. Le rendement atteint 80 % du rendement théorique.

Séchée à 180° C., l'orcine-phtaléine a pour formule C²²H¹⁶O⁵; elle est insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène; soluble dans l'alcool, l'acétone et l'ac. acétique bouillant. Les alcalis la dissolvent avec une couleur rouge intense *sans fluorescence*. Avec les acides elle forme des combinaisons colorées en rouge foncé et très instables. La combinaison chlorhydrique C²²H¹⁷O⁵Cl se dissout dans l'acétone, l'alcool, mais l'eau la décompose.

Quand on chauffe l'orcine-phtaléine, à 200° C., avec SO³H², il y a dégagement de SO³; à 360° C., il se forme un produit noir.

A 150° C., l'ac. acétique cristallisable donne un dérivé mono-acétylé : C²²H¹⁵O⁵(C²H³O), soluble dans les alcalis; le dérivé diacétylé : C²⁶H²⁰O⁷ s'obtient avec l'anhydride acétique, en chauffant à 140° C. Le brome, en solution acétique, fournit un dérivé tétrabromé : C²²H¹²O⁵Br⁴, soluble dans les alcalis en noir foncé avec une fluorescence noir vert très intense. En solution alcoolique, il se forme un dérivé pentabromé : C²²H¹¹O⁵Br⁵.

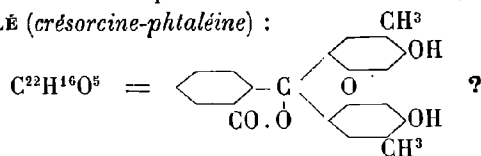
DIMÉTHYLFLUORANE : B₁ 3 MÉTHYLE 4 AMINO-ÉTHYLÉ, B₂ 5 MÉTHYLE 4 AMINO-ÉTHYLÉ :



Rhodamine 6 G. — Elle se prépare en fondant, avec l'anhydride phtalique, l'*o*-éthylamino-*p*-crésol, puis en alcoylant à nouveau le sel alcalin de la rhodamine fermée. On admet que ce nouveau groupe alcoyle se fixe sur la liaison lactonique, ce qui fait de la *rhodamine 6 G* une anisoline (B. F. 225341). La rhodamine 6 G teint en nuances plus jaunes que la rhodamine B. Elle sert pour l'impression du coton sur mordant de chrome, et pour aviver les rouges d'alizarine.

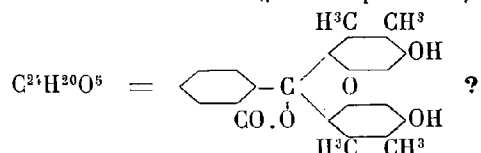
Les **roselines** de Meister, Lucius & Brüning paraissent être des anisolines du genre de la précédente.

DIMÉTHYLFLUORANE : B_1 3 MÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ, B_2 5 MÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ (*crésorcine-phtaléine*) :



On condense, dans les conditions habituelles, 2 mol. d'anhydride phtalique avec 2 mol. crésorcine. La phtaléine est jaune et se dissout dans les alcalis avec une fluorescence verte. Son dérivé tétrabromé ressemble à l'éosine; son dérivé acétylé incolore fond à 260° C. (B. 15, 298, 1068). Cette phtaléine est donc comparable à la fluorescéine.

TÉTRAMÉTHYLFLUORANE : B_1 2.3 DIMÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ, B_2 5.6 DIMÉTHYLE 4 HYDROXYLÉ (β -*orcine-phtaléine*) :



Cette phtaléine (1 mol. d'anhydride phtalique, 2 mol. β -orcine et SO^3H^2) n'est pas fluorescente. La β -orcine se comporte donc comme l'orcine (A. 203, 301).

§ 3. — DÉRIVÉS AMINO-HYDROXYLÉS (*Rhodaminols, Rhodols.*)

Ces corps s'obtiennent en condensant, 4-5 h., à 150-160° C., 25 p. d'ac. dihydroxybenzoylbenzoïque (monorésorcine-phtaléine), 14 p. *m.*-diméthylamino-phénol et 30 p. ZnCl^2 .

On reprend le tout par un mélange d'alcool et d'ac. acétique, puis on dissout la couleur dans un alcali et précipite par NaCl. Le précipité est redissout dans l'eau bouillante, qui laisse des impuretés; on réunit à l'eau-mère salée et précipite par un acide (D. R. P. 54085). Le rhodaminol se forme aussi, à côté de la rhodamine, quand on fait agir $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ sur la fluorescéine (D. R. P. 56293).

Le rhodaminol donne des sels alcalins, solubles dans l'eau, l'alcool, en rouge avec fluorescence vert jaune, teignant la soie de la même façon, et la laine, sur bain acide, en ponceau. Le rhodaminol chauffé avec $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ directement (D. R. P. 56293), ou au préalable traité par PhCl^5 (D. R. P. 54085, 54681), se transforme en rhodamine. Il n'a aucun emploi industriel.

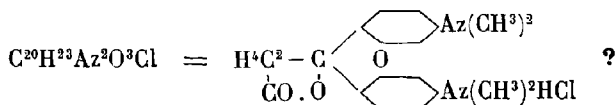
APPENDICE AUX PHTALÉINES

Nous avons dit que l'ac. phtalique n'est pas le seul ac. bibasique qui puisse se combiner à 2 mol. de phénols ; un certain nombre d'acides se comportent de la même façon et forment des corps analogues aux phtaléines.

Nous réunirons ces dérivés dans cet appendice en insistant sur les produits dérivés de la résorcine ou du *m*-amino-phénol ; nous les avons rangés selon le nombre d'atomes de carbone des acides générateurs.

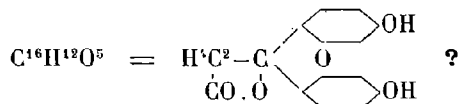
SUCCINÉINES

Succinéines aminées. — Rhodamine S [*By.*] [*B.*] :



On chauffe le *m*-diméthylamino-phénol avec l'anhydride succinique (D. R. P. 51983), ou la résorcine succinéine avec $AzH(\text{CH}^3)^2$ (D. R. P. 54997). La rhodamine S teint le coton mordancé au tannin et en général toutes les fibres végétales, ainsi que la pâte à papier. La couleur préparée avec le *m*-diéthylaminophénol porte aussi le nom de *rhodamine S*.

Succinéines hydroxylées (Résorcine-succinéine) :



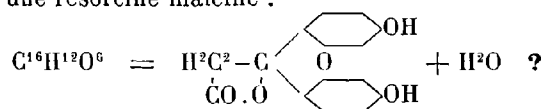
Elle a été obtenue par Baeyer en chauffant, à 140° C., l'anhydride succinique avec de la résorcine ; la présence de SO^1H^2 ou de $ZnCl^2$ facilite la réaction. La couleur est une poudre brune amorphe, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les alcalis avec une fluorescence verte, qui serait encore plus intense que celle de la fluorescéine. Ses dérivés bromés teignent la laine et la soie en nuances plus bleuées que celles de l'éosine. Traitée par $PhCl^3$, elle donne un dichlorure qui échange Cl contre les résidus d'amines grasses ou aromatiques (Laum & Schreiner, *B.* 15, 555 ; D. R. P. 54997).

L'anhydride succinique se combine aussi au pyrogallol ; la couleur

formée ressemble à la galléine, se dissout en violet dans AzH^3 et en bleu dans la soude (B. 45, 555).

Isosuccinéines. — On chauffe, à 120-150° C., 1 p. SO^3H^2 , 2 p. ré-sorcine, 1 p. ac. isosuccinique. La couleur est en flocons jaune brun, solubles en brun dans les alcalis avec une fluorescence verte (Rosieki, B. 43, 1880, 208).

Maléines. — L'anhydride maléique fournit, avec le phénol, un corps soluble dans les alcalis, avec une fluorescence jaune rouge; avec la ré-sorcine on a une ré-sorcine maléine :

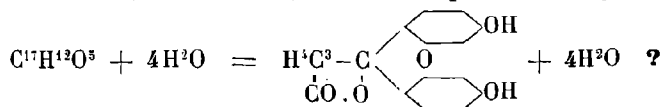


soluble dans les alcalis en jaune vert fluorescent, et dans l'alcool en jaune rouge avec fluorescence verte; par addition d'alcali, la couleur passe au rouge fuchsine avec fluorescence verte. Elle se décompose, sans fondre, au-dessus de 240° C. et donne avec les métaux lourds des laques colorées.

La maléine de l'*hydroquinone* n'est pas fluorescente, celle de l'*or-cine* a une fluorescence vert rouge dans les alcalis; celle du *pyrogallol* n'est pas fluorescente; celle du *thymol* a une faible fluorescence vert jaune. Avec l' α -naphtol, à 160° C., en présence de $ZnCl^2$, l'anhydride maléique donne une poudre cristalline violette, fusible à 118-120° C., soluble en rouge dans l'alcool, avec une fluorescence rouge vert si on ajoute AzH^3 . A côté de ce corps il s'en produit un autre en aiguilles fusibles à 90° C., plus soluble dans l'eau et doué d'une fluorescence rouge écarlate. Le β -naphtol ne fournirait pas de corps fluorescent; mais d'après un autre mémoire, on aurait une substance soluble en brun dans les alcalis, avec fluorescence bleu verdâtre (Lunge & Burckhardt, B. 17, 1598; 18, 2864).

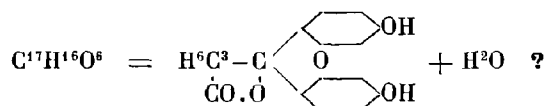
La **citréine** et la **tartréine** de la ré-sorcine ont été obtenues par Fraud (B. 44, 2558). Elles n'ont pas été ni étudiées ni analysées.

Citraconéine. — La *citraconéine-ré-sorcine* s'obtient en chauffant, au bain-marie, 10 p. anhydride citraconique, 20 p. ré-sorcine et 5 p. SO^3H^2 . La masse, lavée à l'eau, donne le corps :



fondant à 70-75° C., perdant 2H²O à 100° C. et se décomposant à 109° C. Il est peu soluble dans l'eau en jaune brun, avec fluorescence verte; ses solutions alcalines sont pourpres et douées d'une forte fluorescence vert foncé. Le sel de calcium C¹⁷H¹⁰O⁵Ca + 8H²O, est cristallisé (Hewitt, *Soc.* 59, 301).

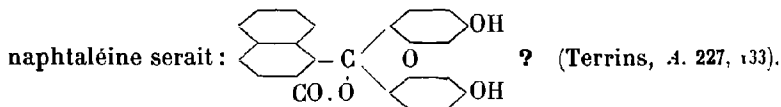
Pyrotartréine. — L'ac. pyrotartrique (5 p.), chauffé à 150° C., avec 9 p. résorcine et 18 p. SO³H², donne une couleur que l'on purifie par cristallisation dans HCl ou dans l'alcool, et qui répond à la formule :



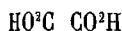
Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans les ac. étendus, et se dissout en rouge dans les alcalis avec une fluorescence jaune vert. Traitée en solution chlorhydrique par l'eau de brome, elle donne un précipité rouge C¹⁷H¹²Br⁴O⁶, soluble en rose dans les alcalis avec une faible fluorescence (Hjelt, *B.* 17, 1280).

β-truxilléine. — L'ac. β-truxillique forme un anhydride qui, chauffé avec la résorcine, donne un corps soluble dans les alcalis avec une belle fluorescence (Liebermann & Sachse, *B.* 26, 834).

Naphtaléine. — L'anhydride naphtalique, C¹³H⁶O³, préparé en oxydant l'acénaphtène, chauffé, avec 3 p. résorcine, à 200-270° C., donne une couleur soluble en rouge brun dans la soude, avec une fluorescence verte, cristallisant dans l'éther en prismes jaune clair fusibles à 300° C. et répondant à la formule C²⁴H¹⁴O⁵. L'auteur n'a pu obtenir qu'un dérivé mono-acétylé C²⁶H¹⁶O⁶ + H²O, fondant anhydre à 191° C.; mais avec 2PhCl⁵ il a eu un dérivé dichloré C²⁴H¹²O³Cl² fusible à 283° C. Le brome donne un dérivé tétrabromé cristallisant dans l'alcool en aiguilles qui, débarrassées de C²H⁶O, fondent à 310° C. Leur solution alcaline est jaune rouge et teint la soie en rouge feu avec fluorescence bleuâtre. La formule de la



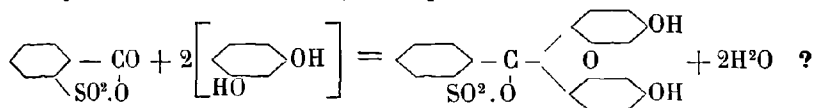
D'autres acides di-*o*-carboxyliques se combinent aussi à la résorcine comme l'ac. *quinoléique* :



⬡Az (Bernthsen & Mettegang, *B.* 20, 1208), l'*ac. camphorique* (Collie, *Soc.* 1893, 1, 961), et même l'*ac. diphtalique*: HO²C ⬡—⬡CO²H, HO²C ⬡CO²H

qui donne une difluorescéine et une diéosine dont la nuance diffère peu de l'éosine ordinaire (Lœwenberg, *B.* 26, 2486).

Sulfuréines. — Ces corps ont été préparés par I. Remsen, en condensant l'anhydride de l'*ac. o.-sulfobenzoïque* avec la réSORCINE. Ils prendraient naissance d'après l'équation :



La sulfuréine de la réSORCINE cristallise avec 5H²O; elle se dissout dans les alcalis avec une fluorescence verte (I. Remsen, *Am.* 6, 180; I. Remsen & Hayers, 9, 372; I. Remsen & Hin, 11, 73). Celle de l'ORCINE, C²¹H¹⁸O⁷S, est soluble en rouge dans les alcalis avec une fluorescence jaune verdâtre (Gilpin, *Am.* 16, 528). L'*ac. o.-sulfo-p.-toluïque* donne aussi avec les phénols des produits plus ou moins condensés. Ils sont fluorescents (Lyman, *Am.* 16, 513).

TECHNIQUE DES PHTALÉINES

I. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Matières premières. — L'*anhydride phtalique* se prépare par ébullition (plusieurs jours) de l'*ac. nitrique*, à 36° B. (200 p.) avec le tétrachlorure de naphthalène (50 p.). L'anhydrisation s'opère en chauffant, à 200° C., le produit brut filtré, avec 1 p. 5 SO²H² et purifiant par sublimation.

La réSORCINE s'obtient, comme on sait, par fusion, avec un alcali, du benzène-*m.*-disulfonate de sodium.

Les *m.-dialcoylaminophénols*, qui donnent naissance aux rhodamines, se forment dans plusieurs réactions toutes brevetées : 1° par ébullition, avec l'eau acidulée, du diazoïque de la *m.-aminodiméthylaniline* (D. R. P. 44002); 2° en chauffant la réSORCINE avec la diméthylamine (D. R. P. 49060); 3° en fondant, avec la soude, la *m.-sulfo*-diméthylaniline (10 p. diméthylaniline, 70 p. SO²H² à 30 % SO², à

40-50° C.) (D. R. P. 44792, 48151). Ce dernier procédé paraît être le seul employé industriellement. (Voir encore D. R. P. 69384 et 69596.)

Les *ac. phtaliques chlorés* prennent naissance en oxydant le tétrachlorure de naphthalène dichloré ou en faisant bouillir l'anhydride phtalique avec SbCl^5 (D. R. P. 32564, 50177).

Phtaléines p.-aminées.

Rhodamines. — Nous décrivons la préparation de la *rhodamine B* qui est le type de ces corps. Dans une chaudière en fonte munie d'un agitateur et chauffée au bain d'huile, on chauffe, 4 à 5 h., à l'abri de l'air, 10 k. *m.*-diéthylamino-phénol et 12 k. anhydride phtalique. La masse s'épaissit de plus en plus et finit par devenir solide. On la pulvérise et on la fait digérer, à froid, plusieurs heures avec 10 p. AzH^3 à 18 % et 160 k. d'eau, puis on agite avec du benzène qui dissout la base de la couleur. Ce benzène, remué avec HCl dilué et chaud, est décanté. Par refroidissement, le chlorhydrate de la matière colorante cristallise (D. R. P. 44002).

On peut aussi traiter la cuite par une solution chaude de CO^3Na^2 , dissoudre le résidu dans HCl, filtrer et précipiter la couleur par NaCl. Les autres rhodamines se préparent d'une façon analogue.

Le procédé de Meister, Lucius & Brüning consiste à préparer le dichlorofluorane par l'action, à 100° C., de PhCl^5 sur la fluorescéine d'après les indications de Bayer (141) et à faire agir sur ce corps la diéthylamine.

Dans un autoclave très résistant, on chauffe, 12 h., au bain d'huile, à 200-220° C., 5 p. dichlorofluorane, 4 p. chlorhydrate de diéthylamine, 5 p. acétate de sodium cristallisé et 8 p. d'alcool. Outre la rhodamine, il se forme une substance insoluble dans les ac. faibles, mais qui, chauffée, 5 h., au réfrigérant ascendant, avec HCl et de l'alcool, se transforme en rhodamine. On filtre et précipite par NaCl (D. R. P. 48367).

Aniselines. — Elles se préparent comme nous l'avons indiqué p. 1176 (Voir aussi B. F. 216407, 225341 et D. R. P. 66238).

Violamines. — Elles s'obtiennent en chauffant le dichlorofluorane avec des amines aromatiques, ou en condensant la *m.*-hydroxydiphényl, ou phénylcrésylamine, avec l'anhydride phtalique.

Phtaléines p.-hydroxylées.

Fluorescéine. — Dans une chaudière en fonte, on met 150 k. de résorcine et on chauffe au bain d'huile vers 160° C. Dans la masse fondue on incorpore, en remuant, 100 k. d'anhydride phtalique. On couvre ensuite la chaudière et on la fait communiquer avec une cheminée d'appel pour enlever l'eau formée dans la réaction. On chauffe vers 180° C., en remuant toujours; la masse s'épaissit peu à peu et finit par se solidifier. La durée de l'opération dépend de la température, elle varie entre 12 h. et 24 h.

Après refroidissement la fluorescéine brute est concassée, et on la fait bouillir, 2 h., au réfrigérant ascendant, avec 1 p. 5 d'alcool dans une marmite chauffée à la vapeur.

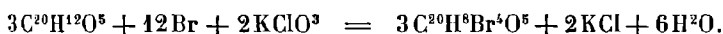
On filtre, à froid, sur un filtre à vide; le résidu traité par HCl très dilué est filtré de nouveau, lavé et séché; il constitue de la fluorescéine propre à la bromuration.

De la solution alcoolique on retire l'alcool par distillation et le résidu, formé par de la fluorescéine impure, est fondu avec de la soude caustique. On dissout dans l'eau acidifiée par HCl et épuise à l'éther pour retirer la résorcine, qui après purification rentre en fabrication. Le rendement en fluorescéine purifiée atteint 80 à 85 % de la théorie.

On peut aussi purifier la fluorescéine en la dissolvant à chaud dans une solution de soude caustique filtrant et précipitant à froid par HCl. On décante le liquide, on fait bouillir le résidu avec de l'eau légèrement acidulée, on filtre, laisse égoutter et sèche.

Éosine. — *Bromuration en solution alcoolique.* — Elle s'effectue dans une marmite en fonte émaillée, munie d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, et qui peut être chauffée ou refroidie à l'aide d'un double fond dans lequel on fait circuler de l'eau ou de la vapeur. On met dans l'appareil 200 k. d'alcool et 40 k. de fluorescéine purifiée, on fait arriver, dans le liquide, 40 k. Br en maintenant la température vers 20° C. Une fois Br introduit, on ajoute peu à peu 12 k. KClO³.

L'équation de la réaction est :



On maintient l'ébullition pendant 4 h. et laisse refroidir. L'éosine insoluble, filtrée, est lavée à l'eau acidulée puis à l'eau, on la dissout dans la quantité de CO³Na² nécessaire pour former le sel neutre, et qu'un essai préalable aura fait connaître. Il se forme d'abord le sel

acide qui se précipite, puis ce sel se dissout et on cesse d'ajouter du carbonate; la solution doit être alors rouge jaune; si elle est rouge noir, c'est que l'on a dépassé le point de saturation. Pour voir si l'on a mis assez de carbonate, on laisse sécher une goutte de la solution sur une baguette de verre et on la trempe dans l'eau distillée. Si la saturation est complète, il se produit une solution limpide; si elle est incomplète, il se forme un nuage autour de la baguette.

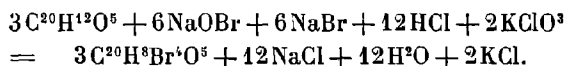
La cristallisation s'effectue dans l'alcool. On mélange, en remuant, l'éosine avec 5 à 6 fois son poids d'alcool, chauffé à 60° C., et verse, en agitant, la quantité nécessaire d'une solution de CO^3Na^2 , puis on laisse refroidir en mettant directement, sur le liquide des cuves, d'épais couvercles en bois plongeant de 2 cent. dans l'alcool. Les cristaux se déposent principalement sur ces couvercles; après plusieurs jours on les recueille, en mettant ceux du fond à part, on les laisse égoutter et, après dessiccation, on les moule.

L'eau mère, débarrassée d'alcool, abandonne une couleur qu'on précipite par HCl, lave, solubilise dans CO^3Na^2 et fait cristalliser.

L'alcool, au milieu duquel s'est effectuée la bromuration, renferme de l'éosine et des résines. Par addition d'environ un tiers de son volume d'eau, on précipite cette éosine, les résines restent en solution, on décante et filtre. Selon l'aspect du précipité, on le lave à l'alcool pour enlever les résines qu'il peut contenir ou on le presse et sèche. On en réunit une certaine quantité que l'on dissout dans CO^3Na^2 , précipite par HCl, redissout dans CO^3Na^2 et fait cristalliser. Des eaux mères alcooliques, venant de la bromuration, on retire l'alcool par distillation.

Bromuration en solution alcaline. — Dans une chaudière en fonte on mélange 60 k. de NaOH à 36° B. avec 150 k. d'eau, et on fait arriver 32 k. Br. Il se forme un mélange de bromure et d'hypobromite.

D'un autre côté, on a fait dissoudre, à chaud, 32 k. de fluorescéine dans 50 k. de soude à 36° B. et 150 k. d'eau. Après refroidissement, on verse les deux solutions dans une cuve, agite et verse 280 k. HCl et la quantité nécessaire de KClO^3 pour mettre en liberté le Br de HBr formé. De telle sorte que la réaction de l'équation est :



L'éosine se précipite, on fait bouillir, ajoute de l'eau, laisse reposer et décante, ajoute de nouvelle eau, fait bouillir et décante. Quand

tout l'acide est éliminé, on filtre, laisse égoutter, sèche, dissout dans CO^3Na^2 et fait cristalliser.

Érythrosine. — La préparation des dérivés iodés de la fluorescéine s'effectue de la même façon que celle des dérivés bromés, soit en solution alcoolique, soit en solution aqueuse. Dans une marmite en fonte munie d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 35 k. fluorescéine, 500 k. d'alcool, 65 à 70 k. d'iode. (Un excès d'iode est nécessaire pour avoir un beau produit.)

On fait bouillir 2 h. et laisse refroidir. On ajoute 30 k. de chlorate de potasse dissout dans 2 fois son poids d'eau bouillante et on porte le tout à l'ébullition pendant 4 heures. On laisse refroidir, filtre et précipite par addition d'eau. Le précipité est recueilli et les eaux mères, après enlèvement de l'alcool par distillation, sont traitées par SO^2H^2 pour régénérer I de NaI qu'elles renferment. L'érythrosine brute, mise en suspension dans l'eau, est traitée par SO^3 pour précipiter l'iode de l'iodure alcalin qui existe encore, puis on filtre. Des eaux mères on régénère l'iode. La couleur est mise à bouillir dans une cuve avec une solution de 50 k. CO^3Na^2 . On laisse reposer, filtre et précipite par HCl . Le résidu de la cuve est épuisé à nouveau jusqu'à ce que les solutions soient grises. L'érythrosine précipitée est redissoute dans la quantité théorique de CO^3Na^2 et la solution filtrée est évaporée à sec ou mise à cristalliser.

Lutécienne. — On peut la préparer de plusieurs façons : 1° En nitrant l'éosine. On fait une pâte avec 30 k. d'éosine, 25 k. d'ac. acétique et ajoute, en remuant, 4 k. de nitrate de soude. On chauffe alors vers 70-80° C., pour déterminer la réaction; après quelques heures la masse est couleur chair. Quand un essai, dissout dans AzH^3 , donne une tache bleuâtre sur du papier à filtrer, on laisse refroidir et verse le produit de la réaction dans une cuve où on le fait bouillir avec 500 lit. d'eau. On laisse reposer, décante et recommence le lavage jusqu'à ce que l'acide soit éliminé. On laisse égoutter et fait sécher.

2° En nitrant et bromurant simultanément en milieu alcoolique. On dissout la fluorescéine dans l'alcool, puis on ajoute, en même temps, de l'ac. nitrique à 40° B. et Br^2 . La lutécienne se précipite, on décante le liquide noir, lave le résidu avec de l'alcool, filtre, puis fait bouillir le précipité avec de l'eau, etc.

3° En bromurant et nitrant simultanément en solution aqueuse.

On brome en présence de soude, on ajoute SO^4H^2 à 66°B. , puis, lentement et en refroidissant, de l'ac. nitrique à 40°B. , et chauffe au bain-marie. L'éosine jaune rouge se transforme en lutécienne couleur chair. On purifie par lavage, etc.

Les **phloxines et roses bengale** se préparent de la même façon que les éosines, en partant des ac. chlorophtaliques.

Galléine. — On chauffe, au bain d'huile, à 180°C. , dans une chaudière en fonte, 20 k. ac. gallique, et, dans ce corps presque fondu, on fait arriver, en remuant, 6 k. 5 à 7 k. d'anhydride phtalique. La réaction se déclare de suite et on évite la sublimation de l'anhydride phtalique. On remue constamment et porte la température du mélange vers 195°C. ; quand une tâte devient cassante à froid, la réaction est terminée, elle demande environ 10 h.

On pulvérise la galléine en présence de 10 p. d'eau et on fait bouillir à l'aide d'un courant de vapeur. On laisse reposer, décante et recommence le lavage à l'eau bouillante une ou deux fois. Le résidu insoluble, repris par une quantité légèrement insuffisante de CO^3Na^2 , est filtré et la galléine, précipitée par SO^4H^2 étendu, puis lavée à fond est séchée. Si l'on prépare la couleur pour la teinture, on ne la fait pas sécher, on la laisse à l'état de pâte (Durand, *M. S.* 1878, 1122; *D. R. P.* 30648).

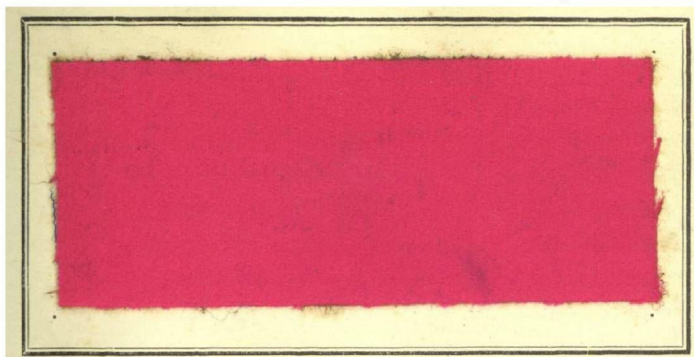
En partant d'ac. phtaliques chlorés on a des galléines chlorées, qui n'ont pas eu d'applications (*D. R. P.* 32830).

Céruleine. — On mélange ensemble 1 p. de galléine sèche et 20 p. SO^4H^2 réel, et on porte lentement à $190\text{-}200^\circ \text{C.}$ On suit la réaction en prélevant des tâtes que l'on traite par AzH^3 étendue. Après 4 à 5 h., on laisse tomber la température à 120°C. et verse dans 20 à 30 vol. d'eau froide. On remue, laisse déposer, décante et continue le lavage jusqu'à neutralité. On garde le produit en pâte, on filtre et dessèche.

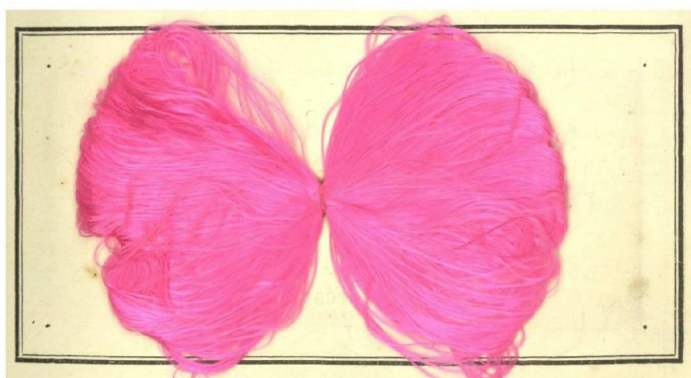
Céruleine S. — On fait digérer 1 mol. de céruleine avec 2 mol. de bisulfite de sodium et conserve en pâte ou fait dessécher à basse température.

II. — APPLICATIONS

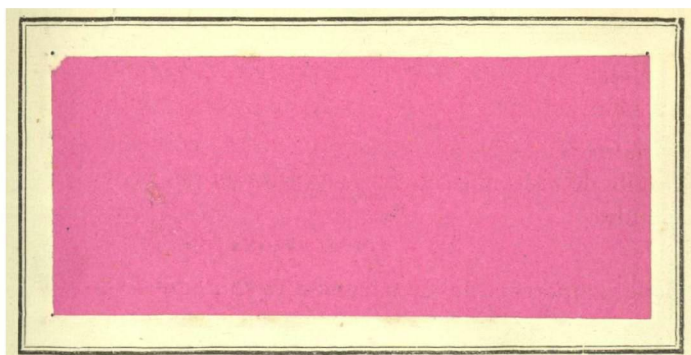
Malgré la différence de leurs caractères chimiques, les rhodamines et les éosines s'appliquent de la même façon sur les fibres textiles. Les légères différences que l'on remarquera tiennent plutôt à la façon d'opérer qu'aux principes mêmes de la teinture.



N° 173. — Rhodamine B sur laine (1%).



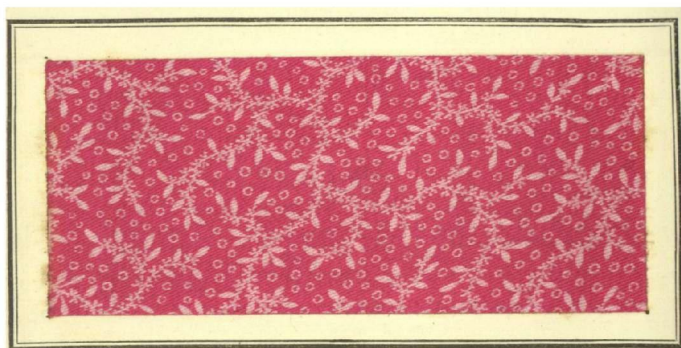
N° 174. — Rhodamine B sur soie (0,5%).



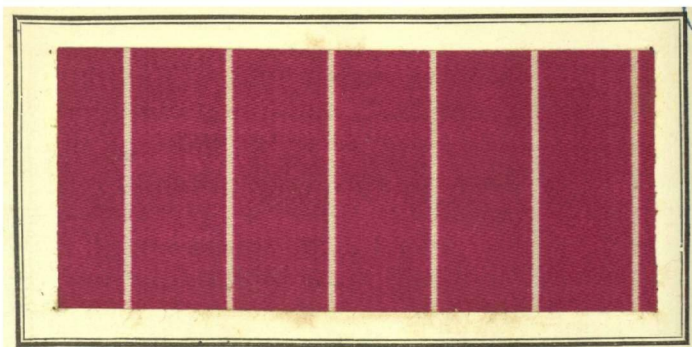
N° 175. — Papier coloré à la Rhodamine B.



N° 176. — Anisoline sur soie (0,5 %).



N° 177. — Rhodamine 6 G sur coton.



N° 178. — Rhodamine S sur coton.

Rhodamine B [B.]

(Anhydride phtalique + m.-diéthylaminophénol.)

La rhodamine B s'emploie pour la teinture de la soie et de la laine; elle peut aussi s'appliquer sur coton huilé; les nuances obtenues sont remarquables par leur éclat, leur fraîcheur et, sur soie, par une fluorescence jaune intense.

Soie. — Teinture. — On teint sur bain de savon coupé légèrement acide ou même alcalin : on avive en bain acide. L'échantillon n° 174 a été teint avec 0,5 % de couleur.

Impression. — La couleur d'impression se prépare en mélangeant à 1 lit. eau de gomme (eau 1 lit., gomme 5 à 600 gr.) une solution filtrée de 150 gr. de couleur dissoute dans 1/2 lit. d'eau bouillante. Après refroidissement, on ajoute 1/4 de litre d'albumine (eau 1 lit., albumine 1 k.), puis 20 gr. d'ac. tartrique par litre de couleur, après impression, on vaporise 1/2 h. à 1 h., lave, apprête et fait sécher.

Laine. — Teinture. — La rhodamine s'applique sur bain d'alun (2 %) et de crème de tartre (2 %); les nuances sont très vives et résistent très bien au savonnage et beaucoup mieux à la lumière que les éosines (échantillon n° 173). Sur laine soufrée, les teintes sont plus bleutées. Avec les jaunes de quinoléine ou de tartrazine, la rhodamine donne de très beaux ponceaux.

Impression. — On épaissit généralement à la gomme, ce qui donne des teintes plus transparentes, on ajoute 20 gr. d'ac. tartrique par litre de couleur. Après l'impression on vaporise, passe en bain de savon (4 gr. par litre), lave et sèche. On peut aussi imprimer en présence de soude.

Coton. — Filés. — On passe le coton en huile pour rouge turc (1 p. pour 10 p. d'eau), on tord et fait sécher, puis manœuvre en acétate d'alumine à 5 ou 6° B. et fait sécher. Après plusieurs opérations semblables dans les mêmes bains, on teint, sans faire sécher, en bain tiède avec 0,2 à 5 % de couleur selon le ton désiré.

Sur tannin les nuances sont plus violettes et plus ternes. Enfin, sans mordant, sur bain acidulé d'ac. acétique, on a des nuances roses.

Tissus. — On prépare les pièces comme pour la teinture en rouge turc et teint au foulard à 30-40° C. Sur coton, la rhodamine est loin de présenter à la lumière la même résistance que sur laine ou sur soie.

Impression. — On se sert d'acétate de chrome.

Jute, les nuances ne sont pas plus solides à la lumière que sur coton.

Papier. — La rhodamine peut s'employer, comme les éosines, à la coloration du papier. L'échantillon n° 175 montre l'effet obtenu (0,75 % rhodamine B). Le prix élevé de la rhodamine (pure, 65 fr. le kilog., août 1895) limite son emploi à certains genres.

Anisoline [*Mo.*].

(*Alcoylation du sel alcalin de la rhodamine B.*)

L'anisoline teint les fibres animales et végétales, mordancées ou non, en teintes plus violettes que la rhodamine B. La soie se teint sur bain d'eau ordinaire, en montant jusque vers 80° C.; l'addition de savon coupé ne donne que des teintes claires. Les bains ne s'épuisent pas. L'échantillon n° 176 a été fait avec 0,5 % de couleur. Sur la laine on teint également sans aucune addition d'acide ou de sels en portant le bain à l'ébullition et y restant environ un quart d'heure.

Le coton non mordancé se teint, à 60° C., sans aucune addition au bain de teinture. Pour avoir des teintes plus foncées on prépare la fibre comme pour teindre en rouge turc (huilage et acétate d'alumine). Le bain de teinture doit être conservé.

Rhodamine 6 G [*B.*].

(*Alcoylation d'une homo-rhodamedialcoylée sym.*)

La rhodamine 6 G. donne des nuances plus jaunes que la rhodamine B. Elle sert dans l'impression du coton et aussi pour aviver les rouges d'alizarine; enfin on l'utilise pour jaunir les autres rhodamines. Son prix très élevé (pure, 120 fr. le kilog., août 1895) en restreint l'emploi. L'échantillon n° 177 a été préparé avec cette couleur.

Rhodamine S [*By.*].

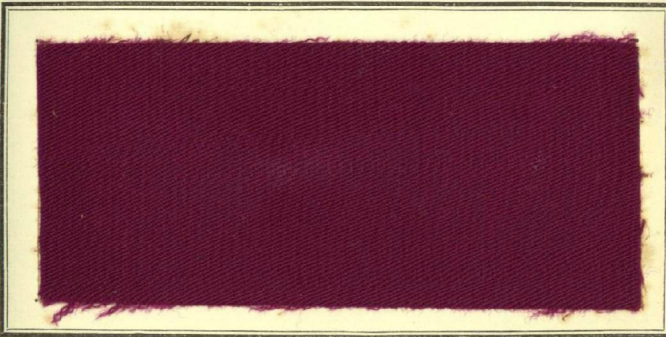
(*Ac. succinique et m.-diméthylaninophénol.*)

La rhodamine S monte bien sur coton non mordancé, sur lin et sur chanvre ou jute. La résistance à la lumière et au lavage est faible. Sur tannin et émétique les nuances sont plus bleuâtres et moins vives. Sur tannin et acétate d'alumine elles sont vives et résistent mieux au lavage et à la lumière.

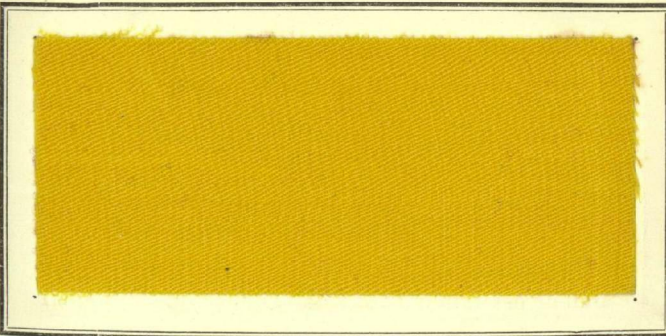
Cette couleur est loin d'avoir l'importance de la rhodamine B, elle s'emploie pour les articles mi-soie, mi-coton, pour la teinture du coton, de la ficelle et des filés de lin (échantillon n° 178).



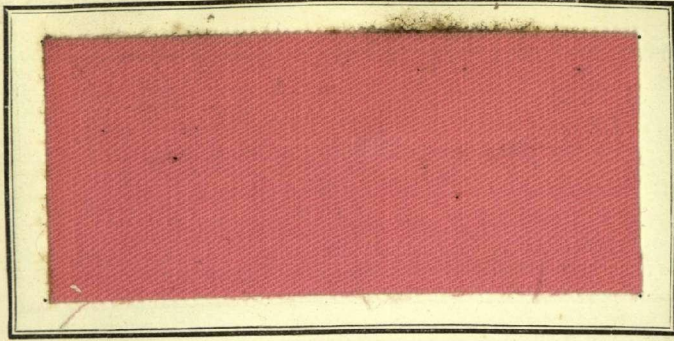
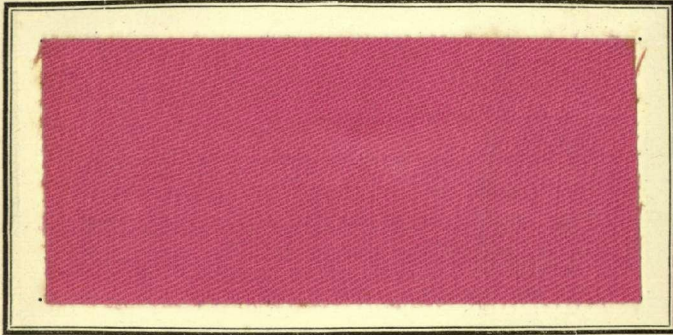
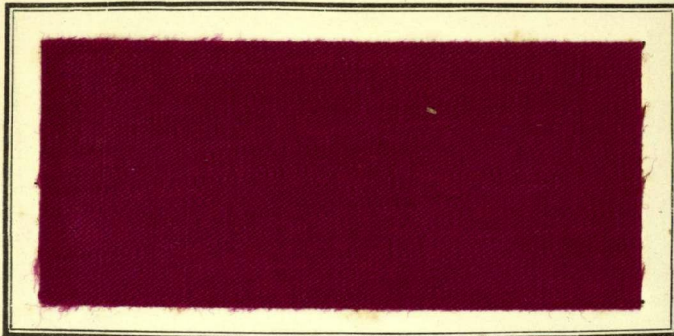
N° 179. — Violamine R sur soie (1%).



N° 180. — Violet à l'acide A2R sur laine (2%).



N° 181. — Uranine sur laine (2%).

N° 182. — Éosine sur laine (1⁰/₀).N° 183. — Érythrosine sur laine (1⁰/₀).N° 184. — Cyclamine sur laine (2⁰/₀).

Violamine R [M.].*(o-anisidine sulfonique sur dichlorofluorane.)*

La violamine R s'emploie sur soie. Selon la marque employée les nuances sont plus ou moins violettes. La **violamine G** est la plus rouge et la **violamine B** la plus bleue. On teint sur bain de savon coupé à l'ac. tartrique, et avive à l'acide acétique ou tartrique. L'échantillon n° 179 a été teint avec 1 % de violamine.

Violet à l'acide A 2 R [M.].

Elle s'emploie sur soie et sur laine. Pour cette dernière fibre on teint comme à l'ordinaire sur bain de SO^3H^2 (3 %) et de sulfate de sodium (10 %), en portant à 1 h. 1/2 l'ébullition. L'addition d'ac. acétique en place de SO^3H^2 facilite la teinture. La violamine 3 B résiste aux alcalis, aux acides et assez bien à la lumière; elle supporte le foulon. La chaleur sèche la décolore partiellement, mais à l'air ou au vaporisage la nuance revient à son ton primitif (échantillon n° 180).

Uranine [M.] (*fluorescéine*). — **Éosine** [P.] (*tétrabromofluorescéine*). — **Érythrosine** [P.] (*tétraiodofluorescéine*). — **Phloxine** [Mo.] (*tétrachlorotétrabromofluorescéine*). — **Cyclamine** [Mo.] (*thiodichlorotétraiodofluorescéine*). — **Rose Bengale** [Mo.] (*tétrachlorotétraiodofluorescéine*). — **Lutécienne** [P.] (*dibromodinitrofluorescéine*).

Ces couleurs, que l'on désigne sous le nom générique d'*éosines*, sont remarquables par la vivacité et la pureté de leurs teintures qui les font employer malgré leur peu de solidité à la lumière et au savon.

Leur bas prix (l'éosine vaut 9 fr. le kilog., août 1895), comparé à celui de la rhodamine (65 fr.), aide à leur consommation.

Les éosines servent aussi à la préparation des laques, des encres lithographiques, du vermillon artificiel, etc., etc.

Leurs nuances varient du rouge orangé (*éosine jaunâtre*) au rouge bleu (*rose bengale*). Les dérivés bromés sont plus jaunes que les dérivés iodés, et les dérivés chloro-bromés ou chloro-iodés plus bleuâtres que les précédents.

Soie. — *Teinture.* — Elle se fait sur bain de savon coupé à l'ac. acétique ou tartrique et avivage avec l'un de ces acides. L'échantillon n° 186 a été teint avec 0,75 % de rose bengale N T. [Mo.].

Impression. — Comme pour la rhodamine.

Laine. — *Teinture.* — On mordance au bouillon dans un bain renfermant 5 % d'alun, 5 % bitartrate de potasse et 5 % ac. acétique à

7° B. On laisse refroidir à 30° C., ajoute la couleur, et remonte, en 15 minutes à 100° C., que l'on maintient jusqu'à épuisement du bain, qui est facilité par addition d'un peu d'ac. acétique. On lave et fait sécher.

L'échantillon n° 181 a été teint avec 2 % d'uranine (*fluorescéine*); le n° 182 avec 1 % d'éosine; le n° 183 avec 1 % d'érythrosine, le n° 184 avec 2 % de cyclamine, le n° 185 avec 2 % de phloxine, et le n° 187 avec 2 % de lutécienne.

Impression. — Elle s'effectue comme pour la rhodamine. On peut également imprimer en présence de soude.

Coton. — *Teinture.* — Les nuances obtenues sont très belles, mais elles ne résistent ni au lavage ni à la lumière. On mordance le coton en bain d'ac. sulfuricinique à 100 gr. par litre, on sèche, vaporise 1 h. puis passe en acétate d'alumine à 5° B., et, sans laver, on entre à froid dans le bain de teinture, préparé avec de l'eau pure à laquelle on a ajouté 20 c. c. d'acétate d'alumine à 5° B. par litre d'eau, ou du sel marin de façon à avoir une densité de 4 à 5° B. La teinture se termine à 80° C., on lave et sèche à l'air.

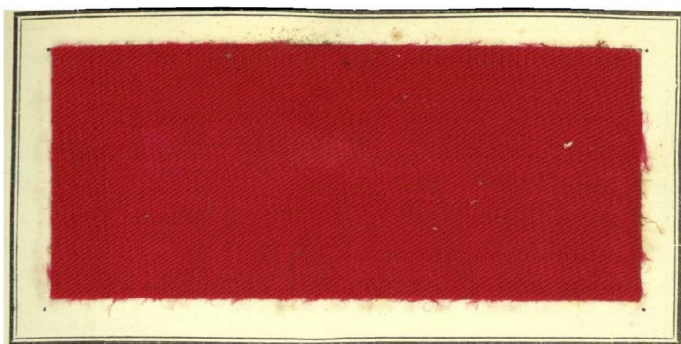
L'acétate de plomb donne des nuances plus violacées et moins belles qu'avec l'alumine et qui, en outre, ont l'inconvénient de noircir aux émanations sulfureuses.

Les éosines servent à teindre la ouate; le coton en laine blanchi est trempé dans un bain faible d'éosine et d'acétate de plomb. On remue bien, exprime à la main et fait sécher. Le même bain peut servir longtemps en le remontant de temps à autre.

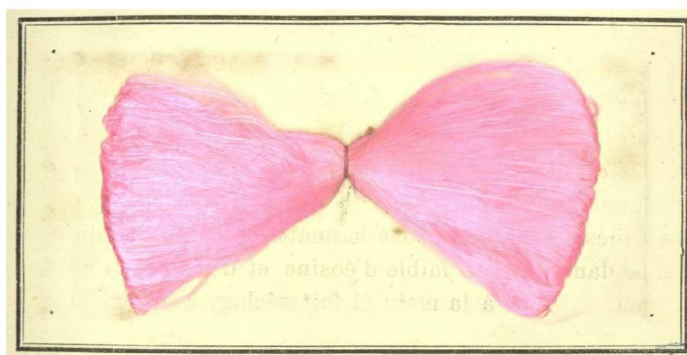
Impression. — Les éosines se fixaient à l'albumine. Depuis on a obtenu des impressions plus solides, tant au savonnage qu'à la lumière, en se servant d'acétate de chrome. On prépare la couleur avec 5 gr. d'une éosine, 300 c. c. d'eau, 700 c. c. d'épaississant (amidon, adraganthe et huile pour rouge turc), 20 c. c. ac. acétique à 80° B., 50 c. c. acétate de chrome à 20° B. Après avoir imprimé, on vaporise 1 h. sans pression, lave, savonne et apprête.

On a proposé d'allier les éosines et les rhodamines aux couleurs d'alizarine pour aviver les nuances de celles-ci, en se servant de mordant de chrome alcalin (AzH^3 , glycérine et acétate de chrome). On foularde dans le bain renfermant la couleur et le mordant, puis on vaporise.

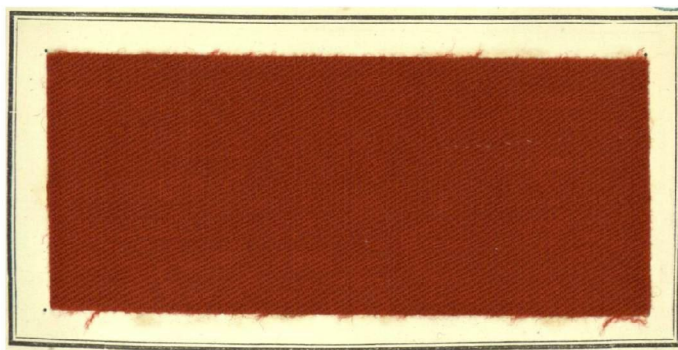
Papier. — Les éosines servent beaucoup à la coloration des pâtes à papier. Un mordantage au sulfate d'alumine ou à l'acétate de plomb violace les tons.



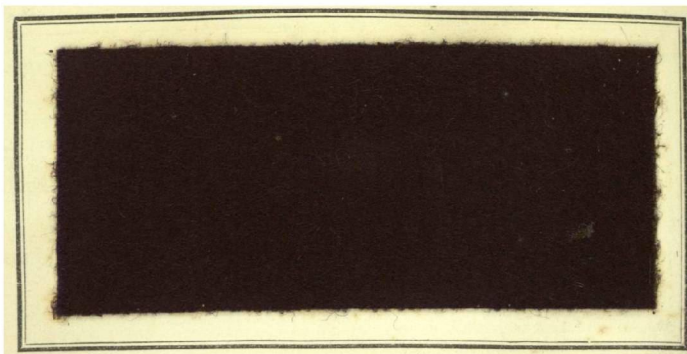
N° 185. — Phloxine sur laine (2 ‰).



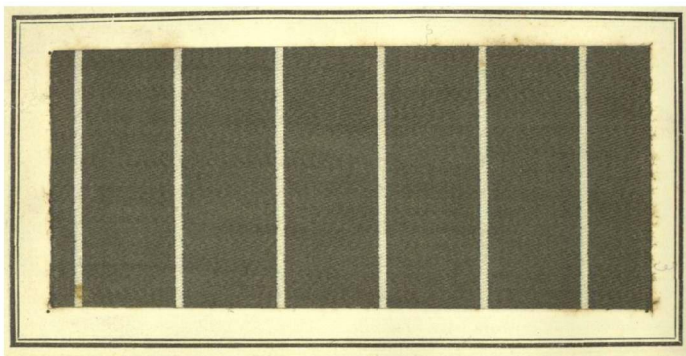
N° 186. — Rose bengale sur soie (0,75 ‰).



N° 187. — Lutécienne sur laine (2 ‰).



N° 188. — Galléine sur laine (10 % de pâte).



N° 189. — Céruléine imprimée sur coton.



N° 190. — Céruléine SW sur laine (10 % et 20 % de pâte).

Galléine [M.].*(Anhydride phtalique et pyrogallol.)*

La galléine se fixe sur mordants de chrome ou d'alumine. Elle n'est guère utilisée que sur la laine en bourre mordancée au chrome pour produire des violets foncés. On l'emploie aussi pour faire sur laine, avec le campêche, des bleus foncés assez économiques résistant au foulon mais moins bien à la lumière. L'échantillon n° 188 montre la nuance que donne la galléine seule sur laine chromée.

Céruleine [B.].*(Action de SO^2H^2 sur la galléine.)*

Soie. — Les mordants d'alumine fournissent des verts vifs et ceux de chrome des verts olive. Pour mordancer en alumine, on entre la soie dans un bain d'alun et de carbonate de soude, 60 gr. du premier et 6 gr. du second par litre d'eau et on l'y laisse une nuit, on tord,essore, passe à froid en silicate de soude à 1/2 ‰. On tord et teint dans un bain renfermant 20 à 30 fois le poids de la soie en eau additionnée de 20 ‰ de savon de grès pas trop gras et coupé d'ac. acétique jusqu'à réaction acide. On teint avec environ 20 ‰ de céruleine S en pâte. On monte à l'ébullition en 1 h. pour atteindre 100° C et 1 h. à 100° C. On tord, lave, savonne au bouillon (2 gr. ‰₀₀) et avive en ac. acétique.

Les mordants de chrome donnent des nuances plus foncées. On laisse une nuit en chlorure de chrome à 20° B. et passe en silicate de soude à 1 ou 2° B. Après 1/4 d'heure, on lave à grande eau et teint.

Impression. — La couleur d'impression se prépare en dissolvant 10 p. céruleine S en poudre dans 15 p. d'eau froide et ajoutant 5 p. sulfocyanure de chrome, 6 p. ac. acétique à 6° B., 30 ac. tartrique; on épaisit avec 620 p. d'eau de gomme.

Laine. — La céruleine est très employée pour la teinture de la laine mordancée au chrome (p. 438). On entre à 25° C et on monte à 60° C. en une heure. Le bain doit être à peu près clair, on le fait bouillir 2 à 3 h. pour fixer complètement la couleur.

Coton. — *Teinture.* — On emploie les mêmes procédés que pour teindre en rouge d'alizarine, sur mordant d'alumine ou de chrome.

Impression. — On prépare la couleur d'impression avec 200 p. céruleine S en pâte, 50 vol. acétate de chrome à 20° B. et 750 p. d'épaisissant généralement à l'amidon. Après impression, on vaporise 1 h. à 1 h. 1/2, lave, savonne et apprête. On peut facilement faire des enlevages sur céruleine à l'aide du bisulfate de soude et de l'ac. citrique.

TABLEAUX DES COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYL.

FORMULES DES COULEURS	AMINE, PHÉNOL CARBURE, HYDROL OU CÉTONE	AMINE OU PHÉNOL	CORPS FOURABAS LE CARBON CENTRAL
PREMIÈRE			
COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYL.			
I. — TRIPHÉNYL.			
§ 1^{er}. — Couleurs			
	Diphénylméthanol.	Aniline.	$\begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{Az}^1 \end{array} \end{array}$
	—	Benzène.	
	—	Diméthylaniline.	
§ 2. — Couleurs			
	Aminodiphénylmé- thanone.	Aniline.	$\text{C}^6\text{H}_5.\text{CCl}^2$
		—	$\text{C}^6\text{H}_5.\text{CHO}$
		— (sulfate).	—
		—	$\text{C}^6\text{H}_5.\text{CHCl}^2$
		—	$\begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \text{Az}^2\text{H} \\ \text{C}^6\text{H} \end{array} \end{array}$
<i>Dérivés aminés.</i>		—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{array}$
		—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{array}$
		— (sulfate).	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
<i>Dérivés nitrés.</i>	Diaminodiphénylmé- thane.	—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
		—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
		—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHCl}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
<i>Dérivés hydroxylés.</i>		—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{HO} \end{array}$
		—	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OCH} \end{array}$
<i>Dérivés nitrohydroxylés.</i>		<i>o.</i> -anisidine.	$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$

MÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES OU S'Y RATTACHANT

OXYDANT, AGENT DE CONDENSATION OU REACTIF	NOM COMMERCIAL	LITTÉRATURE	OBSERVATIONS	
PARTIE				
MÉTHANE ET DE SES HOMOLOGUES				
MÉTHANE.				
p. monaminées.				
ZnCl ₂ .		148, 192, 205, 213, 241.	La leucobase fond à 83-84° C. Son dérivé acétylé à 157° C. La couleur ne monte pas sur laine ni sur soie, mais elle teint en orangé le coton mordancé au tannin.	
a réduit, puis oxyde.		102, 309.		
ZnCl ₂ ou Ph ² O ₅ .		102, 148, 205, 229, 305.		
p.-diaminées.				
trobenzène et Fe. PhCl ₃ .		254.	Violet rouge peu intense sur soie, laine et coton mordancé au tannin.	
Cl		255, D. R. P. 11412.		
ZnCl ₂ } Puis oxydation par chloranile		255.		
		165, 200, 204, 220, 244.		
		280.		
		260.		
				Violet rouge.
				Violet.
Cl ³ puis chloranile		260.		Par réduction de ces leucodérivés on a des dérivés aminés, dont le dernier constitue la leucaniline C ¹⁹ .
— —		240.		
— —		239, 253, 255, D. R. P. 16766.	Vert.	
H puis oxyde.		D. R. P. 16105, 17082.	Vert.	
4 Cl- —		260, D. R. P. 23784.		
— —		G (1885), 57.		
— —		255.	Vert jaune.	

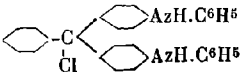
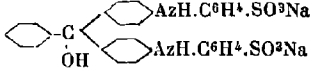
HCl puis PbO ² .		291. 72.	La leucobase s'oxyde en violet bleu intense.
- chloranile.		D. R. P. 11412.	Vert bleu.
ZnCl ² .		151, 209, 215, 222, 246.	L'oxalate est en lamelles vertes à éclat métallique et le chlorozincate en cristaux prismatiques. L'un et l'autre sont solubles en bleu vert dans l'eau, l'alcool. La solution aqueuse devient rouge par HCl et précipite en vert pâle par NaOH. La solution sulfurique est jaune, par dilution elle devient vert foncé puis jaune vert et enfin verte. Teint en vert la soie, la laine, le jute et le coton mordancé au tannin.
-	Vert malachite [P.]	D. R. P. 4322.	
-	[A.], vert malachite [B.], nouveau vert Victoria [B.], nouveau vert [By.], vert solide [C.], vert diamant [Mo.], vert benzoyle, vert à l'aldéhyde, vert à l'essence d'amandes amères.	205, 219. 148, 243, D. R. P. 27948. E. P. 1878, 1976. 148, 183, 197, 205, 219, 229, 238. D. R. P. 11412. D. R. P. 12096. D. R. P. 23775. D. R. P. 27789. D. R. P. 27032.	
Cl ² ranile.			
Cl ² puis PbO ² .			
- Chloranile.			
Cl AzO ² .			
H ² K puis PbO ² .			
bCl ² .			
Ou oxyde.			
PbO ² .		D. R. P. 55621.	Bleu vert sur laine et sur soie. On l'obtient aussi en traitant par CuCl ² le diazo de la leucobase m.-aminée.
-		285.	Vert. Poudre cristalline vert métallique très peu soluble dans l'eau froide, pas soluble dans l'alcool. La solution aqueuse vert bleu devient jaune vert, puis jaune par HCl, et rouge jaune par NaOH, avec formation d'un précipité. Teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin, en vert plus bleu que le vert malachite.
ZnCl ² puis PbO ² .	Vert Victoria 3 B. [B.], nouveau vert solide 3 B. [I.].	D. R. P. 25827. D. R. P. 4988.	
Chlorure de chaux.		D. R. P. 27275.	Vert bleu.
SO ² H ² puis PbO ² .		D. R. P. 73743.	
Br et NaOH.		D. R. P. 27275.	
SO ² H ² puis PbO ² .		D. R. P. 73743.	
ZnCl ² puis PbO ² .		D. R. P. 70537.	
SO ² H ² puis PbO ² .	Vert au chrome [By.].	D. R. P. 58483, 60606.	Vert bleu soluble en jaune dans SO ² H ² , par dilution jaune verdâtre. S'emploie en impression sur coton huilé.
ZnCl ² puis PbO ² .		78.	Bleu soluble dans l'alcool, CO ³ Na ² et, à chaud, dans les acides. Teint en bleu la laine et le coton mordancé au tannin ou aux mordants métalliques.
-		237.	
-		271.	Vert bleu.
-		219.	Vert.
m benzyle et oxyde.		D. R. P. 37067.	

T. E. D. A. D. P. signifie Tétraméthyl-diaminodiphényl.
T. E. D. A. D. P. — — — — — éthyl — — — — —

1 hloro 2.4 dini- trobenzène puis n oxyde. sulfone avant oxydation. PbO ² .	D. R. P. 63026. D. R. P. 66791. D. R. P. 50293.	
ZnO ² puis PbO ² .	271.	Vert bleuâtre.
—	219, 271.	Vert.
—	219, 252, D. R. P. 16707, 16766.	Vert.
PbO ² .	D. R. P. 63743. D. R. P. 17082.	Vert jaunâtre.
nitre puis oxyde.	D. R. P. 16105.	—
nitre par un ni- trate et SO ⁴ H ² . nO H d=1,4).	148, 151.	Il se forme un dérivé hexanitré qui n'est pas colorant.
Cl ² puis chloranile	229, D. R. P. 11412.	Vert. Le PbO ² n'oxyde pas la leucobase. La leucobase fond à 127-128° C. Vert plus jaune que le vert malachite.
— —	D. R. P. 71156.	
P O ² .	D. R. P. 46384.	Bleu vert.
—	D. R. P. 65952.	
PbOCl ² .		
On diazote et dé- compose le diazo par l'eau puis oxyde.	B. F. 240788.	Bleu dans l'eau; la soude et l'ac. acétique ne changent pas la couleur; par HCl, vert puis jaune.
PbO ² .	D. R. P. 25373.	
SO ⁴ H ² puis PbO ² .	D. R. P. 10410, 14944.	Poudre verte, peu soluble en bleu vert dans l'eau. Par addition de HCl, l'ac. sulfonique se précipite cristallisé. La solution sulfurique
SO ⁴ H ² .	151, 246, D. R. P. 6714, 18959.	jaune clair, par addition d'eau elle devient jaune rouge, jaune vert et verte. Sur bain acide, teint la laine et la soie en vert. Son pouvoir colorant est faible.
	291, D. R. P. 64736.	
SO ⁴ H ² puis oxyde.	D. R. P. 55621.	Vert bleu.
	78.	Bleu vert.

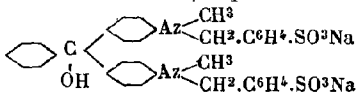
Vert Helvétia, vert
acide (n'est pas
dans le commer-
ce).

		D. R. P. 72898.	
		D. R. P. 58483.	
		—	
		—	
		—	
n benzyle, sulfone et oxyde.	Vert solide bleuâtre extra [By.].	D. R. P. 37067.	Poudre cristalline bleu vert foncé, soluble en vert bleuâtre dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse devient jaune par HCl. La solution sulfurique jaune rouge devient vert bleu par dilution. Sur bain acide, teint la laine en vert.
n sulfone.		D. R. P. 48523.	
SO ² H ² puis PbO ² .		D. R. P. 50293.	L'oxydation bleuit ces couleurs (D. R. P. 61478).
Bisulfite puis PbO ² .		D. R. P. 64736.	Le bisulfite remplace Cl par SO ³ H.
SO ² H ² puis PbO ² .			
n oxyde.		B. F. 240788.	
SO ² H ² puis on oxyde		P. A. F. 5762.	
—		D. R. P. 64736.	La leucobase est traitée par un sulfite qui remplace Cl par SO ³ H, puis on oxyde.
		D. R. P. 64736.	
		—	On traite la leucobase par un sulfite puis on oxyde.
n sulfone avant oxydation.		D. R. P. 71156.	
—	Bleu patenté surfin extra BN., bleu carmin extra [M.].	81, D. R. P. 46384.	Poudre bronzée soluble dans l'eau en bleu devenant vert par C ² H ⁴ O ² et vert, puis jaune par HCl; par NaOH il n'y a pas de changement; à chaud, violet. La solution sulfurique jaune devient verte par dilution. Teint la laine en bleu vert.
n sulfone puis oxyde.	Cyanine B. [M.].	D. R. P. 64736.	Poudre soluble en bleu indigo dans l'eau, teignant la laine et la soie en bleu moins vert que le bleu patenté.
n l'oxyde par SO ² Fe		D. R. P. 60961.	
	Vert brillant [P.] [B.] [By.] [C.] [M.], vert malachite G. [B.], vert diamant G. [B.], nouveau vert Victoria [A.], vert solide [Mo.], vert émeraude.	188, 206, 270, D. R. P. 4322.	Le sulfate est en cristaux mordorés solubles en vert dans l'eau et dans l'alcool. Par addition de HCl, sa solution aqueuse devient rouge et elle précipite en vert par NaOH. La solution sulfurique est jaune; par dilution elle devient jaune vert puis vert. Teint la soie, la laine soufrée, le jute et le coton mordancé au tannin, en vert plus jaune que le vert malachite.
H-O ⁴ puis PbO ² .		D. R. P. 11412.	
lu ramile.		D. R. P. 27789.	
bCl ³ .			

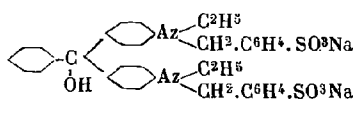
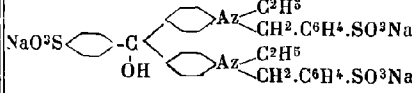
<i>Dérivés chlorés.</i>		Diéthylaniline.	$C^6H_4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{cases}$
		—	$C^6H_4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{cases}$
<i>Dérivés aminés.</i>		—	$C^6H^2Cl^2CHO$
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$
		—	—
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzHR} \\ \text{ou } R^2 \end{cases}$
<i>Dérivés nitrés.</i>		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{cases}$
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{cases}$
<i>Dérivés hydroxylés.</i>		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH ou R} \end{cases}$
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	Vert brillant.	—	—
<i>Dérivés aminosulfoniques.</i>		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzHR} \\ \text{ou } R^2 \end{cases}$
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$
<i>Dérivés hydroxysulfoniques.</i>		Éthylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH ou R} \end{cases}$
<i>Dérivés butylés.</i>		Di —	—
<i>Dérivés amylés.</i>		Dibutylaniline.	$C^6H^5.CHO$
		—	$C^6H^5.CCl^2$
<i>Dérivés phénylés.</i>		Diamylaniline.	$C^6H^5.CHO$
		—	$C^6H^5.CCl^2$
	Diphényldiaminotri- phénylméthane.	Benzyl-diphénylam.	—
<i>Dérivé chloré.</i>		Diphénylamine.	$C^6H^5.CCl^2$
		—	$C^6H^5.CHO$
<i>Dérivé nitré.</i>		Diphénylamine.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{cases}$
<i>Dérivé sulfonique.</i>	Viridine.	—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzO} \end{cases}$
	?	Diphénylamine-sulfo	$C^6H^5.CHO$
<i>Dérivés benzylés.</i>		—	$C^6H^5.CCl^2$
<i>Dérivés m.-hydroxylés.</i>		Mono et dibenzyla- niline.	—
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{HO} \end{cases}$

³.		D. R. P. 55621.	On peut aussi traiter le diazo de la leucobase m.-aminée par Cu²Cl₂.
ZnCl² puis PbO².		285.	Vert.
—		D. R. P. 25827.	Vert.
benzyle, sulfone et oxyde.		D. R. P. 37067.	
1 rodinitrobenzene.		D. R. P. 63026.	
O².		D. R. P. 50293.	
H-O⁺ puis PbO².		270.	Vert bleuâtre.
—			Vert.
ZnCl² puis PbO².		D. R. P. 46384.	
⁴O-H².		D. R. P. 14944, 18959.	Pouvoir colorant faible.
⁴ sulfone avant d'oxyder.		D. R. P. 50293.	
⁴ fait agir le chlorodinitrobenzène, sulfone et oxyde.		D. R. P. 66791.	
⁴ sulfone avant oxydation.		D. R. P. 71156.	
⁴ oxyde.		D. R. P. 46384, 18959, 151.	
—		D. R. P. 18959, 151, 250.	
Chloraniline ou AsO⁴H³		250, 256, D. R. P. 8251.	
ClC⁴.		B. F. 70876, 151, 250.	
1 oxyde.		126.	
2-naphtoldibromé.	Viridine.	D. R. P. 11412.	Vert insoluble dans l'eau.
Ch rauile.		285.	
⁴ oxyde.		D. R. P. 16707.	
—		250.	
⁴O-H².	Vert alcalin [Br. S.].	D. R. P. 73126.	Soluble en vert dans l'eau. Par HCl précipité et par NaOH coloration brune. La solution sulfurique rouge fuchsine devient verte et précipite par dilution.
⁴ oxyde.	Vert de Paris [P.].	51, B. F. du 28 sept. 1869.	Vert insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.
P O.		D. R. P. 74014.	Vert bleu.

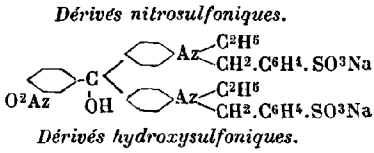
Dérivés sulfoniques.		Mono ou dibenzylaniline sulfonique.	
Dérivés m.-hydroxysulfoniques.		Mono ou dibenzylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$
Dérivés méthyléthylés.		Méthyléthylaniline.	$C^6H^5 \cdot CHO$ ou $C^6H^5 \cdot CCl$
Dérivé m.-chloré.	D.M.A.D.P. méthanone. m. - aminodiméthyl - diéthyl-triphényl - méthane.	Diéthylaniline.	
Dérivé m.-hydroxyle.	D.R.A.D.P. méthanone.	Diméthylaniline.	
Dérivé m.-aminosulfonique.		Méthyléthylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$
Dérivé m.-hydroxysulfonique.		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OR} \end{cases}$
Dérivés méthylbutylés.		Méthyléthylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzRH} \\ \text{ou AzR}^2 \end{cases}$
Dérivés méthylamylés.		Diéthylaniline.	Diméthylaniline.
Dérivés méthylphénylés.		Méthyléthylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$
Dérivés m.-hydroxylés.		Méthylbutylaniline.	$C^6H^5 \cdot CHO$ ou $C^6H^5 \cdot CCl$
— — sulfoniques.		Méthylamylaniline.	—
Dérivés méthylbenzylés.		Méthylidiphénylam.	—
Dérivé m.-chloré.		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$
Dérivés m.-hydroxylés.		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OR} \end{cases}$
Dérivés sulfoniques.		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$
		Diméthylaniline.	Méthylbenzylaniline
		m. - amino p. - diméthyl - dibenzyl - diamino - triphényl - méthane	$C^6H^5 \cdot CHO$ à 120 C
			Dibenzylaniline.
			Méthylbenzylaniline
			$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OR} \end{cases}$
			—
			$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$
		Diméthylaniline.	—
			Dibenzylaniline.
			Méthylbenzylaniline
			$C^6H^5 \cdot CHO$
			Méthylbenzylaniline sulfonique.
			$C^6H^5 \cdot CHO$



MnO ₂ , Cr ² K ² O ⁷ .	D. R. P. 9569.	
On sulfone avant oxydation.	D. R. P. 74014.	Vert bleu.
	151, D. R. P. 18959.	
hCl ³ .	D. R. P. 29789.	
Cu ² Cl ² sur le diazo puis oxydation.	D. R. P. 55621.	
PbCl ³ .	D. R. P. 29789.	
PbO ² .	D. R. P. 46384.	
—	—	
On sulfone avant oxydation.	D. R. P. 50293.	
—	—	
On sulfone avant d'oxyder.	D. R. P. 46384.	
—	151, D. R. P. 18959.	
	—	
PbO ² .	D. R. P. 46384.	
—	—	
On sulfone avant d'oxyder.	—	
—	—	
PbO ² .	D. R. P. 48928.	
—	—	
Cu ² Cl ² sur le diazo puis oxydation.	D. R. P. 55621.	
hO ² .	D. R. P. 46384.	
—	—	
—	D. R. P. 50286.	
—	—	
On sulfone avant oxydation.	—	Vert sulfo B. [P.], vert lumière bleuâtre S.F. [B.], vert acide [By.].
PbO ² .	D. R. P. 50782.	Poudre brun noir soluble en vert dans l'eau. La solution devient jaune brun par HCl. La solution sulfurique est jaune, elle devient verte par dilution. Sur bain acide, teint la laine et la soie en vert.

<i>Dérivé m.-chlorosulfonique.</i>	Leucobase <i>m.-chloréc.</i>		
<i>Dérivés m.-aminosulfoniques.</i>	Dibenzylaniline.	Diméthylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{AzH}^2 & \end{cases}$
	Méthylbenzylaniline.	—	—
	Dibenzylaniline.	—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{AzRH} & \\ \text{ou R}^2 & \end{cases}$
<i>Dérivés m.-hydroxysulfoniques.</i>		Méthylbenzylaniline	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OR} & \end{cases}$
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OH} & 3 \end{cases}$
	Diméthylaniline.	Dibenzylaniline.	—
<i>Dérivés éthylphénylés.</i>	—	Éthylidiphénylam.	$C^6H^5.CHO$
<i>Dérivés m.-hydroxylés.</i>		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OH} & \end{cases}$
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OR} & 3 \end{cases}$
<i>Dérivé m.-hydroxysulfonique.</i>		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OH} & \end{cases}$
<i>Dérivés éthyl p.-crésylés.</i>		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OR} & 3 \end{cases}$
<i>Dérivé hydroxysulfonique.</i>	r.E.D.A.D.P. méthanone	<i>m.-éthoxy ou éthoxy phényl p.-crésyl- aniline.</i>	
<i>Dérivés éthylbenzylés.</i>	Diéthylaniline.	Éthylbenzylaniline.	$C^6H^5.CHO$ a 120° C.
	—	Dibenzylaniline.	—
<i>Dérivés m.-hydroxylés.</i>		Éthylbenzylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OR} & \end{cases}$
		—	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{OH} & \end{cases}$
		— sulfo.	—
	Diéthylaniline.	—	—
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	—	Dibenzylaniline.	—
		Éthylbenzylaniline sulfonique.	—
		Éthylbenzylaniline.	$C^6H^5.CHO$
		—	—
<i>Dérivés aminosulfoniques.</i>	Dibenzylaniline.	Éthylbenzylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{AzH}^2 & 3 \end{cases}$
	—	Diéthylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} & 1 \\ \text{AzRH} & 3 \\ \text{ou R}^2 & \end{cases}$

SO ₂ H ² puis oxydation.		D. R. P. 55621.	
On sulfone avant oxydation.		D. R. P. 50440.	
—		—	
—		D. R. P. 50293.	
On sulfone avant oxydation.		D. R. P. 46384.	
—		—	
—		D. R. P. 50286.	
PbO ₂ .		—	
PbO ₂ .		D. R. P. 46384.	
—		—	
On sulfone avant oxydation.		—	
—		—	
PbCl ₂ .		D. R. P. 63260.	
PbO ₂ .		D. R. P. 48928.	
—		—	
—		D. R. P. 46384.	
—		—	
—		D. R. P. 69199.	
—		D. R. P. 50286.	
—		—	
PbO ₂ .	Vert Guinée B. [A.].	D. R. P. 50782.	Poudre vert foncé soluble en vert dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse devient jaune brun par HCl et précipite en vert par BaCl ₂ . La solution sulfurique est jaune, par dilution elle devient jaune rouge, jaune vert, puis vert. Sur bain acide, teint la laine et la soie en vert.
On sulfone avant oxydation.	Vert sulfo J. [P.], vert lumière jaunâtre SF. [B.], vert acide [By.] [C.].	304.	Mêmes réactions que le vert sulfo B. Teint la laine en nuances plus jaunes.
On sulfone avant oxydation.		D. R. P. 50440.	
—		D. R. P. 50293.	

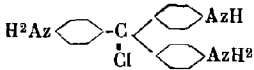


Dérivés méthyléthylbenzyles.

Dérivés m.-hydroxylés.

Dérivés m.-aminosulfoniques.

Dérivés m.-hydroxysulfoniques.



Dibenzylaniline.	Diéthylaniline.	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{array}$
	Éthylbenzylaniline sulfonique.	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
	Éthylbenzylaniline.	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OR} \end{array}$
Diéthylaniline.	—	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{array}$
—	—	—
Méthylbenzylaniline.	Dibenzylaniline.	—
Éthyl —	Méthyléthylaniline.	$\text{C}^6\text{H}_5, \text{CHO}$ 120° C.
Di —	—	—
Méthyl —	—	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{array}$
Éthyl —	—	—
Di —	—	—
Éthyl —	Diméthylaniline.	—
Méthyl —	Diéthyl. —	—
	Éthylbenzylaniline.	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{array}$
	—	—
	Méthylbenzylaniline	—

§ 3. — Couleurs

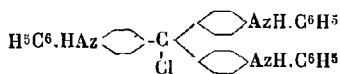
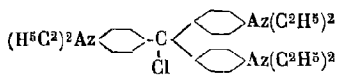
Benzène.	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
Aniline.	<i>p.</i> -toluidine.
—	—
—	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzH}^2 \end{array}$
—	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
— (sulfate).	—
—	$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CHCl}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{array}$
—	<i>p.</i> -nitrobenzylaniline.
—	$\text{SO}^2\text{H}.\text{CH}^3$
—	Alcool méthyl-lique.
—	Diméthylaniline.
—	Violet méthyle

		Aniline.	CH ³ Cl CCl ⁴
	O ² AzC ⁶ H ⁵ CH = AzC ⁶ H ⁵	—	
	H ⁵ C ⁶ AzHCH ² AzHC ⁶ H ⁴	—	
	Diaminodiphénylméthane.	—	
	Diaminotriphénylméthane.		
	Aurine.		
	Leucaniline.		
	—		
	—		
Dérivé chloré.		o.-chloraniline.	p.-toluidine.
Dérivés hydroxylés.		o.-anisidine.	C ⁶ H ⁴ < CHO ¹ AzO ²
		—	p.-toluidine.
		m. anisidine.	C ⁶ H ⁴ < CHO ¹ AzO ²
Dérivés sulfoniques.	Pittacalle.	AzH ³ .	
	Pararosaniline.		
	Leucaniline.	Aniline p.-sulfonique.	Chlorure dep. nitrobenzyl
Dérivés méthylés.		Monométhylaniline.	C ⁶ H ⁴ < CHCl ² AzO ²
		—	C ⁶ H ⁴ < CHO AzH ²
	T.M.D.A.D.P. méthanol.	Aniline.	C ⁶ H ⁴ < CHO AzO ²
		Diméthylaniline.	C ⁶ H ⁴ < CHO AzH ²
		—	C ⁶ H ⁴ < CHO AzH ²
	Tétraméthyl-diamino-p.-hydroxytriphénylméthane.		
	Tétraméthyl-diamino-p.-nitrotriphénylméthane.		
	D.M.D.A.D.P. méthanol.	—	
Mélange de :		Diméthylaniline.	
	H ³ C.HAz < C < Az(CH ³) ² Cl	—	
		—	
et de	(H ³ C) ² Az < C < Az(CH ³) ² Cl	—	Chloral.
		—	Chlorure d nitrobenzyle
		—	

Sur toluène, FeCl ² .	D. R. P. 66125.	devient rouge par dilution. Teint en rouge la laine, la soie et le coton mordancé au tannin.
Sur benzène et Fe-Cl ⁶ .	D. R. P. 23784.	
- H, ou azobenzène.	333.	
— —	D. R. P. 61146.	
H, réduction et oxydation.	D. R. P. 17082.	
H ⁺ .		
oxyde métallique Fe, Mn, Cu).	D. R. P. 19484.	
acétone et MnO ² .	D. R. P. 70905.	
alcol méthylique, tribrique et MnO ² .	D. R. P. 72032.	
- H ² .		
réduit et oxyde. Rosanisidine.	555.	Violet rouge fluorescent.
1-0-H ² .	—	—
réduit et oxyde.	291.	Violet bleu.
sulfate de potasse	212, 225, 232.	Teint en bleu la laine soufrée et le coton mordancé au tannin
	D. R. P. 19715.	On sulfone puis oxyde.
	P. A. H. 4809.	
	D. R. P. 15120.	
Cl ² .	D. R. P. 23784.	Violet rouge, mélange de dérivés di et triméthylés.
	D. R. P. 16710.	
puis on oxyde.	D. R. P. 27032.	
Z Cl ² , réduction puis oxydation.	259, 266, 286, D. R. P. 16707.	
Cl ² , puis PbO ² .	D. R. P. 16710.	
Al ³⁺ , a 180° C., puis on oxyde.	D. R. P. 31321.	Violet rouge. En faisant agir sur ce violet le chlorure de benzyle dinitré, on a un vert peu soluble (D. R. P. 63026).
oxydation puis oxydation.	D. R. P. 16105, 17082.	
.	306, D. R. P. 27032.	
6Al, Cr-O ² K ² , Hg(AzO ²) ²	39, 82.	
K, Cl ² .	B. F. 71970.	
Cl ² .	B. F. 73925.	C'est un mélange de tétra, de penta et d'hexaméthylrosaniline, où dominent les deux dernières. Il a des propriétés analogues au violet cristallisé et a les mêmes emplois, mais il donne en teinture des nuances un peu plus rougeâtres.
Sur ranile.	198.	
	228, 282, D.	
	[By.][C.][M.] etc.	
	R. P. 8251,	
	11811.	
propicrine.	D. R. P. 12096.	
oxydant.	214.	
F-Cl.	D. R. P. 14945.	

de oxyde. PbCl ² . CBr ⁴ .	Vert méthyle [P.] [By.], vert étincelle [Mo.], vert double [K.], vert solide, vert lumière, vert en poudre, vert de méthylaniline.	26.	<i>Violet pentaméthylé.</i>
AsO ³ CH ³ .			
CBrCl. CBrCl.	Vert éthyle, vert méthyle [By.].	96.	Cristaux verts, solubles en bleu vert dans l'eau, insolubles dans l'alcool amylique. Par HCl, rouge jaune passant par dilution au jaune vert. La solution sulfurique rouge jaune devient jaune vert par dilution. Teint la soie en vert.
Chloranile à 100-110° C. I ² -H ² .		78.	Teint en vert la laine soufrée (hyposulfite et un acide) et le coton mordancé au tannin.
		73.	Violet rouge insoluble dans l'eau, soluble dans les carbonates alcalins, l'alcool. Sa solution sulfurique est jaune d'œuf. Teint la laine, la soie et les mordants métalliques.
CrCl ³ . Chloranile. AlCl ³ . ZnCl ² . ZnCl ² ou AlCl ³ .		B. F. 73925. 232. D. R. P. 26016. D. R. P. 29943. 276, D. R. P. 28318. 284, D. R. P. 32829. 223, D. R. P. 14621. D. R. P. 66511. D. R. P. 12096. D. R. P. 29960. 29962, 34607. D. R. P. 34463.	
AlCl ³ .			
—			
—			
FeCl ³ à 130° C.	Violet cristallisé [P.], violet cristallisé 5 BO. [B.] [L.].	D. R. P. 41929.	Cristaux bronzés bien définis solubles en violet dans l'eau, l'alcool. Par addition de HCl la couleur passe au bleu, puis au vert et enfin au jaune; par dilution les mêmes colorations se reproduisent dans l'ordre inverse. La soude donne un précipité de carbinol; avec la soude alcoolique on a les éthers de ce carbinol. La solution sulfurique jaune devient, par dilution, verte, bleue, puis violette: teint en violet la soie, la laine et le coton mordancé au tannin.
SO ² H ² puis oxyde.		D. R. P. 61815.	
—			
AlCl ³ , on oxyde ensuite.		293. 268, D. R. P. 29964.	
ZnCl ² ou HCl. On oxyde.		283.	
HCl		D. R. P. 27032.	
PbCl ² ou PbOCl ² .		D. R. P. 27789.	
—		D. R. P. 64270.	
CBr ⁴ .		Bl. (1895), 558.	Vert différant du <i>Vert méthyle</i> par sa couleur et ses propriétés.
HCl puis PbO ² .		78.	Violet moins bleu que le violet cristallisé, teignant la laine, la soie et le coton mordancé au tannin et faiblement les mordants métalliques.

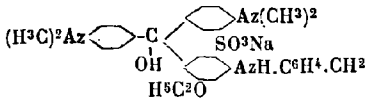


<i>Dérivés aminés.</i>	T.M.D.A.D.P. méthanone	Tétraméthyl <i>m.</i> -phénylène diamine.	
<i>Dérivés nitrés.</i>		Violet de Paris.	CClO ² CCl ² .
<i>Dérivés hydroxylés.</i>		Diméthylaniline <i>o.</i> -méthoxylée.	
		—	CClO ² CCl ² .
		Diméthylaniline <i>m.</i> -éthoxylée.	COCl ² .
<i>Dérivés sulfoniques.</i>		Violet cristallisé.	
	T.M.D.A.D.P. méthanol	Aniline <i>m.</i> -sulfonique.	
	—	Diméthylaniline <i>m.</i> -sulfonique.	
	T.M.D.A.D.P. méthanol disulfonique.	Diméthylaniline.	
<i>Dérivés éthylés.</i>	T.E.D.A.D.P. méthanol.	Aniline.	
		Monéthylaniline.	C ⁶ H ⁴ —CHO AzH ⁴ .
		Diéthylaniline.	C ⁶ H ⁴ —CHO AzO.
	T.E.D.A.D.P. méthanol.	Monéthylaniline.	
		Diéthylaniline.	CH ² O. CCl ⁴ . COCl ² .
		—	—
		—	—
	T.E.D.A.D.P. méthane.	—	—
	— méthanol.	—	—
	— méthanone.	—	—
		—	CCl(OC ² H ⁵) ² .
		—	CClO ² .CCl ² .
		—	CCl ⁴ S.
		—	Ac. formique ou ses éther- Formines de glycérine.
	T.E.D.A.D.P. méthanol.	Diéthylaniline <i>m.</i> -sulfonique.	
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	—	Diéthylaniline.	
	disulfonique.	—	
<i>Dérivés amylés.</i>	Diamylamine.	—	CCl ⁴ S. CClO ² CCl ² .
<i>Dérivés phényles.</i>		Diphénylamine.	<i>p.</i> -toluidine.
	Aurine.	Diphénylamine.	C ² Cl ⁶ . CCl ⁴ . CHI ³ . Ac. oxalique
		—	
		—	
		—	



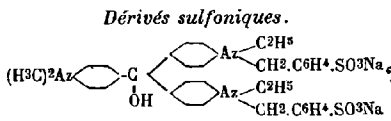
AlCl ₃ .		D. R. P. 27789.	Violet bleu noir très soluble.
		D. R. P. 34607.	
Y lange nitrosulfu- rique.		D. R. P. 59230.	
✓ H ₂ .		D. R. P. 2096, 28884.	Les ac. sulfoniques, dans ces conditions, se forment difficilement.
AlCl ₃ .		D. R. P. 27789.	Violet bleu.
		D. R. P. 34607.	
AlCl ₃ .		73.	Teint en bleu la laine, la soie et le coton mordancé au tannin.
Al ₂ O ₃ .		D. R. P. 68291.	
—		D. R. P. 69654, 69777.	
—		D. R. P. 65047.	
HCl.		D. R. P. 27032. D. R. P. 16710.	
meréduit puis oxyde		285, D. R. P. 16710.	Violet.
HCl puis on oxyde.		D. R. P. 27032. 101.	
		D. R. P. 66511. D. R. P. 26016.	
AlCl ₃ .		D. R. P. 29943, 29962.	
Zn ²⁺ .		101.	
bo- H ₂ AlCl ₃ .		D. R. P. 27032. D. R. P. 27889.	Poudre cristalline verte soluble dans l'eau en violet bleu. Par HCl rouge jaune, par NaOH précipité gris violet. La solution sulfurique brun jaune devient verte par dilution, puis bleue, puis violette. Teint en bleu violet la laine, la soie, le jute et le coton mordancé au tannin.
AlCl ₃ .	Violet hexa-éthylé [P.], violet à l'éthyle [B.] [I.].	276, D. R. P. 28318.	
		D. R. P. 29960, 29962, 34607.	
		284, D. R. P. 32829.	
— on oxyde en- suite.		268, D. R. P. 29964.	
—		D. R. P. 61815.	
		D. R. P. 69654, 69777.	
		D. R. P. 65047.	
		D. R. P. 32829. D. R. P. 34607.	
1-0-H ₂ Aniline à 180° C.	Azuline.	127.	
AlCl ₃ .	Bleu de diphénylamine à l'alcool, bleu direct.	D. R. P. 66511. B. F. 70876.	Poudre brune à odeur de diphénylamine, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud. La solution sulfurique est brun jaune. Ne sert qu'à l'état d'ac. sulfonique.
✓ H ₂ .			
Al ₂ O ₃ .			

		Diphénylamine.	—	Chlorure de nitrobenzyle
			—	$C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ AzO^2 \end{cases}$
	Diphényldiaminodiphénylméthane.	—		
	p.-nitrobenzyl-diphénylamine.	—		
<i>Dérivés sulfoniques.</i>				
$NaO^2S.H^4C^6.HAz.H^4C^6.C(C^6H^4.AzH.C^6H^5)^2$	Bleu de diphénylamine.			
OH				
$(NaO^2S.H^4C^6.HAz.H^4C^6)^2C.C^6H^4.AzH.C^6H^5$	—			
OH				
$(NaO^2S.H^4C^6.HAz.H^4C^6)^2C.OH$	—			
		Diphénylamine sulfonique.	CH ² O.	
		—		
	Diphényl-disulfodiaminodiphénylméthane.	—	C ² H ⁴ O ² .	
		—		
				Méthyl-diphénylamine sulfonique.
	Pararosaniline.			
<i>Dérivés benzylés.</i>		Dibenzylaniline.	ClO ² S.C.Cl ² .	
		—	CCl ² S.	
		—	CClO ² CCl ² .	
<i>Dérivé aminé.</i>		Benzylaniline.	$C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ AzH^2 \end{cases}$	
<i>Dérivé hydroxylé.</i>		—		
<i>Dérivés naphtylés.</i>		Phényl- α -naphtylamine.	$C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ OH \end{cases}$	Ac. oxalique.
		Pararosaniline.		
<i>Dérivés méthyléthylés.</i>	T.M.D.A.D.P. méthanol.	Méthyléthylaniline.		
	—	Diéthylaniline.		
	— méthanoae.	—		
	T.E.D.A.D.P. méthanol.	Méthyléthylaniline.	COCl ² .	
		—		
		—	CCl(OC ² H ⁵).	

α -naphтол dibromé. Perchlorure de fer.		126. D. R. P. 14945.	
On réduit, phényle et oxyde.		D. R. P. 16707.	
. - nitrotoluène, FeCl ³ à 170° C.		D. R. P. 67013.	
FeCl ³ à 130° C.		D. R. P. 41929.	
100° H ² à 40-45° C.	Bleu alcalin D. [A.].		Poudre bleu foncé insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude en bleu, avec une odeur de diphénylamine. Par HCl précipi- té bleu, par NaOH violet gris, à chaud rouge brun. Dans SO ⁴ H ² rouge brun, par H ² O pré- cipité bleu. Teint comme le bleu Nicholson.
- 70-75° C.	Bleu de Bavière DSF. [A.].		Poudre bleu indigo, peu soluble en bleu dans l'eau, par HCl la couleur fonce, par NaOH elle devient brun rouge. Dans SO ⁴ H ² brun rouge, devenant bleu par dilution. Teint la soie en bleu sur bain de savon.
- 100° C.	Bleu de Bavière DBF. [A.].		Soluble en bleu dans l'eau, insoluble dans l'al- cool. Par HCl rien, par NaOH brun rouge. Dans SO ⁴ H ² jaune brun, par H ² O vert puis bleu. Teint en bleu le coton et la soie.
FeCl ⁶ .		D. R. P. 73092, 76072.	Les alcalis décolorent ses solutions, les ac. les recolorent. La solution sulfurique est rouge brun.
		D. R. P. 73178.	
100° H ² .			
On phényle puis on sulfone.	Bleu méthyle [C.], bleu méthyle MBJ pour coton [O.], bleu vert brillant pour co- ton [By.], bleu méthyle à l'eau [B.].	D. R. P. 14621. D. R. P. 32829. D. R. P. 34607. D. R. P. 74014.	Même réaction que le bleu de Bavière.
		B. 23, 1981.	
β -naphtylamine à 125° C.		127.	
HCl puis oxydation.		D. R. P. 27032.	
P Cl ³ .		D. R. P. 27789.	
A Cl ³ .		D. R. P. 26016.	
Zn Cl ² .		D. R. P. 29943. D. R. P. 28318.	

<p><i>Dérivés sulfoniques.</i></p>  <p>$(H^3C)^2Az$  -C  Az(CH³)² SO^3Na H^3C^2O</p>	<p>T.M.D.A.D.P.méthanone Le violet précédent.</p> <p>?</p>	<p><i>m.</i>-éthoxyphényl-<i>p.</i>-crésylamine.</p>	
<p>Dérivés méthylbenzylés.</p>	<p>Violet de Paris. Leucobase du violet. T.M.D.A.D.P.méthanone. T.M.D.A.D.P. méthanol. T.M.D.A.D.P.méthanone. — méthanol.</p>	<p>Monobenzylaniline. — — Méthyl. — — — — — —</p>	<p>$H^3C^6 \begin{cases} CHO \\ AzH^3 \end{cases}$ CCl⁴S.</p>
<p><i>Dérivés sulfoniques.</i></p>	<p>T.M.D.A.D.P.méthanone. — méthanol. Violet benzylé. Leucobase du violet beuzylé. D.M.D.B.D.A.D.P. méthane disulfonique.</p>	<p>Dibenzylaniline. — Diméthylaniline. Méthylbenzylaniline sulfonique. Dibenzylaniline sul- fonique. Méthylbenzylaniline sulfonique. Dibenzylaniline sul- fonique. Méthylbenzylaniline sulfonique. Méthylbenzylaniline <i>m.</i>-sulfonique. Monobenzylaniline sulfonique. Méthyl — Méthylbenzylaniline sulfonique.</p>	
<p>Dérivés méthylxylés. <i>Dérivés hydroxylés.</i></p>	<p>T.M.D.A.D.P.méthanone.</p>	<p><i>m.</i> - méthoxy ou éthoxyphényl-<i>m.</i>- xylie amine.</p>	
<p><i>Dérivés hydroxysulfoniques.</i></p>	<p>T.M.D.A.D.P. méthanol.</p>	<p>Le violet précédent.</p>	
<p>Dérivés méthylnaphtylés.</p>	<p>T.M.D.A.D.P.méthanone.</p>	<p>α-naphtylamine.</p>	
<p>Dérivés éthylisobutylés.</p>	<p>T.E.D.A.D.P. —</p>	<p>Diisobutylaniline.</p>	
<p>Dérivés éthylamylés.</p>	<p>T.E.D.A.D.P.méthanone. — méthanol.</p>	<p>Diamylaniline. Amyl —</p>	
<p>Dérivés éthylphénylés.</p>	<p>T.E.D.A.D.P. méthanol.</p>	<p>Éthyl-diphénylam. —</p>	<p>$C^3H^3O^4$ CCl²CCl³.</p>
<p>Dérivés éthylbenzylés.</p>	<p>T.E.D.A.D.P. méthanol. — méthanonone.</p>	<p>Diphénylamine. Éthylbenzylaniline.</p>	<p>$H^3C^6 \begin{cases} CHO \\ AzH^3 \end{cases}$</p>

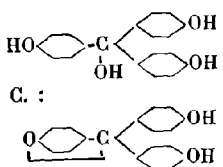
H^+ fumant.	Violet à l'acide 6 BN. [B.] [I].	D. R. P. 62539. —	Poudre violette soluble dans l'eau et dans l'alcool en bleu violacé, par addition de HCl violet sale tirant vers le rouge brun, par NaOH précipité violet. Dans SO^+H^2 rouge brun devenant violet par dilution. Teint la laine et la soie en violet résistant aux alcalis. AzH^3 la décolore, mais après évaporation la couleur reparait.
Chl rare de benzyle		D. R. P. 31509. D. R. P. 27032. D. R. P. 50440. D. R. P. 27032. D. R. P. 16710.	Selon la température et la quantité de $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$ on introduit plus ou moins de groupe C^7H^7 . Pour oxyder plus facilement ou nitrose la leucobase, on oxyde puis dénitrose par un ac. concentré (D. R. P. 66712).
hCl^2 . puis oxydation. H^+ .		D. R. P. 32829. D. R. P. 27789. D. R. P. 27032.	Violet très bleu peu sensible aux acides.
K^2O^7 .	Violet à l'acide 7 B. [B.] [I].	D. R. P. 31509.	
—		D. R. P. 62339.	Poudre violette soluble en violet bleu dans l'eau et l'alcool, par HCl vert, par NaOH violet bleu. Dans SO^+H^2 , orangé rouge devenant violet par dilution. Teint la soie et la laine en violet bleu.
H^2 à 5 % SO^3 , puis PbO^2 , K^2O^7 .		D. R. P. 69654. D. R. P. 62339.	
—		—	
P O^4 .		D. R. P. 65047. D. R. P. 69654, 69777.	
no sulfone et oxyde.		—	
—		—	
PbCl^2 .		D. R. P. 62539.	
H^2 à 24 % SO^3 , à 6° C.		D. R. P. 64217. —	
PbCl^2 .		D. R. P. 31321. D. R. P. 27789.	Bleu pur.
—		—	
Pb J^2 .		D. R. P. 27032. B. F. 103972. D. R. P. 34607. D. R. P. 27032. D. R. P. 27789. D. R. P. 16710.	

<p><i>Dérivés sulfoniques.</i></p>  <p><i>Dérivés amylophénylés.</i> <i>Dérivés phénylorésylés.</i> <i>Dérivés méthyléthylphénylés.</i></p> <p><i>Dérivés méthylamybenzylés.</i> <i>Dérivés éthylamybenzylés.</i></p>	T.E.D.A.D.P. méthanol.	Éthylbenzylaniline.	
	— —	Benzylaniline.	
	— méthanoque.	Dibenzylaniline.	
	D.E.D.B.D.A.D.P. méthane disulfonique.	Éthylbenzylaniline sulfonique.	$C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ Az H \end{cases}$
		Méthylaniline.	
	— —	Di —	
	T.M.D.A.D.P. méthanol disulfonique.	Éthylbenzyl — sulfo	
	T.M.D.A.D.P. méthanol.	— — <i>m.</i> -sulfo.	
	— —	Éthyl — —	
	— —	Di — —	
T.M.D.A.D.P. méthanol.	Amyldiphénylam.	$C^2H^2O^4$	
T.E.D.A.D.P. —	Diphénylamine.	<i>p.</i> -toluidine.	
T.M.D.A.D.P. méthanol.	Éthylphénylamine		
T.E.D.A.D.P. —	Méthyl — —		
T.E.D.A.D.P. méthane disulfonique.	Éthylbenzylaniline.		
— —	Méthylbenzylaniline		
— —	— —		
D.M.D.B.D.A.D.P. méthane disulfonique.	Méthylaniline.		
— —	Di — —		
T.M.D.A.D.P. méthanol.	Amylbenzylaniline.		
T.E.D.A.D.P. —	Amylbenzylaniline.		

§ 4. — Couleurs

Phénol.	$C^6H^5.CCl^3$
Hydroxydiphénylméthanone.	—
—	$C^6H^5.CH.O$
Ac. salicylique.	$C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ AzO^3 \end{cases}$
Résorcine.	$C^6H^5.CCl^3$

§ 5. — Couleurs

<p>et à 180° C. :</p> 	Phénol.	CO
	—	CH^2O^2
	—	$C^2H^2O^4$
	—	$CHCl^3$
	—	CCl^4
	—	—
	—	CCl^3AzO^2
	—	$C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ HO \end{cases}$
	<i>p.</i> -dihydroxydiphénylméthane.	—

a oxyde.		D. R. P. 27032.	
bCl ² .		D. R. P. 27789.	
ZnCl ² puis PbO ² .	Violet acide 6 B. [A.], violet for- myle [C.].	D. R. P. 50782.	Violet teignant la laine et la soie.
F ² SO ³ .		D. R. P. 62539.	Les nuances résistent aux alcalis.
—		—	
a oxyde.		D. R. P. 69654, 69777.	
m sulfone et oxyde.		—	
		—	
		B. F. 103972.	Bleu vert insoluble.
Br.		198.	Bleu insoluble se sulfonant.
		D. R. P. 27032.	
		—	
		—	
		D. R. P. 62339.	
		—	
		—	
		D. R. P. 27032.	

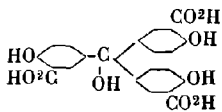
p.-dihydroxylées.

PhCl.		D. R. P. 4322.	} Benzaurine. Poudre cristalline jaune brique soluble en jaune dans l'alcool, l'éther et l'ac. acétique. Teint en jaune la laine et la soie.
m oxyde.		210.	
—		307.	
		D. R. P. 75803.	Rouge.
		D. R. P. 4322.	Teint directement en jaune le coton et la soie. Par Br donne un corps semblable à l'éosine.

p.-trihydroxylées.

ZnCl ² a 120.		Bl. 31, 340.	} Insoluble dans l'eau, soluble en rouge dans les alcalis et en jaune dans l'alcool. Par add. de HCl: à la solution alcaline, précipité cristallin, à la solution alcoolique, rien. Par add. de NaOH à la solution alcoolique, couleur rouge cerise. Dans SO ³ H ² jaune. Sert à colorer les papiers peints et à l'impression sur soie.
SO ³ H ² à 100-130° C.		J. pr. (2), 23, 549; 25, 273.	
NaOH.		B. F. 54910, 136.	
ZnCl ² .	} Aurine, ac. rosolique C ¹⁹ .	Bl. 50, 2.	
VCl ² .		P. A. H. 12155.	
Cl ² .		B. 16, 1275.	
		184, 211, D. 16, 2834.	
LiO ² Na.		316.	

Dérivés carboxylés.

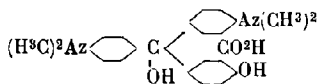


Dérivés hydroxylés.

Dérivés carboxyhydroxylés.

<i>p.</i> - dihydroxydiphénylméthane. Pararosaniline.	Phénol.	
Dihydroxydiphénylméthane.	Ac. salicylique.	
Dihydroxydicarboxy-diphénylméthane.	Phénol.	
?	Ac. salicylique.	CH ² O
	Résorcine.	CH ² O ²
Méthylpyrogallol diméthylé.	Pyrogallol. Pyrogallol diméthylé.	CH ² O ² O
—	Pyrogallol diéthylé.	O
Tétrahydroxy-dicarboxy-diphénylméthane.	Phénol.	AzO ² Na
—	Ac. salicylique.	—
—	Résorcine.	—
—	β-résorcylrique.	—
—	Ac. gallique.	—
Hexahydroxydicarboxy-diphénylméthane.	Phénol.	—
—	Résorcine.	—
—	Ac. gallique.	—

§ 6. — Couleurs *p.*-dia-



T.M.D.A.D.P.méthane.	Phénol.	
— —	Résorcine.	
— —	Pyrogallol.	
— thio —	Pyrogallol.	
T.M.D.A.D.P. méthanol.	Phénol.	
—	— 2 carbonique.	
—	— 3 hydroxylé.	
—	— 2.3 dihydroxylé.	
	Anisol <i>o.</i> -nitré.	
	— <i>m.</i> —	
	Phénétol <i>o.</i> -nitré.	
	— <i>m.</i> —	
	Diméthylaniline.	$ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{---} \text{CHO} \ 1 \\ \text{---} \text{OH} \ 4 \end{array} \\ \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{---} \text{CHO} \ 1 \\ \text{---} \text{OH} \ 3 \\ \text{---} \text{OH} \ 4 \end{array} \end{array} $

Cl ² .		210.	
Br ² Na puis H ² O à °C.		144.	
Br ² Na.		316.	
—		—	
—	Violet au chrome [G.].	316, D. R. P. 49970.	Poudre brune soluble dans l'eau en rouge foncé devenant brun par NaOH. La solution sulfurique est brune. Sert à l'impression du coton.
	Résaurine.	<i>J. pr.</i> (2), 23, 547. 318.	Teint en jaune la laine et la soie.
	Pittacalle, ac. eu- pittonique.	181, 212, 223, 232, D. R. P. 9328. — 318.	
		316.	Le pouvoir colorant de ces corps croît avec le nombre des OH, mais surtout des CO ² H. Ils teignent les mordants d'alumine en beau rouge et les mordants de fer en violet, sauf le dernier dont les nuances sont brunes.
		318.	
		316.	
		—	
		318.	
		—	Même remarque pour le pouvoir colorant. Teignent les mordants d'alumine en brun orangé et les mordants de fer en brun.
		316.	

mino p.-hydroxylées.

Cl u ZnCl ² .		D. R. P. 31321.	Teint la laine et la soie en rouge violacé. Le dérivé sulfonique teint également en rouge violacé.
—		—	
—		D. R. P. 61326.	
		D. R. P. 58689,	Violet teignant sur mordant.
		64946.	
H ² puis PbO ² .	Violet au chrome [By.].	D. R. P. 58483.	
		—	
		—	
		—	
ZnCl ² puis PbO ² .		229, 252.	Violet.
—		270.	Violet dichroïque.

II. — DIPHÉNYL.

A. — Diphényl

§ 1^{er}. — Couleurs

Nitrodiméthylamino- diphénylméthanol.	<i>p</i> .-toluidine.
--	-----------------------

§ 2. — Couleurs

Dérivés méthylés. <i>Dérivés aminés.</i>	<i>p</i> .-aminodiméthyl- amino-diphénylmé- thanol. T.M.D.A.D.P. méthanol.	<i>p</i> .-toluidine. <i>p</i> .-toluidine.
<i>Dérivés nitrés.</i>	<i>p</i> .-nitrodiméthylami- nodiphénylmétha- -nol. T.M.D.A.D.P. méthanol.	<i>m</i> .-toluidine. Diméthyl- <i>m</i> .-tolui- dine. <i>p</i> .-toluidine.
<i>Dérivés hydroxylés.</i>	T.M.D.A.D.P. méthanol.	<i>p</i> .-toluidine.
Dérivé éthyli. <i>Dérivé aminé.</i>	T.E.D.A.D.P. méthanol.	<i>p</i> .-toluidine.
Dérivé méthyléthylé. <i>Dérivé nitré.</i>	<i>p</i> .-nitrodiméthylami- nodiphénylmétha- -nol.	Diéthyl- <i>m</i> .-toluidine

B. — Diphényl

Dérivés méthylés.		Diméthylaniline.	$C^6H^4 \begin{matrix} < CHO \\ < CH^3 \end{matrix}$
<i>Dérivés chlorés.</i>	Méthyl- <i>o</i> .-toluidine. T.M.D.A.D.P. méthanol.	— <i>o</i> . ou <i>p</i> .-chlorotolué- ne. <i>p</i> .-toluidine.	$C^6H^3Cl \begin{matrix} < CHO \\ < CH^3 \end{matrix}$
<i>Dérivés aminés.</i>	—	—	—
<i>Dérivés sulfoniques.</i>		Méthyl — Di —	$C^6H^4 \begin{matrix} < CHO \\ < CH^3 \end{matrix}$
<i>Dérivés nitrés.</i>	—	<i>o</i> . ou <i>p</i> . nitrotoluène.	—
<i>Dérivés carboxyhydroxylés sulfo.</i>	—	<i>p</i> .-crésol- <i>o</i> .-carbo- nique. <i>o</i> .-crésol- <i>p</i> .-carbo- nique. Ac. salicylique sulfo.	—

CRÉSYLMÉTHANES.

2 crésylméthane.

p.-monaminées.

SO_2H^2 puis oxyde	74.	Ne teint ni la laine ni la soie. Teint en rouge orangé le coton mordancé au tannin.
------------------------------------	-----	---

p.-diaminées.

H^2 puis PbO^2 .	75.	Vert très bleuâtre.
—	74, D. R. P. 54113. 72.	Vert bleuâtre. La leucobase méthylée ou éthylée avant oxydation donne des verts plus bleuâtres. Le dérivé benzylé est insoluble; sulfoné et oxydé, il fournit un vert soluble plus bleu que l'homologue inférieur de la D. R. P. 37067.
—	72.	
O^2H^2 puis diazote et décompose par H^2O et oxyde.	74.	Vert bleuâtre.
O^2H^2 puis PbO^2 .	74.	Vert bleuâtre.
H^2 puis oxydation.	72.	Vert.

3-crésylméthane.

PbO^2 .	D. R. P. 11412.	
ZnCl^2 puis PbO^2 .	D. R. P. 72990. D. R. P. 63743.	Plus vert que le bleu glacier (V. p. 1261).
HCl puis PbO^2 .	74.	La condensation se fait en <i>ortho</i> de AzH^2 . Il faut acétyler avant d'oxyder. Le vert est très bleu. Le diazoïque de la leucobase, décomposé par H^2O , ne s'oxyde pas nettement en vert bleu.
En sulfone avant oxydation.	D. R. P. 73303.	
—	—	
n sulfoné avant oxydation.	D. R. P. 63743. D. R. P. 58483.	
—	—	
PbO^2 .	D. R. P. 63743.	

p-triaminées.

2-crésylméthane.

réduit avant oxy- dation.	72.	Violet rougeâtre.
PhO. réduit avant oxy- dation.	—	Violet.

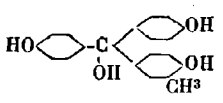
3-crésylméthane.

SO ₂ H ² . Fr-U.	1, 37, 41. B. F. 40635. D. R. P. 15120, 19304.	
ZnCl ₂ on réduit et oxyde. trobrenzène et F. Cl ⁶ . trobrenzène et chlorure double métallique.	Fuchsine [P.] [B.] [By.] [C.] [M.], etc., rubine [A.], Magenta, rouge d'aniline, ro- séine, azaléine, Solférino, etc.	D. R. P. 16766. B. F. 71106. D. R. P. 7991. D. R. P. 62464.
SO ₂ H ² . X de par un dérivé nitré.		Pour l'historique voir p. 1057. Le chlorhydrate est en beaux cristaux nuance cantharide, le sulfate est une poudre cristalline verte, l'un et l'autre solubles en rouge dans l'eau et dans l'alcool. Par HCl jaune, par SO ₂ H ² jaune brun devenant rouge par dilution. Teint en rouge la soie, la laine et le coton mordancé au tannin.
SO ₂ H ² . SO ₂ H.	333. D. R. P. 59220.	
SO ₂ H ² à 20 % O. rhodrine sulfu- rique.	D. R. P. 2096, 28884. D. R. P. 8764.	Poudre ou cristaux verts à éclat métallique peu solubles dans l'eau en bleu rouge. Le sel neu- tre est insoluble dans l'alcool. La solution sulfurique jaune devient rouge par dilution. Sur bain acide, teint la laine et la soie en rouge.
Chauffé à 180° C.	Fuchsine S. [B.], fuchsine acide [P.] [M.], rubine S. [A.], Magenta acide, etc.	D. R. P. 19715. D. R. P. 19721. D. R. P. 19847.
H ² et Ph ² O ⁶ H ² . Anhydride ou chlor- hydrate éthioniq. H ² puis chlora- te.		En opérant avec le marron ou le cerise ou a le marron S et le cerise acide, grenat S, car- dinal S, etc.
H I. H I. a été à 120° C.	Dahlia B. Dahlia 2 B.	6. 19, Bl. 1895, 13, 252.
— entube scellé. de CH ³ I.	Vert à l'iode B., vert de nuit, vert lumière, vert Metternich.	— — — Mêmes propriétés que le vert méthyle.
HCl puis on oxyde.		hexaméthylé
H I. H ² .	Rouge violet 4RS. [B.].	D. R. P. 27032. D. R. P. 2096, 28884.
		Poudre violet rouge soluble en rouge fuchsine dans l'eau. Par HCl aucun changement; par SO ₂ H ² , jaune brun devenant rouge par dilu- tion. Teint la laine sur bain acide, en rouge plus bleuâtre que la fuchsine S.

Dérivés éthylés.	Rosaniline.	
	—	
	—	
$\text{H}^3\text{C}^2\text{HAz} \text{---} \text{C} \begin{cases} \text{---} \text{AzH.C}^2\text{H}^5 \\ \text{---} \text{AzH.C}^2\text{H}^5 \\ \text{---} \text{CH}^3 \end{cases}$		
	—	
	I.E.D.A.D.P. méthanol.	Diéthyl- <i>o</i> -toluidine.
	— méthanone.	—
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	Fuchsine acide.	
	Fuchsine diéthylée.	
Dérivés phénylés.	Rosaniline.	
$\begin{matrix} \text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{Az}^3(\text{C}^6\text{H}^5)\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^3(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \end{matrix}$	—	
$\text{H}^3\text{C}^6, \text{HAz} \text{---} \text{H}^3\text{C}^6 \cdot \text{C} = \begin{matrix} \text{H}^3\text{C} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} (\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5)^2$	Rosaniline.	
	—	
<i>Dérivés chlorés.</i>	—	
<i>Dérivés aminés.</i>	—	
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	Bleu de Lyon.	
$\text{C}^{38}\text{H}^{30}\text{Az}^3(\text{SO}^3\text{H})$	—	
$\text{C}^{38}\text{H}^{29}\text{Az}^3(\text{SO}^3\text{H})^2$	—	
$\text{C}^{38}\text{H}^{28}\text{Az}^3(\text{SO}^3\text{H})^3$	—	
	—	
	—	
	Mono, di ou triphénylrosaniline.	
Dérivés crésylés.	Rosaniline.	

Ph. Br ou Cl. Ph. Br. ou Cl. Ph.	Primula R. [M]. Primula B. [M]. Violet Hofmann [P.], violet 5 R. [By.], rouge violet 5 R. extra [B.], violet à l'iode, violet R. et 2 R.	B. F. 59309.	
E. s de C ² H ⁵ I. I.	Vert à l'iode G.	48, B. F. 72880. D. R. P. 27032. D. R. P. 27789.	
Cl. ulfone.	Violet rouge 5 RS. [B.].	D. R. P. 2096, B. F. 48033.	La solution aqueuse rouge fuchsine ne change pas par HCl. La solution sulfurique jaune devient rouge par dilution. Sur bain acide teint la laine en rouge bleuâtre.
AzH ² .	Violet impérial R., dahlia, violet phénylique.	89, B. F. 45828, 48033.	Ces violets sont insolubles dans l'eau. On trouve leurs ac. sulfoniques dans le commerce sous le nom de Violet régina soluble [A.], Violet de fuchsine [P.] (176, B. F. 55738).
H. AzH ² .	Violet Parme, violet impérial B., violet à l'alcool.	—	
H. AzH ² .	Bleu de Lyon, bleu gentiane 6 B. [A.], bleu alcool [P.] [B.] [By.] [L.], bleu opale [C.], bleu de Hesse [L.], bleu de nuit, bleu lumière, bleu fin, bleu de Paris.	19, 14, 89.	
aniline-o-chlorée. - m. — - p. —			Violet. — plus bleu. Violet.
o-phénylènediamin. à 30-40° C.	Bleu de Java [P. C.]. Bleu alcalin [P.] [A.] [By.] [C.] [L.] [M.], bleu Nicholson.	D. R. P. 36900. E. P. 1857.	La couleur obtenue varie du bleu au bleu gris, elle teint sans mordant la laine, le coton, le lin. Par un passage en chromate, on rend les teintes solides à la lumière et au lavage. Il se dégage AzH ³ . La couleur soluble teint la laine et la soie en bleu.
- 50-60° C.	Bleu soie [P.], bleu soluble.	D. 187, 357, 176.	
- à 140° C.	Bleu coton [P.], bleu marine [L.], bleu à l'eau 6 B. extra [A.], bleu opale [C.], bleu à l'eau [B.] [By.], bleu de Chine [A.] [By.].		Ces bleus ont en général les mêmes propriétés que leurs homologues inférieurs, les bleus de Bavière, dont ils se distinguent cependant par un éclat moins pur et des nuances moins vertes. Ils ont les mêmes emplois.
o-phénylène dia- mine à 180° C.		D. R. P. 57559.	Poudre brune soluble dans l'eau en bleu rouge, insoluble dans l'alcool. Teint en bleu la laine et la soie.
toluidine.	Violet Régina [B. S.].		C'est un mélange de dérivés phénylés et crésylés obtenu par l'action des échappés de fuchsine sur la rosaniline.

$\begin{array}{c} \text{H}^3\text{C}.\text{H}^4\text{C}^6.\text{HAz} \\ \times \quad \quad \quad 4 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \\ \times \quad \quad \quad 4 \\ \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \times \quad \quad 4 \end{array}$	Rosaniline. — Violet Régina. Rosaniline. Rosaniline monoben- zylée. Rosaniline. Diméthylaminonitro- diphenylméthanol. T.M.D.A.D.P. méthanol. Violet Régina.	m.-toluidine diéthy- lée. Diéthyl-o.-toluidine.
Ac. sulfonique. Dérivés benzylés.		
Ac. sulfonique. Dérivés naphtylés.		
Dérivés méthyléthylés.		
Dérivés méthylphénylés.		



{ Phénol. — Rosaniline.	Crésol. Crésol.	C ³ H ³ O ⁺ Crésol
-------------------------------	--------------------	--

§ 4. — Couleurs

§ 5. — Couleurs p.-dia-

T.M.D.A.D.P. méthanol. — — — —	o.-crésol. m. — o.-crésol- o.-carbo- nique (ac. crésoti- nique).
--------------------------------------	--

IV. — DIPHÉNYL

§ 1^{er}. — Couleurs

T.M.D.A.D.P. méthanol.	Naphtalène-β-sulfo- nique.
------------------------	-------------------------------

§ 2. — Couleurs

Dérivés méthylés. Dérivés sulfoniques. Dérivés éthylés.	T.M.D.A.D.P.méthanol. — méthanone. — méthanol. — méthanone. — méthanol. T.B.D.A.D.P.méthanol. — —	α-naphtylamine. — — Diméthyl-α-naphtyl- amine. — α-naphtylamine 2. 4.6. sulfonique. α-naphtylamine 2. 4.7. sulfonique. Éthyl-α-naphtylam. Di —	p.-nitrobenzyl- lidène anilide
---	---	---	-----------------------------------

m.-toluidine. p —	Bleu verdâtre [M.]	270. B. F. 54191.	
SO_3H^2 . C. $\text{H}^2\text{CH}^2\text{Cl}$.	Bleu Blackley. Violet à l'alcool.	46, D. R. P. 37931.	Sert à la coloration du papier. (N'est pas dans le commerce.)
SO_3H^2 à 80° C.	Violet acide [D.]	D. R. P. 37931.	Violet très rouge.
p.-naphthylamine. p —			Bleu insoluble dont les ac. sulfoniques donnent des nuances plus rougeâtres que celles du bleu de Lyon.
		72.	Violet.
CH^2Cl .	Pourpre de Spiller.	D. R. P. 27032.	

trihydroxylées.

SO_3H^2 . AsO_3H^2 . $\Delta\text{SO}_3\text{Na}$ puis H_2O à 100° C.	} Ac. rosolique.	Z. 1866, 563.
		191.
		140.

mino p.-hydroxylées.

SO_3H^2 puis PbO^2 .		D. R. P. 58483.	
—		—	
—		D. R. P. 67429.	Rouge violet vif résistant au foulon.

NAPHTYLMÉTHANE.

p.-diaminées.

SO_3H^2 puis on oxyde par PbO^2 .		D. R. P. 58969.	Teint la laine en bleu vert.
---	--	-----------------	------------------------------

p.-triaminées.

On réduit et oxyde.		D. R. P. 23784.	
HCl, on oxyde.		D. R. P. 27032.	
PbCl^2 .		—	
HCl puis on oxyde.		—	Bleu rouge.
PhOCl^2 .		D. R. P. 27789.	—
On oxyde.		B. F. 225980.	
—			
HCl, puis on oxyde.		D. R. P. 27032.	
—		—	

puis on oxyde.	Bleu Victoria R. [B.] [I.]	D. R. P. 27789.	Teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en nuances plus rouges que le bleu Victoria B.
—		D. R. P. 27032.	
Cl ² .	Bleu Victoria B ou BS. [B.] [I.]	306, D. R. P. 27789, 29962.	Poudre cristalline à éclat cuivré, peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude. Par HCl la solution devient verte et précipité en jaune brun foncé; par NaOH précipité jaune brun foncé. La solution sulfurique jaune rouge devient jaune vert, puis bleu par dilution. Sur bain acide teint la laine en bleu.
nitrose, oxyde et saponifié.		D. R. P. 65733, 66712.	
—	Bleu Victoria 4 R. [B.] [I.]	D. R. P. 27032, 27789.	Poudre bronzée soluble dans l'eau en bleu violet. Par HCl la solution devient verte, puis jaune brun; par NaOH, elle est violet brun. Avec SO ⁴ H ² jaune brun devenant vert puis bleu. Teint en nuances plus violettes que le bleu Victoria B.
—		D. R. P. 66712.	
—	Bleu de nuit [B.] [I.]	D. R. P. 27789.	Poudre violette à éclat cuivré, soluble en bleu violet dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. La solution aqueuse précipite en brun rouge par NaOH et devient verte, puis jaune brun par HCl. La solution sulfurique jaune brun devient verte, puis bleue par dilution.
nitrose, oxyde et saponifié.		D. R. P. 27032, 65733, 66712, 67232, 67232, 69863, 67232.	
—		D. R. P. 27789, 66712.	
nitrose, oxyde et saponifié.		D. R. P. 67232.	
sulfone et oxyde.) oxyde.	Bleu Victoria nouveau B. [By.]	—	Teint la laine sur bain acide. Sur coton mordancé au tannin, il donne aussi un bleu vif.
sulfone et oxyde.)		D. R. P. 69863.	
p.-hydroxylées.			
		D. R. P. 4322.	
mino p.-hydroxylées.			
Cl ² , PhOCl ² ou Cl ² .		D. R. P. 31321.	Teint en bleu les fibres animales.
—		D. R. P. 58483.	L'ac. sulfonique teint également en bleu. Bleu.
—	Bleu au chrome [By.]	67429.	Bleu sur mordant de chrome.
—		D. R. P. 67429.	
—		D. R. P. 59868.	Bleu vert teignant sur mordant.

	T.M.D.A.D.P. méthanol.	2.3 dioxynaphtalène.
	— —	2.7 dioxynaphtalène.
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	— —	α naphtol α sulfoniq.
	— —	— 8 —
	— —	β — α -sulfoniq
	— —	— β —
	— —	— δ —
	— —	— di — R.
	— —	— — — G.

IV. — PHÉNYL

A. — Phényl

§ 1^{er}. — Couleurs

Dérivés méthylés.

Diméthyl-*m.*-toluidine. $C^6H^5.CHO$ *Dérivés nitrés.*— $C^6H^5.CCl^3$ — $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 1$ — $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 3$ — $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 4$

Dérivés éthylés.

Diéthyl — $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 1$ — $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 3$

§ 2. — Couleurs

Diméthyl-*m.*-toluidine. $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 4$ — $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown Az CH^2 \end{matrix} 4$

B. — Phényl

§ 3. — Couleurs

Dérivés aminés.

o-toluidine. $C^6H^5.CHO$ — $C^6H^5.CCl^3$ *Dérivés nitrés.*— $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} 4$

Dérivés méthylés.

Diméthyl-*o.*-toluidine. $C^6H^5.CHO$

		Bleu teignant sur mordant.
		Vert teignant sur mordant.
H^2 puis PbO^2 .	D. R. P. 58483.	
—	—	
—	—	
—	—	
—	—	
—	—	

DICRÉSYLMÉTHANE.**2.2 dicrésylméthane.***p.*-diaminées.

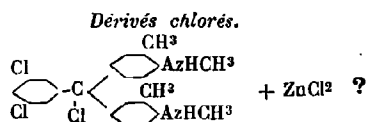
	72, B. 13, 807.	Vert.
	151.	Vert.
alcool et SO^2H^2 .	72.	Vert très bleu.
—	—	Vert.
—	72, 221.	Vert.
en réduit et oxyde.	72.	Il faut acétyle avant d'oxyder; vert.
—	—	Vert.

p.-triaminées.

en réduit avant oxydation.	72, 221.	Violet.
O^2H^2 et alcool, puis oxydation.	72.	Violet bleu.

3.3 dicrésylméthane.*p.*-diaminées.

ZnCl^2 puis on oxyde.	280.	Vert bleuâtre.
Nitrobenzène et fer.	151.	Il se forme un leucodérivé qui, par oxydation, donne un violet. Le nitrobenzène entre peut-être en réaction?
On oxyde.	255.	
—	151, D. R. P.	
	11412.	



Dérivés hydroxylés.

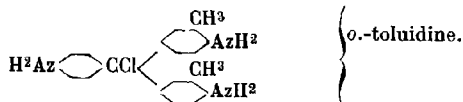
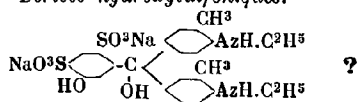
Dérivés hydroxysulfoniques.

Dérivés éthyliques.

Dérivés nitrés.

Dérivés hydroxylés.

Dérivés hydroxysulfoniques.



o.-toluidine.

Méthylène di-o.-crésyl-diamine.

o.-toluidine.

Rosotoluidine.

Dérivés phénylés.

Monométhyl-o.-toluidine. $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2.\text{CH}$

Diméthyl-o.-toluidine. $\text{C}^6\text{H}^1 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{array} \text{R}$

Éthyl-o.-toluidine. $\text{C}^6\text{H}^1 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{AzO}^4 \end{array}$

$\text{C}^6\text{H}^1 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{array} \text{R}$

§ 4. — Couleurs

Toluidine.

o.-toluidine.

Aniline.

$\text{O}^2\text{Az.H}^4\text{C}^8.\text{CH} = \text{AzC}^6\text{H}^4\text{Cl}^2$
 $\text{SO}^3\text{H.OCH}^3$
 Alcool méthylique

V. — TRICRÉSYL-

§ 1^{er}. — Couleurs

Diméthylaniline. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{array}$

A. — 2.2.2 tricré-

§ 2. — Couleurs

Diméthyl-m.-toluidine. COCl^2

oxyde.	Bleu glacier [B.] [I.]	D. R. P. 71370.	Poudre violet rouge, soluble en bleu vert dans l'eau chaude, par refroidissement devient gélatineuse. Par HCl précipité vert foncé, par NaOH trouble avec couleur jaune orangé. Dans SO ² H ² jaune, par dilution précipité vert. Teint en bleu verdâtre la soie, la laine et le coton mordancé au tannin.
		D. R. P. 46384.	
en sulfone avant oxydation.		—	
PbO ²		72.	
PbO ² .		D. R. P. 73717.	
en sulfone avant oxydation.		D. R. P. 74014.	
-sulfone la leuco-base et oxyde.	Bleu cyanol [C.]	—	Poudre bleue soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution devient jaune clair par HCl et jaunit par NaOH. Dans SO ² H ² jaune. Teint la soie et la laine en bleu carmin d'indigo résistant au savon et à la lumière.
p.-triaminées.			
Chl pure métallique.	Rosotoluidine.	B. F. 41458.	Rouge plus bleuâtre que la fuchsine. Le rendement est théorique.
Nitrotoluène, HCl.		90, 91, 110,	
Fe ² Cl ⁶ .		111, 112,	
Nitrotoluène, AlCl ³ .		113, 114.	
en oxyde.		D. R. P. 7991.	
AsO ² H ² .		255, D. R. P. 16766.	
—		333.	
AsO ² H ² .		D. R. P. 23784.	
—		D. R. P. 67128.	
AsO ² H ² .		D. R. P. 68464.	
la laine et ac. benzoïque.	Bleu de rosotoluidine.	B. F. 74243.	
MÉTHANE.			
p.-diaminées.			
ZnCl ² puis PbO ² .		229, 242.	Vert.
sylméthane.			
p.-triaminées.			
		72.	Teint en bleu la laine, la soie et le coton mordancé au tannin.

sylméthane.

p.-triaminées.

10 ⁴ H ² .		[31a.	
AlCl ₃ , on nitre, ré-		P. A. F. 4509.	
duit et oxyde.		D. R. P. 40340.	
Cl ₂ rure ferreux.		D. R. P. 66125.	
— , a 130° C.		D. R. P. 41929.	
	Fuchsine brevetée		La leucaniline fond à 160-162° C. La couleur teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en rouge plus brun que la fuchsine ordinaire.
Nitrobenzène et Fe.	M L B. [M.]	D. R. P. 67128.	
—		D. R. P. 68464.	
Nitrotoluène et		P. A. F. 4509.	
F Cl ₃ .		333.	
10 ⁴ H ² .		D. R. P. 32829.	
Zn		D. R. P. 34607.	

p.-hydroxylées.

Cl ₂ .		J. p ^r . (2) 25,	Se dissout en rouge fuchsine dans les alcalis ??
—		275.	
de.	Orcine-aurine, ho-	—	
	mo fluorescéine.	B.13, 543, 73.	Teint en jaune les fibres textiles animales.

méthane.

AlCl ₃ . Puis on nitre,		D. R. P. 40340.	
reduit et oxyde.		D. R. P. 41929.	
F ² a 130° C.		72.	Vert.
Puis on oxyde.		—	—

MÉTHANE.

		D. R. P. 34607.
		D. R. P. 32829.
		D. R. P. 34607.
		—
		—

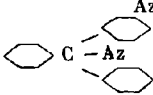
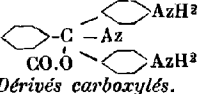
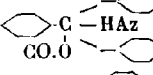
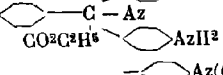
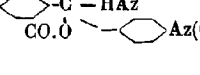
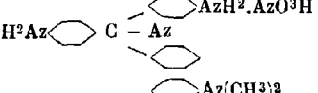
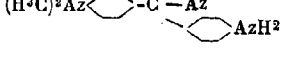
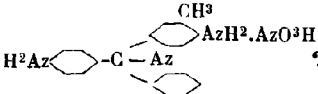
PREMIÈRE PARTIE

NYLDIPHÉNYLMÉTHANE.

		B. F. 4 fév. Bleu.
		1887.
		D. R. P. 49008.

Tétraméthyl <i>p.</i> -triaminotriphénylméthane.	Glycérine.
r.m.d.a.d.p. méthanon.	Quinoléine.
Tétraméthyl di <i>p.</i> -mono- <i>m.</i> -aminotriphénylméthane.	Glycérine.
r.m.d.a.d.p. méthanol.	Cinchonidine.

**DEUXIÈME
DÉRIVÉS DE LA PHÉNYLACRIDINE
A. — Phényl.**

 <p style="text-align: center;">AzH².HCl</p>	<p><i>p.</i>-aminodiphénylamine.</p> <p>Diphénylamine.</p> <p>Dinitrodiphénylamin.</p>	<p>Phénylacridine.</p>	<p>C⁶H⁵.CO²H</p> <p>C⁶H⁵ < CO²H AzH² ou</p> <p>C⁶H⁵.CO²H</p>
 <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;"><i>Dérivés carboxylés.</i></p>	<p><i>m.</i>-phénylènediamine.</p>	<p>Benzyl-<i>p.</i>-aminodiphénylamine.</p> <p><i>p.</i>-nitrobenzoyl-<i>p.</i>-nitrodiphénylamine.</p>	<p>C⁶H⁵.COH</p>
 <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;">?</p>	<p>?</p>	<p>—</p>	<p>—</p>
 <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;">?</p>	<p>?</p>	<p>—</p>	<p>—</p>
 <p style="text-align: center;">Az(C²H⁵)²</p> <p style="text-align: center;">Az(C²H⁵)²</p> <p style="text-align: center;">?</p>	<p><i>m.</i>-aminodiméthylaniline.</p> <p>Rhodamine B.</p>	<p>Fluorescéine.</p>	<p>C⁶H⁴ < CO CO</p>
 <p style="text-align: center;">H²Az</p> <p style="text-align: center;">AzH².AzO³H</p>	<p><i>m.</i>-aminodiphénylamine.</p>	<p><i>o.</i> di-<i>p.</i>-aminotriphénylméthane.</p>	<p>C⁶H⁴ < CO-H AzH²</p>
 <p style="text-align: center;">(H²C)²Az</p> <p style="text-align: center;">Az(CH³)²</p> <p style="text-align: center;">AzH²</p> <p style="text-align: center;">?</p>	<p>?</p>	<p><i>m.</i>-aminophénylauramine.</p>	<p>?</p>
B. — Phénylbenz-			
 <p style="text-align: center;">H²Az</p> <p style="text-align: center;">CH³</p> <p style="text-align: center;">AzH².AzO³H</p> <p style="text-align: center;">?</p>	<p><i>m.</i>-crésylènediamine.</p> <p>Aniline.</p>	<p><i>o.</i>-toluidine.</p>	<p>C⁶H⁴ < CH COH</p> <p><i>o.</i>-toluidine.</p>

Nitrobenzène et SO^2H^2 .	Vert de quinoléine [B.].	72.	Teint en vert bleuâtre la soie, la laine et le coton mordancé au tannin. (N'est pas dans le commerce.)
hCl^2 .		D. R. P. 27789.	
Nitrobenzène et SO^2H^2 .		72.	
n oxyde.		D. R. P. 69554.	Vert.

PARTIE

ET DE SES HOMOLOGUES.

benzacridine.

Nitration et réduction.		D. R. P. 29142.	
		B. 18, 689,	
		D. R. P. 29142.	
ZnCl^2 et AlCl^3 , à 270°C .		—	On réduit ensuite.
ZnCl^2 , à 270°C .		—	
ZnCl^2 et AlCl^3 , à 270°C .		—	On réduit ensuite.
H^2 , à 120°C .		D. R. P. 43714.	
12 h, 8 h., à $180-200^\circ\text{C}$.		302, 318.	Nous considérons ce corps comme un dérivé o.-carboxylé de l'hydrophénylacridine, qui par perte d'eau donne un anhydride. Teint en jaune la laine et la soie.
PhCl puis AzH^3 .		D. R. P. 48980.	Teint la soie en saumon.
AzH^3 puis $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.		D. R. P. 56506.	Teint en jaune orangé; si on pousse l'alcoylation plus loin, la nuance se rapproche de l'auramine.
AzH^3 puis NaOH , puis $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.		D. R. P. 73334,	
		75933.	
H^2 à chaud.	Flavéosine [M.].	D. R. P. 49850.	Teint en jaune d'or la soie et en orangé la laine et le coton mordancé au tannin. Ne tient pas à la lumière et n'est pas dans le commerce.
		P. A. M. 7325.	
hH^2 puis PhOC^2 .		P. A. B. 15491.	La couleur teint en nuances plus bleuâtres que la rhodamine B et se sulfone (D. R. P. 81264).
h^2O^2 .		268.	Elle se trouve dans la chrysaniline commerciale d'où on peut l'extraire par les dérivés acétylés. Ses propriétés sont les mêmes que celles de la chrysaniline en C^{20} .
ZnCl^2 et AlCl^3 .	Chrysaniline C^{19} .	B. 17, 433, 18,	
		689, 268,	
		D. R. P. 29142.	
ZnCl^2 , à 180°C .		P. A. B. 17018.	Teint en jaune genre phosphine.

toluacridine.

ZnCl^2 puis on oxyde.		D. R. P. 45294.	Méthylbenzoflavine.
AsO^2H^2 .	Chrysaniline ou phosphine.	C. R. 1862,	Poudre jaune orangé soluble en jaune rouge dans l'eau, ainsi que dans l'alcool. L'addition de NaOH donne un précipité jaune brun. La solution sulfurique jaune rouge avec fluorescence verte reste jaune rouge par dilution. Sert à la teinture des cuirs.
		B. 2, 379.	

	<p>?</p> <ul style="list-style-type: none"> <i>m.</i>-nitraniline. <i>m.</i>-nitrophénol. <i>m.</i>-nitrophénol alcoylé. <i>m.</i>-nitraniline alcoylée. <i>m.</i>-nitrobromo ou chlorobenzène. 	<p><i>p.</i>-toluidine + HCl.</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p>	<p><i>p.</i>-toluidine.</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p>
<p>C. — Phényl-</p>			
	<p><i>m.</i>-nitro <i>o.</i> ou <i>p.</i>-toluidine.</p> <p><i>m.</i>-crésylènediamine.</p> <p>—</p> <p>—</p> <p><i>m.</i>-aminodiméthyl-<i>o.</i>-toluidine.</p> <p><i>p.</i>-toluidine.</p>	<p><i>p.</i>-toluidine + HCl.</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>Tétraminodicrésyl-phénylméthane.</p> <p>Benzoflavine.</p> <p>—</p>	<p>—</p> <p>C⁶H⁵.CHO</p> <p>C⁶H⁴ <math>\begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{cases}</math></p> <p>C⁶H⁴ <math>\begin{cases} \text{CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{cases}</math></p>
<p>TROISIÈME</p>			
<p>ROSAMINES</p>			
<p>§ 1^{er}. — Rosamines</p>			
	<p>?</p> <p>Résorcinebenzène.</p> <p>—</p> <p>Résorcinebenzène.</p> <p>—</p> <p>Dérivé nitré.</p>	<p><i>m.</i>-diméthyl-amino-phénol.</p> <p>—</p> <p><i>m.</i>-diéthyl-amino-phénol.</p> <p>—</p>	<p>C⁶H⁴.CCl²</p> <p>C⁶H⁵.CHO</p> <p>C⁶H⁴.CCl²</p> <p>C⁶H⁵.CHO</p>
<p>§ 2. — Rosa-</p>			
	<p>?</p>	<p>Résorcine.</p> <p>—</p>	<p>C⁶H⁴.CCl²</p> <p>C⁶H⁵.CO²H</p>

FeCl ₃ , à 200° C.	Méthylphosphine [M.]	D. R. P. 65985.	Poudre rouge brun foncé soluble dans l'eau et teignant en jaune rouge la soie, la laine et le coton mordancé au tannin.
—		D. R. P. 78377.	
—		D. R. P. 79263.	
—		D. R. P. 79877.	
—		D. R. P. 81048.	

toluacridine.

FeCl ₃ , à 220° C.	Benzoflavine [O.]	D. R. P. 79585.	Teint en jaune plus vert que la phosphine.
Cl ₂ à 160° C., puis oxyde par Fe ²⁺ Cl ⁶		D. R. P. 43714, 43720.	Teint en jaune le coton mordancé au tannin.
Cl ₂ à 160° C., réduction, puis oxydation.		D. R. P. 45294.	<i>Aminobenzoflavine.</i>
à nitrique, puis on réduit et oxyde.		D. R. P. 45298.	Le produit est identique à celui de la D. R. P. 45294.
HBr.		D. R. P. 79703.	Teint en nuances plus jaunes que la benzoflavine.
réduction, HCl à 160° C., puis oxydation.	P. A. G. 9475.		
160° H ₂ .	Chrysotoluidine.	Girard & de Laire.	Est peut-être identique à la chrysaniline.

PARTIE

OU ROSINDAMINES.

ou rosindamines.

160° C.		308, D. R. P. 56018.	Tétraméthylrosamine. Teint la laine, la soie et le jute en rouge violet fluorescent, ainsi que le coton mordancé au tannin.
à 190-200° C. puis AzH(CH ₃) ₂			
—		D. R. P. 51348.	Teint la laine et la soie en rouge plus violacé que la rhodamine.
à 140-150° C. puis AzH(CH ₃) ₂		308, D. R. P. 56018.	Tétréthylrosamine. Teint en nuances plus bleuâtres que la précédente couleur.
à 140-150° C. puis AzH(CH ₃) ₂			
puis aniline.		D. R. P. 51348.	
à rénitrobenzène		D. R. P. 52030.	Cristaux cuivrés solubles en violet dans l'eau, l'alcool ; teint la soie en violet bleu.
minols.		Doebner.	La <i>résorcinebenzène</i> donne des dérivés bromés teignant comme l'éosine.
		M. 5, 32; J. pr. 48, 384;	
		D. R. P. 71168.	

TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION, MONT DE CONDENSATION	NOM COMMERCIAL	LITTÉRATURE	OBSERVATIONS
PARTIE LÉINES LA PHTALOPHÉNONE.			
A nitrique.	Aurotine [Cl.C ^o].	D. R. P. 52211.	Poudre jaune orangé soluble en jaune dans l'eau. Par AzH ³ ou NaOH la couleur ne change pas. Par HCl le dérivé tétranitré se précipite (p. f. 244° C.). Teint la laine chromée en jaune orangé.
DU FLUORANE. aminés.			
20H ² , 3-4 h., à 190° C.		D. R. P. 44002.	
CH ² O et CH ² I, 3-4 h., à 150° C.		—	Suivant la durée de la réaction, on a des mélanges dont la couleur varie de l'orangé rouge au rouge violacé.
43 h., à 170-175° C. Toluène.		D. R. P. 48731. D. R. P. 44002. P. A. B. 16867, 16962.	Le chlorhydrate se dissout en rouge fluorescent dans l'alcool et en rouge brun dans l'eau.
10-160° C.		D. R. P. 56293, 56506.	
ZnO et méthylène, 6 h., à 170° C.		P. A. F. 7458.	
PhOCl ³		D. R. P. 80153. D. R. P. 75500.	Par l'action de la chaleur seule (230° C.) ou du chlorhydrate d'aniline à 190° C., les rhodamines deviennent plus jaunes et ont plus d'affinité pour les fibres végétales (D. R. P. 63325). Traitées, à 220° C., par les alcalis ou les terres alcalines, elles deviennent solubles dans les alcalis et ont des nuances plus rouges (D. R. P. 65195). Les oxydants donnent des colorants plus jaunes (D. R. P. 65280).
—		P. A. F. 7092. D. R. P. 75500.	Teint la laine en rouge bleu et en violet rouge le coton mordancé au tannin.
—		—	
—		D. R. P. 80153.	
—		D. R. P. 75500.	
—		D. R. P. 80153.	
—		D. R. P. 75500.	
—		D. R. P. 80153.	
—		—	
—		—	
—		—	
—		—	
—		—	
—		—	

<i>Dérivés chlorés.</i>	<i>m.</i> -méthylaminophénol. Dichlorofluorane dichloré.	Ac. dichlorophthalique Diméthylamine.
	<i>m.</i> -diméthylaminophénol. Dichlorofluorane tétrachloré.	Anhydride phtalique tétrachloré. Diméthylamine.
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	<i>m.</i> -diéthylaminophénol.	Anhydride phtalique sulfonique.
<i>Dérivés aminés.</i>	Dichlorofluorane.	<i>m.</i> -phénylènediamine. <i>p.</i> —
<i>Dérivés nitrés.</i>	—	<i>m.</i> -nitraniline.
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	<i>m.</i> -diméthylaminophénol.	Anhydride sulfophthalique.
<i>Dérivés éthylés.</i>	Rhodamine. <i>m.</i> -éthylaminophénol.	C ² H ⁶ O et C ² H ⁵ Br. Anhydride phtalique.
	<i>m.</i> -diéthylaminophénol.	Anhydride phtalique.
	Fluorescéine.	Diéthylamine.
	Chlorofluorane. Chlorure de rhodaminol.	Diéthylamine. Diéthylamine.
	Éthylrhodamine.	Alcool et C ² H ⁵ Cl. Alcoolet HCl ou SO ⁴ H ²
	Diéthylrhodamine.	C ² H ⁵ Cl.
	Dichlorofluorane dichloré.	Ac. dichlorophthalique. Diéthylamine.
	Dichlorofluorane tétrachloré.	Anhydride phtalique tétrachloré. Diéthylamine.
	Rhodamine B.	Cl.C ⁶ H ³ —AzO ² 2 AzO ² 4
	—	Chlorure de benzyle <i>o.</i> - nitré.
	—	Chlorure de benzyle <i>p.</i> - nitré.
	—	Chlorure de picryle. Dinitro <i>p.</i> chlorotoluène.
	<i>m.</i> -hydroxydiphénylamine.	Anhydride phtalique.
	<i>p.</i> -dichlorofluorane.	Aniline.

12, à 160° C. à 220° C.		D. R. P. 45263. D. R. P. 49057.	La base se dissout en violet fluorescent dans les alcalis étendus et dans les ac. Teint la soie en lilas fluorescent, la laine en rouge violacé et le coton au tannin en violet bleuâtre.
5 h., à 180-190° C. à 22° C.		D. R. P. 47451. D. R. P. 49057.	
8 h., à 170-175° C. 230° C.		D. R. P. 61690. D. R. P. 49057.	Insoluble dans l'eau; la solution alcoolique violette fluorescente teint la soie en violet rouge fluorescent. Violet. Violet.
9 h., à 170-175° C. 2-1 h., à 150° C.		D. R. P. 61690. D. R. P. 44002. D. R. P. 48731.	On obtient divers corps éthylés. Le chlorhydrate se décompose par l'eau. Poudre rouge violet soluble dans l'eau ou dans l'alcool en rouge violet avec une forte fluorescence jaune qui disparaît à chaud et reparait à froid. Par addition de HCl, il se dépose des cristaux du chlorhydrate qui disparaissent par dilution. L'addition de NaOH ne change pas la solution; à chaud, il se forme des flocons. Un excès de NaOH donne la base, soluble dans l'éther ou le benzène; à chaud odeur de diméthylamine. La solution sulfurique jaune brun devient par dilution rouge écarlate puis rouge bleuâtre. Teint la soie et la laine en rouge violacé fluorescent et le coton mordancé au tannin en rouge violet.
1-5 h., à 170-175° C. T lucne. 110-160° C.	Rhodamine B. [B.] [I.] [M.]	D. R. P. 44002. P. A. B. 16867, 16962. D. R. P. 56293, 56506. D. R. P. 48367. D. R. P. 54085, 54684.	
1 h., à 200-220° C. h., à 200-220° C.		D. R. P. 48367. D. R. P. 54085, 54684.	
1 h., à 120° C. 150° C.	Anisoline [Mo.] rhodamine 3 B. [B.] [I.]	D. R. P. 66238. D. R. P. 71490, 73451. D. R. P. 73573, 73880. D. R. P. 45263. D. R. P. 49057.	Teint la laine et la soie en nuances plus violacées que la rhodamine B.
8 h., à 120° C.		D. R. P. 73573, 73880.	
à 220° C.		D. R. P. 45263. D. R. P. 49057.	
h., à 180-190° C.		D. R. P. 47451.	
- C.		D. R. P. 49057.	
à 80° C.		D. R. P. 75071. D. R. P. 76504.	
ZnCl ² , 4-5 h., à 160-170° C.		D. R. P. 45263. D. R. P. 49057.	Violet insoluble dans l'eau et soluble en grenat dans SO ² H ² . En employant de l'ac. à 20-30 % SO ³ et laissant en contact, à 25-30° C., il se forme un produit soluble teignant la soie en violet fluorescent plus rouge que la couleur non sulfonée (D. R. P. 46807).

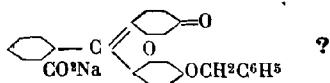
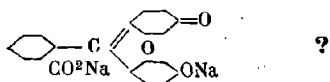
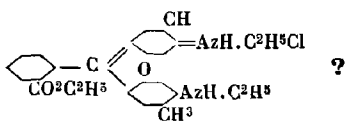
	<i>p.</i> -diaminofluorane.	Diméthylaniline.
<i>Dérivés chlorés.</i>	<i>m.</i> - hydroxydiphényl - amine.	Ac. dichlorophtalique.
	—	Anhydride phtalique tétrachloré.
<i>Dérivés hydroxylés.</i>	<i>m.</i> - hydroxydiphényl - amine.	Anhydride β -hydroxy phtalique (B. 40, 108)
	Dichlorofluorane.	<i>o.</i> -anisidine.
	—	<i>p.</i> —
	—	<i>o.</i> -phénétidine.
	—	<i>p.</i> —
<i>Dérivés sulfoniques.</i>	<i>m.</i> - hydroxydiphényl - amine.	Anhydride phtalique.
	<i>m.</i> - hydroxydiphényl - amine sulfonique.	—
<i>Dérivés chlorohydroxylés.</i>	Tétrachlorofluorane.	<i>p.</i> -phénétidine.
<i>Dérivés hydroxysulfoniques.</i>	Dichlorofluorane.	<i>o.</i> -anisidine.
	—	<i>p.</i> —
	—	<i>o.</i> -phénétidine.
	—	<i>p.</i> —
<i>Dérivés crésylés.</i>	<i>m.</i> - hydroxyphényl- <i>p.</i> - crésylamine (J. pr. 2, 33, 209).	Anhydride phtalique.
	<i>m.</i> -hydroxyphényl- <i>o.</i> -cré- sylamine.	—
	Dichlorofluorane.	<i>o.</i> -toluidine.
	—	<i>p.</i> -toluidine.
<i>Dérivés chlorés.</i>	<i>m.</i> -hydroxyphényl- <i>o.</i> -cré- sylamine.	Ac. dichlorophtalique.
	<i>m.</i> -hydroxyphényl- <i>p.</i> -cré- sylamine.	—
	<i>m.</i> -hydroxyphényl- <i>o.</i> -cré- sylamine.	Anhydride tétrachloro phtalique.
	<i>m.</i> -hydroxyphényl- <i>p.</i> -cré- sylamine.	Anhydride tétrachloro phtalique.
<i>Dérivés xylés.</i>	Dichlorofluorane.	<i>m.</i> -xylidine.
<i>Dérivé dichloré.</i>	Tétrachloro —	—
<i>Dérivé tétrachloré.</i>	Hexa —	—
<i>Dérivé tétrabromé.</i>	Dichloro - tétrabromo - fluorane.	—
<i>Dérivés cuminés.</i>	Dichlorofluorane.	Pseudocuminidine.
	—	Mésidine.
	—	Aminodiméthyléthyl benzène.
	—	Aminodiméthyl-diéthyl benzène.

PhOCl ² .	D. R. P. 75500.	La couleur formée teint le coton en rouge bleuté, tandis que la couleur dont on part la teint en vert jaunâtre.
ZnCl ² , 5 h., à 170-200° C.	D. R. P. 47451.	Poudre bleu indigo insoluble dans l'eau, les ac. et les alcalis. La solution alcoolique bleue teint la soie en bleu fluorescent. Poudre noir vert peu soluble en bleu gris dans l'alcool et teignant la soie en gris fluorescent.
—	—	—
—	D. R. P. 45263.	La base de la couleur se dissout en rouge écarlate dans SO ⁴ H ² et en grenat dans l'alcool ou les alcalis sur bain acide. Teint la soie en violet rouge.
220-230° C.	D. R. P. 53300.	Soluble dans l'alcool en violet bleu.
—	—	—
ZnCl ² , à 160° C., puis on sulfone, à 20° C. avec 3 p. SO ⁴ H ² à 20-30 % SO ³ .	D. R. P. 46807.	Teint la soie en violet plus rouge que le produit non sulfoné.
—	D. R. P. 80065.	—
—	D. R. P. 80777, 81058.	—
—	D. R. P. 53300.	—
à 220° C., puis on sulfone.	—	—
—	—	—
ZnCl ² , 4 h., à 165-170° C.	D. R. P. 47451.	Insoluble dans l'eau, les ac. et les alcalis. La solution alcoolique violet bleu teint la soie en violet bleu à fluorescence rouge.
—	D. R. P. 47451.	—
ZnCl ² , à 165-170° C.	D. R. P. 49057.	Rouge.
H Br.	D. R. P. 79856.	—
ZnCl ² , 4 h., à 180-190° C.	D. R. P. 47451.	Bleu non fluorescent soluble dans l'alcool.
—	—	La solution alcoolique teint la soie en gris avec fluorescence rouge.
—	—	—
—	—	—
—	—	—
—	D. R. P. 49057.	Rouge.
—	—	—
—	—	—
—	D. R. P. 65844.	Rouge.
—	—	—
—	—	—

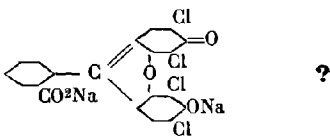
Dérivés α -naphtylés.
 Dérivés β -naphtylés.
 Dérivés phénylhydrazinés.
 Dérivés méthylphénylés.
 Dérivés éthylphénylés,

Dérivés éthylbenzylés.

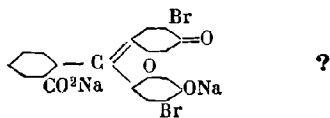
Dérivé sulfonique.



Dérivés chlorés.



Dérivés bromés.



Dichlorofluorane.	α -naphtylamine.
—	β —
—	Phénylhydrazine.
Dichlorofluorane.	Monométhylaniline.
—	Monéthylaniline.
<i>m.</i> - hydroxyéthylidiphénylamine.	Anhydride phtalique.
Éthylbenzylamino - <i>m.</i> - phénol.	Anhydride phtalique
—	—

HOMOLOGUES DES

<i>o.</i> -méthylamino <i>p.</i> -crésol.	Anhydride phtalique.
<i>o.</i> -éthylamino <i>p.</i> -crésol.	—
—	—

§ 2. — Dérivés

Résorcine.	Anhydride phtalique.
Benzylrésorcine.	—
Fluorescéine.	
Fluorescéine.	

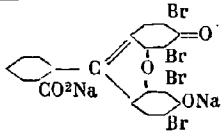
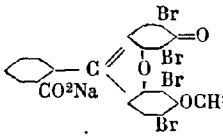
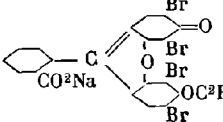
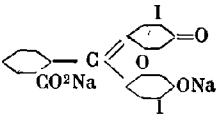
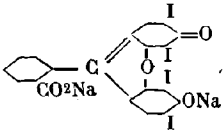
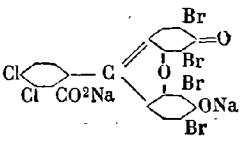
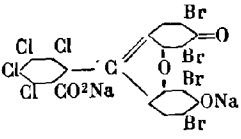
		D. R. P. 65844.	Rouge violacé. Violet.
		—	Rouge violet.
30° C.		D. R. P. 49057.	Rouge violacé.
C.		—	Rouge violacé.
InCl ₃ , 5 h., à 175° C.		D. R. P. 46354.	Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Teint la soie en violet rouge fluorescent.
		P. A. B. 11878.	Poudre rouge à reflets verts, insoluble dans l'eau, soluble en rouge pâle dans l'alcool, avec fluo- rescence jaune, soluble dans le benzène et le toluène. Teint comme la rhodamine B.
m sulfone à 150° C.		—	Poudre brun rouge soluble dans l'eau en rouge avec fluorescence jaune. Teint la laine et la soie comme la rhodamine B.

RHODAMINES.

	Homorhodamine [B.]	P. A. B. 13521. B. F. 225341.	
méthyle à nouveau	Rhodamine 6 G. [B.] [I.]	B. F. 225341.	Poudre rouge brun, soluble dans l'eau en rose jaunâtre avec une forte fluorescence. Teint directement la laine, la soie et le coton en rouge plus jaune que la rhodamine B.

hydroxylés.

	Uranine [B.] [A]. [L.] [M.] [P.]	141, 150, 159, 174, 175. B. 8, 146, 7, 1211.	Poudre jaune soluble en jaune dans l'eau, avec une fluorescence jaune vert très intense. Par HCl flocons jaunes, par NaOH la couleur devient foncée. Dans SO ² H ² , jaune avec une faible fluorescence. Teint en jaune la laine et la soie.
OH ²	Chrysoline [Mo.]	B. F. 113695. M. S. 1877, 860.	Poudre rouge brun. Soluble dans l'eau en jaune avec fluorescence verte. Par HCl pré- cipité jaune brun, la solution sulfurique est jaune. Teint la soie en jaune et sert à la teinture des cuirs.
Chlorure de chaux.	Auréosine.	D. R. P. 2618.	Par l'action de l'ac. nitrique sur l'auréosine on a la rubéosine. (N'est pas dans le commerce.)
Br ²	Orangé d'éosine, éosine 3 G.		(N'est pas dans le commerce.)

	?	Fluorescéine.
	?	Éosine.
	?	—
<i>Dérivés iodés.</i>		
	?	Fluorescéine.
	?	—
<i>Dérivés nitrés.</i>		
<i>Dérivés chlorobromés.</i>		
	?	Fluorescéine dichlorée. Thiodichlorofluorescéine.
	?	Phloxine. Thiophloxine. Fluorescéine tétrachlorée

3 ^e en présence de K ⁺ Cl ⁻ .	Éosine [P.] [B.], éosine jaune [A.], éosine GGF. [C.], éosine so- luble à l'eau [M.], éosine A. extra [D.H.], éosine J extra [L.].	144, 159, 180. B. 8, 147, Caro.	Cristaux rouges à éclat métallique solubles dans l'eau en rouge bleuâtre. L'ac chlorhy- drique précipite des flocons jaune rouge, et la soude n'opère pas de changement. La solution sulfurique jaune précipite par di- lution.
Ethers méthyliques.	Érythrine, éosine soluble à l'alcool [B.], primerose à l'alcool [D.H.], méthyléosine [Mo.] [I.].	144, Caro.	Poudre vert métallique peu soluble dans l'eau en rouge cerise. La solution alcoolique est rouge avec fluorescence jaune brun. Par HCl précipité brun jaune. La solution sulfurique jaune dégage Br sous l'influence de la chaleur. Teint la soie en rouge bleuâtre fluorescent.
Ethers éthyliques.	Éosine S. [B.], éosine 2 B. [I.], éosine à l'alcool, primerose.	144, Caro.	Mêmes propriétés que ci-dessus.
1.	Érythrosine G., di- anthine G., py- rosine J. [M.], jaune d'Orient, éosine iodée G., érythrosine jau- ne [D. H.].	Noelting.	Mêmes propriétés que l'érythrosine mais teint en nuances plus jaunes.
en présence de K ⁺ Cl ⁻ .	Érythrosine [P.], [B.] [M.] [D. H.], érythrosine J. [Mo.], érythro- sine D. [C.], éry- throsine B. [A.], rose B à l'eau [I.], éosine bleu- âtre, primerose soluble, dian- thine B., éosine J., etc.	144.	Poudre brune, soluble en rouge cerise dans l'eau. Par HCl précipité brun jaune. La so- lution sulfurique brun jaune précipite par dilution. Teint en rouge bleuâtre la laine, la soie et le coton mordancé à l'alumine.
1 ^{er} H.			
3 ^e .	Phloxine P. [B.], phloxine.	Noelting, Castelbaz.	Poudre brun jaune soluble en rouge cerise dans l'eau avec fluorescence jaune vert. Par HCl précipité brun jaune. La solution sul- furique brun jaune précipite par dilution. Teint en rouge la soie, la laine et le coton mordancé à l'alumine.
Ethers méthyliques.	Thiophloxine [Mo.].	D. R. P. 52139.	
—	Cyanosine.	Monnet.	Poudre brun rouge insoluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud. La solution al- coolique est rouge bleuâtre, et la solution sulfurique jaune précipite en rouge brun par dilution.
—	Thiocyanosine [Mo.].	D. R. P. 52139.	
3 ^e .	Cyanosine B. [I.].	Gnehm.	

<i>Dérivés chloro-iodés.</i>			
	?	Fluorescéine dichlorée.	
	?	Thiodichlorofluorescéine. Fluorescéine tétrachlorée.	
<i>Dérivés chloronitrés.</i> <i>Dérivés bromonitrés.</i>			
	?	Fluorescéine. Éosine. Tétranitrofluorescéine.	
	?	Pyrogallol.	Anhydride phtalique.
	?	Galléine.	
HOMOLOGUES DE LA			
Orcine.		Anhydride phtalique.	
Crésorcine.		—	
β-orcine.		—	
§ 3. — Dérivés amino-			
Ac. dihydroxybenzoylbenzoïque.		m.-diméthylamino-phénol.	
Ac. dihydroxydibromobenzoïque.		—	
APPENDICE AUX			
m.-aminophénol.		Anhydride succinique.	
Diméthylamino-m.-phénol.		—	
Résorcine succinéine.		Diméthylamine.	
Diméthyl-m-aminophénol		Hydrate de chloral.	
Rhodamine S.		C ² H ⁵ Cl et alcool.	
Diéthylamino-m.-phénol.		Anhydride succinique.	
Résorcine succinéine.		Diméthylamine.	

	Rose Bengale [B.], rose Bengale N [C.].	Noelting.	Poudre brune soluble dans l'eau en rouge ce- rise. HCl précipite en rouge brun cette so- lution. Avec SO ⁴ H ² brun jaune, dégage I à chaud et précipite en brun rouge par dilution. Teint en rouge bleuâtre la soie et la laine.
	Cyclamine [Mo.], Rose Bengale [P.], [B.] [Mo.] [M.], [D. H.] [K.], etc.	d. R. P. 52139. Monnet, Bl. 3, 676. Gnehm.	Teint la laine et la soie en rouge bleuâtre. Mêmes propriétés que le rose dichloré mais teint en rouge plus bleuâtre.
H.	Rubéosine.	d. R. P. 2618.	N'est pas dans le commerce.
et AzO ³ H. no H. r	Lutécienne [P.], éosine BN [B.], méthyléosine [A.], safrosine [I], écarlate d'é- osine [C.], éosine B. [L.].	441, Caro.	Poudre cristalline brune soluble dans l'eau en jaune rouge. La solution sulfurique jaune brun précipite en brun jaune par dilution. Teint la soie et la laine en rouge bleuâtre.
	Galléine [B.] [By.], [M.] [D. H.], vio- let d'alizarine, violet d'antra- cène.	149, 174, 175, M. S. 1880, 1338, Du- rand & Hu- guenin.	Pâte violette soluble en rouge jaune dans SO ⁴ H ² . Teint en violet les tissus mordancés aux sels métalliques.
à H., à 195° C.	Céruléine [B.], vert d'alizarine [By], vert d'antracé- ne [M.] [D. H.].	149, 175, M.S. 1878, 1122, 1880, 1338.	Pâte noire soluble en jaune brun dans SO ⁴ H ² . Teint en vert les mordants métalliques. Le produit rendu soluble à l'aide du bisulfite constitue la céruléine S.
FLUORESCÉINE.			
		B. 15, 298, 1068. A. 203, 301.	Orcinephthaléine. Crésorcinephthaléine.
hydroxylés. — (Rhodaminols).			
à h., à 140-160° C.		d. R. P. 54085.	Soluble dans l'eau ou l'alcool en rouge avec fluorescence vert jaune. Teint la laine et la soie en couleur chair. Plus bleu que le produit non bromé.
PHTALÉINES.			
à 170° C. à 170° C.	Rhodamine S. [By.].	d. R. P. 51983.	Poudre cristalline soluble dans l'eau en rouge avec fluorescence jaune. La solution sulfu- rique est jaune sans fluorescence, par di- lution elle devient rouge. Teint en rouge le coton mordancé ou non.
à h., à 170-200° C.		d. R. P. 54997.	
		d. R. P. 81042. d. R. P. 72576.	
	Rhodamine S. [B.], [L.].	d. R. P. 51983. d. R. P. 54997.	Même réaction que ci-dessus.

LITTÉRATURE DES COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE
ET DE SES HOMOLOGUESI^{re} PARTIE — BIBLIOGRAPHIE

1. HOFMANN.....	C. R.	1858	47	492	42. GUINON - MARNAS & BONNET.....				
2. BÉCHAMP.....		1860	50	870		1862	4	450	
3. —			51	356	43. LAUTH & GRIMAUX	Bl.	1866	5	347
4. PERSOZ, DE LUYNES & SALVETAT.				538	44. POIRRIER & CHAP- PÂT.....			6	502
5. SCHNEIDER.....				1087	45. PARAF.....		1867	7	92
6. KOPP.....		1861	52	363	46. LAUTH & GRIMAUX				105
7. PERSOZ, DE LUYNES & SALVETAT.....				448	47. LAUTH & GRIMAUX				233
8. —				700	48. WANKLYN & PA- RAF.....				269
9. CHEVREUL.....			53	981	49. LAUTH.....				363
10. HOFMANN.....		1862	54	428	50. GIRARD & DE LAIRE.....				445
11. HOFMANN.....			55	817	51. POIRRIER, BARDY & LAUTH.....				
12. —		1863	56	1033		1871	15	156	
13. HOFMANN.....			57	25	52. —		1873	19	489
14. HOFMANN.....		1864	58	1131	53. A. DUPREY.....		1876	25	238
15. HOFMANN.....			59	793	54. GIRARD & WILLM.				248
16. H. SCHIFF.....			61	45	55. WILLM & GIRARD.				330
17. GIRARD, DE LAIRE & CHAPOTRAUT.		1866	63	91	56. ROSENSTIEHL....			26	95
18. H. SCHIFF.....		1867	64	182	57. BERTHELOT.....				146
19. HOFMANN & GI- RARD.....		1869	69	593	58. ROSENSTIEHL....		1873	31	13
20. BARDY.....		1871	73	751	59. NOELTING, MON- NET & REVERDIN.				116
21. —				752	60. ROSENSTIEHL....		1880	33	342
22. GIRARD & DE LAIRE.....				1556	61. —				426
23. LAUTH.....			75	74	62. GIRARD & PABST.			34	37
24. BARDY.....				75	63. ROSENSTIEHL....				675
25. GIRARD & DE LAIRE.....				269	64. ROSENSTIEHL....		1881	35	280
26. LAUTH & BAUBI- GNY.....		1873	76	1497	65. —				282
27. LAUTH.....				1209	66. PABST.....		1882	37	184
28. BERTHELOT.....	A. ch.	[3]	38	63	67. —				185
29. BÉCHAMP.....		[3]	59	396	68. NOELTING.....				390
30. KOPP.....		[3]	62	222	69. ROSENSTIEHL & GERBER.....		1883	39	533
31. ROSENSTIEHL....		[5]	8	192	70. —		1884	41	418
31a ROSENSTIEHL & GERBER.....		[6]	2	331	71. NOELTING.....		1889	2	391
32. —				335	71a GRIMAUX.....		1891	5	2
33. —				340	72. NOELTING.....				387
34. WILLM. <i>Bull. Soc. chim.</i>	1860	1	204		73. GRIMAUX.....				465
35. LAUTH. <i>Rep. Ch. ap.</i>	1860	2	307		73a —				646
36. DOLFUS GALLINE..	1861	3	11		74. NOELTING.....			6	625
37. MONNET & DURY.				12	75. ROSENSTIEHL....		1893	9	117
38. LAUTH.....				273	76. PRUDHOMME & RA- BAUT.....				710
39. —				345	77. ROSENSTIEHL....				833
40. —				381	78. LAUTH.....				969
41. —	1861	3	416		79. ROSENSTIEHL....		1894	11	212
					80. ROSENSTIEHL....				213
					81. ROSENSTIEHL....				998
					82. LAUTH....., <i>M. S.</i>	1861			336

BIBLIOGRAPHIE.

1281

83. KOPP.....	1862	249	135. JUNCADELLA....	1859	410	254
84. RICHOU.....		463	136. KOLBE&SCHMITT	1861	419	169
85. HOFMANN.....	1863	583	137. HOFMANN.....	1864	132	280
86. (Bleu d'aniline)	1865	178	138. HOFMANN.....		132	289
87. (Fuchsine)....		214	139. DALE & SCHOR-			
88. —	1866	417	LEMMER.....	1873	466	281
89. KOPP.....		468	140. CARO & GRAEBE.	1875	479	184
90. (Fuchsine)....	1867	56	141. BAEYER.....	1876	483	1
91. —	1868	41	142. ZULKOWSKY....	1878	494	109
92. —		958	143. E. & O. FISCHER.			242
93. —		1117	144. —			274
94. PETERS.....	1869	1056	145. —			295
95. WILLM & GI-			146. BAEYER.....	1880	202	36
RARD.....	1876	167	147. ZULKOWSKY....			179
96. MONNET & RE-			148. O. FISCHER.....	1881	206	83
VERDIN.....	1878	124	149. BUCHKA.....		209	249
97. —			150. BAEYER.....	1882	212	349
& NOELTING... ..	1879	441	151. DÖBNER.....	1883	217	233
98. GIRARD & PABST.	1880	857	152. CLAISEN.....	1887	237	261
99. PABST.....	1882	329	153. O. FISCHER &			
100. NOELTING.....		469	FRÄNKEL....		241	362
101. NOELTING.....	1892	321	154. BAMBERGER....	1890	257	1
102. —		564	155. PERKIN.....	<i>D.</i>	157	133
103. GERBER KELLER. <i>B. M.</i>	1860	30	156. BRIMEYR.....		479	405
104. A. SCHLUMBERGER.		170	157. BRIMEYR.....		185	49
105. WILLM.....		360	158. BALLO.....		195	83
106. SCHEURER-KEST-			157. REICHL.....		235	232
NER.....		366	158. P. SCHOOP.....		258	276
107. WILLM.....	1861	31	159. MÜHLHAÜSER... ..		263	49-247
108. A. SCHLUMBERGER.	1862	32	160. —		264	37
109. H. KOECHLIN... ..	1865	35	161. —		266	455
110. CODPIER.....	1866	36	162. —		270	179
111. ROSENSTIEHL... ..		264	163. —		271	459
112. ROSENSTIEHL... ..	1868	38	164. —			592
113. —		931	165. —		272	44
114. —	1869	39	166. —	<i>J. pr.</i>	2	36
115. KOECHLIN.....	1870	40	167. NENCKI &			
116. ROSENSTIEHL... ..	1871	41	SCHMITT.....	(2)	23	549
117. LAUTH.....	1873	43	168. ULMANN.....		36	246
118. SCHLUMBERGER..	1875	45	169. CARO & WAN-			
119. (Vert d'aniline).	1876	46	KLYN.....	1867	100	49
120. —	1877	47	170. WOLFF.....		101	177
121. KOECHLIN.....		730	171. HOFMANN & GI-			
122. POIRRIER.....	1880	50	RARD.....	<i>B.</i>	1869	2
123. DAWSON.....	<i>C. N.</i>	9	172. —			448
124. WANKLYN.....		10	173. HOFMANN.....	1870	3	761
125. MELDOLA.....		45	174. BAEYER.....	1871	4	457
126. MELDOLA.....		47	175. —			555-658
127. MELDOLA.....		47	176. BULK.....	1872	5	417
128. BASSET.....	<i>C. S.</i>	3	177. HOFMANN.....	1873	6	263
129. MELDOLA.....	1881	41	178. —			352
130. RUNGE.....	<i>P.</i>	31	179. HEMILIAN.....	1874	7	1203
131. —		32	180. HOFMANN.....	1875	8	62
132. HOFMANN.....	<i>A.</i>	9	181. LIEBERMANN....	1876	9	334
133. —	1843	47	182. O. N. WITT....			522
134. NATANSON.....	1856	98	183. MICHLER.....	1876	9	710

184. LIEBERMANN & SCHWARZER...	800	232. HOFMANN.....	2216
185. E. & O. FISCHER.	891	233. GRAEBE.....	2241
186. REIMER & TIEMANN.....	1285	234. E. & O. FISCHER.....	2344
187. MERZ & WEITH.	1877 10 760	235. E. & O. FISCHER.	2350
188. E. & O. FISCHER.	952	236.	1880 13 208
189. DALE & SCHORLEMMER.....	1016	237. DÖBNER.....	610
190. —	1123	238. O. FISCHER....	665
191. ZULKOWSKY....	1201	239. O. FISCHER & GREIFF.....	669
192. —	1205	240. O. FISCHER & ZIEGLER.....	671
193. —	1210	241. FISCHER & ROSSER.....	674
194. CLAUS.....	1303	242. ZIEGLER.....	786
195. —	1305	243. O. FISCHER....	807
196. DALE & SCHORLEMMER.....	1602	244. BÖTTINGER....	958
197. O. FISCHER....	1623	245. E. & O. FISCHER.	2204
198. BRUNNER & BRANDENBURG.....	1845	246. O. DÖBNER....	2223
199. E. & O. FISCHER.	1878 11 195	247. —	2226
200. BÖTTINGER....	276	248. —	2227
201. E. & O. FISCHER.	473	249. —	2229
202. —	612	250. MELDOLA.....	1881 14 1385
203. BRUNNER & BRANDENBURG.....	697	251. WICHELHAUS...	1952
204. BÖTTINGER....	840	252. O. FISCHER....	2520
205. O. FISCHER....	950	253. —	2531
206. E. & O. FISCHER.	1079	254. O. DÖBNER....	1882 15 232
207. CARO & GRAEBE.	1116	255. O. FISCHER....	676
208. GUKASSIANZ ...	1179-1184	256. MELDOLA.....	1580
209. O. DÖBNER....	1236	257. LAAR.....	2086
210. CARO & GRAEBE.	1348	258. HOFMANN.....	2895
211. LIEBERMANN....	1434	259. O. FISCHER & GERMAN.....	1883 16 706
212. HOFMANN.....	1455	260. RENOUF.....	1301
213. O. FISCHER....	1598	261. LIEBERMANN....	1927
214. E. & O. FISCHER.	2095	262. WICHELHAUS...	2005
215. DÖBNER.....	2274	263. HÉMILLAN.....	2360
216. MONNET, REVERDIN & NOELTING	2278	264. DÖBNER & MILLER.....	2468
217. JACOBSEN.....	1879 12 429	265. MERZ & WEITH.	2869
218. FISCHER.....	586	266. FISCHER & KÖRNER.....	2904
219. E. & O. FISCHER.	796	267. WICHELHAUS...	3044
220. BÖTTINGER....	975	268. O. FISCHER & KÖRNER.....	1884 17 98-203
221. TIEMANN & REIMER.....	993	269. JACOBSEN.....	159
222. DÖBNER.....	1010	270. NOELTING & COLLIN.....	258
223. MICHLER & MORO	1168	271. O. FISCHER & SCHMIDT.....	1889
224. HASENCAMP ...	1275	272. ZIMMERMANN & MÜLLER.....	2936
225. HOFMANN.....	1371	273. THÖL.....	1885 18 359
226. SUIDA.....	1403	274. PETER.....	537
227. DÖBNER.....	1462	275. EDLER.....	629
228. GREIFF.....	1610	276. HOFMANN.....	767
229. O. FISCHER....	1685		
230. —	1693		
231. MICHLER & MEYER...	1791		

277. HOMOLKA.....	987	311. O. & E. FISCHER.....	1891	24	727
278. BOESSNECK.....	1516	312. R. MEYER.....			1412
279. LANGE.....	1918	313. MILLER & PLÖCHL.....			1700
280. ULMANN.....	2094	314. R. MEYER.....			2600
281. NOELTING & FÖ- REL.....	2668	315. GOLDBERG.....			2552
282. WICHELHAUS.....	1886	316. CARO.....	B.	1892	25 939
283. BOESSNECK.....	107	317. —			940
284. RATHKE.....	365	318. MEYER & HOFF- MEYER.....			1385
285. KÄSSVUM.....	397	319. —			2118
286. V. RICHTER.....	742	320. CARO.....			2671
287. HOMOLKA.....	1060	321. MEYER & SAUL.....			3586
288. HEUMANN & HEIDELBERG.....	1082	322. FRIEDLÄNDER.....	1893	26	172
289. TSCHACHER.....	1992	323. R. MEYER.....			204
290. MAYER.....	2463	324. CARO.....			254
291. KOCK.....	1887	325. O. HOFMANN.....			1159
292. BAMBERGER & MÜLLER.....	966	326. MIOLATTI.....			1788
293. HEUMANN & WIERNICK.....	1562	327. FISCHER & JEN- NINGS.....			2221
294. GRAEBE.....	1903	328. FISCHER & HEPP.....			2236
295. BISCHLER.....	2421	329. FRIEDLÄNDER & STAUGE.....			2258
296. TSCHACHER.....	3260	330. ALBERT.....			3077
297. LIMPACH.....	1888	331. FISCHER & AL- BERT.....			3079
298. V. RICHTER.....	2188	332. WEILL.....	1894	27	1403
299. —	644	333. EBERHARD & WELTER.....			1804
300. RISCHLER.....	2470	334. O. FISCHER & HEPP.....			2790
301. ALBRECHT.....	2471	335. ALBERT.....			2793
302. MEYER & OPPELT	3207	336. GRAEBE.....	1895	28	28
303. GATTERMANN & WICHMANN.....	3292	337. NIETZKI & SCHROTER.....			44
304. FRIEDLÄNDER.....	3376	338. PAWLEWSKI.....			108
305. FISCHER.....	1889	339. HELLER.....			312
306. NATHANSON & MÜLLER.....	227	340. O. FISCHER & HEPP.....			396
307. RUSSANOW.....	587	341. MEYER.....			428
308. HEUMANN & REY.	1690	342. PAWLEWSKI.....			513
309. BAeyer & LÖHR.	1875				
310. ERNST.....	1943				
	3001				
	1890				
	23				
	1621				
	3423				

2^e PARTIE. — BREVETS.

I. — Triphénylméthane et homologues.

A. — Brevets français.

- B. P.
38939. — 1^{er} déc. 1858 (expiré). ROUQUENCOURT et DOROT.
Sur la préparation d'aniline oxydée. — M. S. 1863, 136.
40437. — 2 avril 1859 (expiré). MONNET et DURY.
Méthode générale de la précipitation des couleurs d'aniline par le sel marin pour les séparer de leurs dissolutions aqueuses.
40635. — 8 avril 1859 (expiré). RENARD FRÈRES et FRANC.
Préparation d'une couleur rouge appelée *fuchsine*. — 1^{er} add., 1^{er} oct. — 2^e add., 19 nov. — 3^e add., 26 nov. — 4^e add., 17 déc. — 5^e add., 14 fév. 1860. — M. S. 1860, 970.

41458. — 5 juill. 1859 (expiré). FRANC, cédé à la Soc. LA FUCHSINE.
Nouvelle couleur rouge dérivée de la toluidine et de la cumidine (91).
42621. — 29 oct. 1859 (expiré). GERBER-KELLER.
Préparation d'une couleur rouge appelée *azaléine*. — M. S. 1860, 972.
43809. — 6 fév. 1860 (expiré). GIRARD et DE LAIRE.
Préparation du rouge d'aniline à l'aide de l'oxyde de plomb. — M. S. 1860, 973.
44930. — 24 janv. 1860 (expiré). LAUTH et DEPOULLY.
Préparation d'une couleur avec l'aniline. — M. S. 1860, 974.
44958. — 1^{er} mai 1860 (expiré). GIRARD et DE LAIRE.
Préparation du rouge d'aniline avec l'ac. arsénique.
45826. — (expiré). GIRARD et DE LAIRE.
Préparation d'une couleur bleue avec l'aniline.
7 sept. 1860 (expiré). GERBER-KELLER.
Action du peroxyde de bismuth sur l'aniline.
47004. — 10 oct. 1860 (expiré). DUFOUR, DEPERDUSSEN et BOULOGNE.
Action du nitrate de cobalt sur l'aniline.
13 déc. 1860 (expiré). GUIGON.
Action du chlore sur l'aniline.
48033. — 2 janv. 1861 (expiré). GIRARD et DE LAIRE.
Préparation d'une couleur bleue avec l'aniline.
51962. — 18 déc. 1861 (expiré). DELVAUX.
Action de l'aniline sur son chlorhydrate ou oxydation à l'air du chlorhydrate ou du sulfate d'aniline dilués avec du sable, MnO_2 ou Fe_2O_3 .
Voir aussi B. F. 52791, 53534, 53535.
52223. — 10 déc. 1861 (expiré). CASTELHAZ et LAURENT.
Action de Fe et de HCl ou de Zn et SO_4H^2 sur le nitrobenzène.
54078. — 20 mai 1862 (expiré). MONNET et DURY.
Préparation de bleus de rosaniline avec l'emploi d'un sel organique de cette base.
54191. — 16 mai 1862 (expiré). COLLIN.
Préparation d'un bleu d'aniline.
54827. — (expiré). NICHOLSON.
Action de SO_4H^2 sur un bleu d'aniline.
54910. — 21 juill. 1862 (expiré). GUINON-MARNAS et BONNET.
Préparation d'une matière colorante rouge dite *peonine*. — M. S. 1871, 266.
54911. — 21 juill. 1862 (expiré). GUINON-MARNAS et BONNET.
Préparation d'une matière colorante bleue dite *azuline*. — M. S. 1871, 267.
55738. — (expiré). CLAVEL.
Action de SO_4H^2 sur les violets de phénylaniline.
56109. — 28 oct. 1862 (expiré). USEBBE.
Sur un vert d'aniline.
59309. — 11 juil. 1863 (expiré). HOFMANN.
Préparation d'une couleur bleue ou violette. — M. S. 1865, 421.

64355. — 2 sept 1864 (expiré). H. LEVINSTEIN.
Préparation d'une couleur appelée *violet Dorothea*. — M. S. 1865, 420.
64418. — 10 sept. 1864 (expiré). PERKIN.
Couleur bleue ou violette dérivée de la fuchsine. — M. S. 1865, 420.
65070. — 15 nov. 1864 (expiré). SOCIÉTÉ LA FUCHSINE.
Matière tinctoriale jaune dérivée de la fuchsine. — M. S. 1865, 419.
70876. — 21 mars 1866 (expiré). DE LAIRE et GIRARD.
Procédé de préparation de la diphenylamine et son application à la préparation de produits employés en teinture et en impression. — M. S. 1867, 245. — 1^{re} add., 30 juin 1869, M. S. 1869, 866. — 2^e add., 30 juin 1869, M. S. 1869, 867. — 4^e add., 30 juin 1869, M. S. 1870, 200.
71106. — 5 avril 1866 (expiré). COUPIER.
Préparation d'une matière colorante rouge dérivée de la toluidine et de la xylidine. — M. S. 1867, 1081.
71114. — 5 avril 1866 (expiré). HOLLIDAY.
Préparation de matières colorantes par l'action des corps nitrés sur leurs alcalis respectifs. — M. S. 1867, 1082.
71625. — 18 avril 1866 (expiré). KEISSER.
Préparation d'un vert de l'éthylrosaniline dit picrate d'éthylrosaniline. — Add. des 8 et 21 nov. 1866. — M. S. 1867, 536.
71970. — 16 juin 1866 (expiré). POIRRIER et CHAPPAT.
Sur la préparation de nouveaux violets appelés *violets de Paris*. — M. S. 1866, 1034.
72561. — (expiré). POIRRIER et CHAPPAT.
Préparation de nouvelles couleurs.
72880. — 14 août 1866 (expiré). WANKLIN et A. PARAF.
Sur la préparation d'un nouveau vert de rosaniline. — M. S. 1867, 99.
28 nov. 1866 (expiré). SCHLUMBERGER.
Préparation d'un vert de rosotoluidine.
73900. — (expiré). RANGEOT et PECHNEY.
Action de SO^+H^2 , à froid, sur le bleu de Lyon.
73925. — 1^{er} déc. 1866 (expiré). LAUTH.
Perfectionnement dans les couleurs d'aniline. — M. S. 1867, 423.
74183. — 22 déc. 1866 (expiré). RADISSON.
Obtention de plusieurs couleurs d'aniline. — M. S. 1867, 342.
74243. — 30 déc. 1866 (expiré). SCHLUMBERGER.
Préparation d'un bleu de rosotoluidine. — M. S. 1867, 344.
75168. — 25 fév. 1867 (expiré). GIRARD et DE LAIRE.
Transformation de la mauvaniline en violet et bleu violet. — M. S. 1867, 484. — Add. du 24 août. — M. S. 1868, 92.
77404. — 7 août 1867 (expiré). T. LUTHRINGER, cédé à la Soc. LA FUCHSINE.
Préparation d'une matière colorante rouge géranium nommée *géranosine*. — M. S. 1868, 39.

78270. — 11 nov. 1867 (expiré). FREDIÈRE.
Sur un vert d'aniline appelé *vert de Saint-Rambert*. — *M. S.* 1868, 367.
84704. — 9 mai 1869 (expiré). POULAIN.
Procédé de préparation de la chloraniline et de la chlorotoluidine et application de ces produits à l'obtention des matières colorantes rouge, bleu ardoise et jaune. — *M. S.* 1869, 1096. — 1^{re} add. 21 juin 1869, *M. S.* 1869, 1136. — 2^e add. 25 oct. 1869, *M. S.* 1869, 1137.
84872. — 8 mars 1869 (expiré). ULRICH.
Action de l'azotate de plomb et de l'ac. acétique sur l'aniline.
28 sept. 1869 (expiré). POIRRIER, LAUTH et BARDY.
Préparation d'un vert à l'aide de la benzyl et de la dibenzylaniline et dénommé *vert de Paris (51)*.
88713. — 31 janv. 1870 (expiré). BARDY.
Préparation de matières colorantes nouvelles. — *M. S.* 1870, 553.
103972. — 19 juin 1874 (expiré). CH. GIRARD.
Matières colorantes bleues dérivées de la méthyl, éthyl et de l'amyl diphenylamine. — *M. S.* 1874, 1069.
215835. — 31 août 1891. MANUF. LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES.
Procédé de préparation de sulfoconjugués des diaminodiacétyloxyphénylcarbinols secondaires. — *M. S.* 1892, 188.
240788. — 16 août 1894. J. R. GEIGY & Co.
Procédé de fabrication de matières colorantes vertes et bleues.

B. — Brevets allemands.

D. R. P.

2096. — 16 déc. 1877. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'acides sulfoniques de la rosaniline, du violet méthyle et des dérivés substitués de ces couleurs. — *M. S.* 1881, 748.
2983. — 6 janv. 1878-mai 1882. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé pour récupérer les résidus arsenicaux de la préparation de la fuchsine. — *F. I.*, 123.
3216. — 25 déc. 1877-avril 1885. A. LEONHARDT & Co.
Procédé pour épuiser et récupérer les résidus de la fabrication du rouge d'aniline. — *M. S.* 1881, 765.
4322. — 26 fév. 1878. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs par l'action du phénylchloroforme sur les amines et les phénols aromatiques. — *M. S.* 1881, 750.
4988. — 6 juin 1878. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs par l'action du phénylchloroforme chloré sur les amines et les phénols aromatiques. — *M. S.* 1881, 752. — Add. à D. R. P. 4322.
6714. — 27 oct. 1878-mars 1886. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation des acides sulfoniques des couleurs vertes obtenues par l'action du phénylchloroforme ou de ses dérivés chlorés, sur les amines aromatiques tertiaires, en présence de chlorure métallique. — *M. S.* 1881, 750.
7991. — 28 déc. 1878-mars 1882. A. HERRAN ET A. CHAUDÉ.
Procédé de préparation de couleurs par l'action du nitrobenzène ou du nitrotoluène sur l'aniline ou ses homologues en présence de chlorures doubles métalliques. — *M. S.* 1881, 755.

8251. — 24 juin 1879-nov. 1882. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation de couleurs par l'action de la quinone chlorée sur les amines aromatiques secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1881, 753; 1880, 792.
8764. — 1^{er} mars 1879. **ÉMILE JACOBSEN.**
Préparation des acides sulfoniques des rosanilines, des alizarines et des purpurines, par l'action de la chlorhydrine sulfurique sur ses composés. — *M. S.* 1881, 752; 1880, 792.
9328. — 31 déc. 1878-mai 1888. **GOTTHEIL, cédé à TIMMERMANN & GRAETZEL.**
Préparation de l'ac. eupittonique au moyen du goudron de bois. — *M. S.* 1881, 756. — Voir aussi l'addition D. R. P. 13787.
9569. — 25 juil. 1879-déc. 1880. **FÉLIX DE LALANDE.**
Procédé de préparation de couleurs vertes en traitant les sulfodérivés de la dibenzylaniline, de la dibenzyltoluidine et de la benzylidiphénylamine par les agents oxydants. — *M. S.* 1881, 752; 1880, 793.
10410. — Juin 1879-oct. 1886. **BINDSCHEDLER & BUSCH.**
Transformation du tétraméthyl-diaminotriphénylméthane en dérivé sulfoconjugué, et production d'une matière colorante verte par oxydation de ce sulfodérivé. — *M. S.* 1881, 182.
11412. — 11 nov. 1879-mars 1887. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé d'oxydation des leucobases et de leurs acides sulfoniques par les dérivés chlorés des quinones. — *M. S.* 1881, 754.
11811. — 12 nov. 1879-nov. 1882. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Nouveau procédé de préparation de couleurs par l'action de la quinone chlorée sur les amines aromatiques, secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1881, 182, 755. — Add. à D. R. P. 8251.
12096. — 17 mars 1880-juil. 1884. **SALZMANN & KRÜGER.**
Préparation de couleurs rouges, violettes et vertes par l'action de la chloropicrine sur les amines aromatiques. — *M. S.* 1881, 755.
14621. — 28 déc. 1880-mai 1885. **ESPENSCHIED.**
Préparation de couleurs violettes, bleues et vertes à l'aide du trichlorométhylsulfochlorure $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ et oxydation des leucodérivés formés. — *M. S.* 1881, 851.
14944. — 3 avril 1880-oct. 1886. **BINDSCHEDLER & BUSCH.**
Perfectionnements dans la transformation du tétraméthyl-diaminotriphénylméthane en sulfodérivé et production d'une couleur verte par oxydation de ce sulfodérivé. — *M. S.* 1882, 484. — 1^{re} add. à D. R. P. 10410.
14945. — 21 août 1880-janv. 1882. **LEMBACH & SCHLEICHER ANILINFARBENFABRIK.**
Préparation de couleurs par l'action du chlorure ou du bromure de nitrobenzyle sur les amines secondaires et tertiaires et les phénols. — *M. S.* 1882, 60, 484.
15120. — 26 janv. 1881-juin 1884. **D^r P. GREIFF, cédé à FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs du groupe de la rosaniline, par l'action du chlorure de nitrobenzyle sur les sels des amines primaires aromatiques, et oxydation des produits formés. — *M. S.* 1882, 489.
15743. — 20 févr. 1881. **D^r A. BARYER, cédé à BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation de paranaïraldéhyde benzoïque. — *M. S.* 1882, 60, 492.

15881. — 26 fév. 1881-juin 1883. D^r HERMANN SCHMIDT.
Préparation de nitraldéhydebenzoïque par l'action des oxydes métalliques sur le chlorure de benzyle nitré. — *M. S.* 1882, 62.
16105. — 20 avril 1881. BINDSCHEDLER & BUSCH, cédé à la GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Préparation des dérivés paranitrés des couleurs obtenues par l'oxydation des produits de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1882, 328.
16707. — 1^{er} févr. 1881. D^r OTTO FISCHER, cédé à FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de couleurs violettes et bleues avec l'aldéhyde benzoïque paranitrée et les amines aromatiques secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1882, 328, 985.
16710. — 24 févr. 1881. D^r OTTO FISCHER, cédé à FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation du triaminotriphénylméthane et de ses dérivés. — *M. S.* 1882, 329, 977.
16750. — 8 févr. 1881. D^r OTTO FISCHER, cédé à FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs de la rosaniline avec les nitroleucobases du triphénylméthane. — *M. S.* 1882, 330, 978.
16766. — 31 déc. 1880. D^r OTTO FISCHER, cédé à FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de matières colorantes avec l'aldéhyde benzoïque paranitrée. — *M. S.* 1882, 329, 979.
17082. — 15 avril 1881-août 1887. BINDSCHEDLER & BUSCH, cédé à GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Préparation des dérivés paranitrés des leucobases obtenues par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires. — *F. I.* 64.
18959. — 21 juil. 1881. ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs vertes avec les amines tertiaires aromatiques. — *M. S.* 1882, 388. — 2^e add. à D. R. P. 4322.
19304. — 3 févr. 1882-juin 1884. D^r P. GREIFF, cédé à FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de couleurs du groupe de la rosaniline, par l'action du chlorure de nitrobenzyle sur les sels des amines primaires aromatiques, et oxydation des produits formés. — *M. S.* 1882, 60, 496.
19484. — 3 janv. 1882-mai 1886. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation des paraleucanilines des couleurs de rosaniline. — *M. S.* 1882, 499.
19715. — 8 sept. 1881-janv. 1883. KALLE & C^o.
Préparation d'acides sulfoniques de la rosaniline. — *M. S.* 1882, 387.
19721. — 30 nov. 1881-avril 1886. KALLE & C^o.
Préparation des acides sulfoniques de la rosaniline, de l'antraquinone, de l'alizarine, de l'amino-azobenzène, à l'aide de l'acide sulfurique et de l'acide métaphosphorique. — *M. S.* 1882, 396.

19847. — 16 août 1881-déc. 1883. K. OEHLER.
Préparation d'acides sulfoniques des couleurs de la rosaniline, par l'action de l'anhydride sulfoéthionique (éthylène et SO³) ou de sa chlorhydrine (C²H⁵Cl et SO³) sur les couleurs de la rosaniline. — *F. I.*, 112.
23775. — 27 juil. 1882-nov. 1884. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation, par synthèse, des combinaisons organiques à l'aide de déshydratants, comme les bisulfates alcalins. — *F. I.*, 43.
23784. — 5 janv. 1883. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de nitroleucobases du triphénylméthane et de ses homologues. — *F. I.*, 61.
25373. — 1^{er} août 1882. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation d'un ac. *m.*-sulfonique du vert malachite et de ses homologues par oxydation des leucobases obtenues par condensation des amines tertiaires et de l'aldéhyde benzoïque *m.*-sulfonée. — *F. I.*, 119.
25827. — 23 juin 1883. O. FISCHER, cédée à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs bleu vert à l'aide de l'aldéhyde benzoïque trichlorée. — *M. S.* 1883, 1115.
26016. — 20 août 1883. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs violettes préparées avec le chlorure de carbonyle (COCl²) et les monamines aromatiques tertiaires, en présence de chlorure d'aluminium ou d'agents de condensation du même ordre. — *M. S.* 1883, 1124.
27032. — 22 oct. 1883. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation des diaminobenzhydrols tétracyclés et transformation desdits en leucobases de la série rosanilique par leur condensation avec des amines aromatiques. — *M. S.* 1884, 178.
27275. — 15 sept. 1883-janv. 1885. FARBERWERKE GRIESHEN, DITTLER & Co.
Préparation de couleurs bleu vert avec l'aldéhyde benzoïque chlorée ou bromée. — *M. S.* 1884, 184.
27789. — 17 déc. 1883. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Matières colorantes appartenant à la série de la rosaniline, préparées par la condensation des amines tertiaires dérivées de la benzophénone avec des monamines aromatiques secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1884, 338.
27948. — 3 juil. 1883, nov. 1886. H. BAUM.
Couleurs obtenues avec les anhydrides d'acides organiques et les sels des amines aromatiques. — *M. S.* 1885, 345.
28318. — 14 fév. 1884-juin 1887. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs bleu violet par l'action des éthers formiques chlorés ou bromés sur la diméthylaniline, diéthylaniline ou éthyleméthylaniline. — *F. I.*, 91.
28884. — 14 déc. 1883. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE SAINT-DENIS.
Nouveau procédé de préparation des acides sulfoniques du violet de méthyle. — *F. I.*, 113. — Add. à D. R. P. 2096.
29943. — 10 juil. 1884. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Nouvelle addition au procédé de la D. R. P. 26016, concernant la préparation de couleurs violettes par l'action du phosgène sur les amines tertiaires, en présence du chlorure d'aluminium ou d'autres agents de condensation. — *F. I.*, 79. — Add. à D. R. P. 26016.
29960. — 21 mars 1884-juin 1887. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Emploi des éthers méthylformiques polychlorés pour la préparation

- des matières colorantes brevetées sous le n° 28318. — *M. S.* 1884, 951. — Add. à *D. R. P.* 28318.
29962. — 31 mai 1884. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Emploi des éthers de l'acide formique chloré, en remplacement de l'oxychlorure de carbone, pour la préparation de matières colorantes. — *M. S.* 1884, 1069. — Add. à *D. R. P.* 27789.
29964. — 12 juin 1884. VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN.
Procédé de préparation de leucanilines hexalcoylées par la réaction de l'acide formique, de ses sels ou de ses éthers, sur des amines aromatiques tertiaires, en présence d'agents de condensation. — *M. S.* 1884, 952.
30357. — 26 juin 1884. D^r ERLENMEYER.
Procédé de préparation de couleurs rouges, violettes et bleues appartenant à la série rosanilique, par oxydation de divers dérivés des amines méthylées avec des amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires. — *M. S.* 1884, 956.
31321. — 20 août 1884. EWER & PICK.
Procédé de préparation de matières colorantes par la condensation de diaminobenzophénones tétra-alcoylées avec des phénols. Transformation de ces matières colorantes hydroxy-aminées en d'autres entièrement basiques. — *M. S.* 1885, 189.
31509. — 24 avril 1884. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Nouveau procédé de préparation des acides sulfoniques des couleurs violettes. — *M. S.* 1885, 97.
32008. — 23 juil. 1884. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE SAINT-DENIS.
Procédé de préparation de matières colorantes bleues par l'oxydation des produits de condensation des acétones grasses avec la diméthylaniline. — *M. S.* 1885, 260. — (La formation de ces couleurs était due à la présence de méthylal dans l'acétone.)
32829. — 3 mars 1885. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Rosanilines violettes et bleues obtenues par l'action du mercaptan perchlorométhylé sur les amines tertiaires. — *M. S.* 1885, 648.
34463. — 23 juil. 1884. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Matières colorantes violettes et bleues appartenant au groupe de la rosaniline. — *M. S.* 1885, 258.
34607. — 9 avril 1884. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Matières colorantes du groupe de la rosaniline, obtenues par la réaction de l'éther méthylformique perchloré sur les amines aromatiques tertiaires, en présence d'agents de condensation. — *M. S.* 1885, 1044.
36818. — 23 déc. 1885. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Emploi de la thiodiphénylamine et de ses dérivés éthylés et méthylés pour préparer des matières colorantes, d'après le procédé breveté par la *D. R. P.* 27789. — *M. S.* 1886, 655. — Add. à *D. R. P.* 27789.
36900. — 11 mars 1886-juil. 1887. DAHL & Co.
Procédé de préparation de rosanilines bleues, solubles à l'eau, par l'action des diamines de la série benzénique sur la rosaniline, et oxydation, sur la fibre, des nuances obtenues avec ces couleurs. — *M. S.* 1886, 855.
37067. — 10 déc. 1885. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de fabrication de couleurs vert bleuâtre et notamment des sulfodérivés de pseudorosanilines benzylées. — *F. I.*, 120.

37931. — 18 févr. 1886. DAHL & Co.
Procédé de préparation des acides disulfoniques des mono-, di- et tri-benzylrosaniline. — *F. I.*, 116.
40340. — 6 nov. 1886. FRIEDRICH STOLZ, cédé à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Matières colorantes, du groupe de la rosaniline, obtenues par la condensation de l'aldéhyde benzoïque paranitrée avec des hydrocarbures. — *M. S.* 1887, 714.
41929. — 26 mars 1886. H. BAUM, cédé à FARBFABRIKEN VORM F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de la pararosaniline, à l'aide de bases paranitrobenzylées et des sels halogénés des bases aromatiques. — *M. S.* 1887, 495.
46384. — 17 août 1888. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs vertes et bleu vert de la série du vert malachite. — *M. S.* 1889, 176.
48523. — 12 oct. 1888. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé pour préparer des couleurs vertes et vert bleu, de la série du vert malachite. — *M. S.* 1889, 705.
48928. — 11 janv 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé pour préparer des dérivés substitués asymétriques du diaminotriphénylémthane et les acides sulfoniques correspondants. — *M. S.* 1889, 925.
49970. — 25 févr. 1888. J.-R. GRIGY & Co.
Procédé pour préparer des couleurs du triphénylémthane qui teignent les fibres mordancées. — *M. S.* 1889, 1467.
50286. — 27 mars 1889. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs bleues et vertes du groupe du vert malachite. — *M. S.* 1889, 927. — Add. à d. r. p. 46384.
50293. — 20 avril 1889. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé pour la préparation de couleurs vertes et vert bleu, de la série du vert malachite. — *M. S.* 1889, 1463. — Add. à d. r. p. 48523.
50440. — 29 mai 1889. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs vertes et bleues de la série du vert malachite. — *M. S.* 1890, 103. — Add. à d. r. p. 48523.
50782. — 8 avril 1889. ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Leucobases et matières colorantes sulfoconjuguées. — *M. S.* 1890, 103.
54113. — 15 août 1889. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE SAINT-DENIS.
Procédé pour préparer des matières colorantes bleu vert avec le tétraméthylédiaminobenzhydrol et la paratoluidine. — *M. S.* 1890, 1087.
55621. — 12 juin 1890. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs bleu vert du groupe du vert malachite. — *M. S.* 1891, 218.
57559. — 26 sept. 1890. FARBWERKE GRIESHELM, W. NÖTZEL.
Matières colorantes bleues solubles à l'eau, dérivées des rosanilines phénylées. — *M. S.* 1891, 773.
58483. — 21 août 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de matières colorantes du groupe du triphénylémthane et du diphenyluaphtylémthane. — *M. S.* 1891, 886.

- 5868g. — 27 déc. 1890. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Matières colorantes basiques teignant sur mordants préparées avec le pyrogallol et l'orthoaminobenzophénone. — *M. S.* 1891, 1221.
- 5896g. — 29 août 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs du groupe du diphénylnaphtylméthane. — *M. S.* 1891, 887. — Add. à D. R. P. 58483.
59220. — 29 avril 1890. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE SAINT-DENIS.
Procédé de préparation de fuchsine, de violet de méthyle et de bleu de méthyle nitrés. — *M. S.* 1891, 331.
59868. — 26 janv. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Matières colorantes teignant sur mordants, dérivées des aminobenzophénones alcoylées. — *M. S.* 1892, 44.
60077. — 15 sept. 1890. HUGO ERDMANN.
Procédé de préparation de parahydroxymétanitraldéhydebenzoïque et de paraméthoxymétanitraldéhydebenzoïque, à l'aide de la parachloraldéhydebenzoïque. — *M. S.* 1892, 43.
- 60606 (P. A. F. 4907). — 10 sept. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs du triphénylméthane. — *M. S.* 1892, 16. — 2^e add. à D. R. P. 58483.
60961. — 20 avril 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de couleurs bleues dérivées du bleu breveté. — *M. S.* 1892, 6.
61146. — 26 nov. 1889. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la parafuchsine. — *M. S.* 1891, 436.
61326. — 2 janv. 1891. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Procédé de préparation de couleurs basiques teignant sur mordants, au moyen du pyrogallol et de dérivés de l'aminobenzophénone. — *M. S.* 1892, 12. — Add. à D. R. P. 58689.
61478. — 5 mai 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Perfectionnement dans la préparation de couleurs bleues dérivées du bleu breveté (Patent-blau). — *M. S.* 1892, 7. — Add. à D. R. P. 60961.
61815. — 28 mai 1891. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.
Procédé de préparation de leucobases du triphénylméthane, par la condensation des amines aromatiques avec les éthers formiques à points d'ébullition élevé des alcools polyatomiques. — *M. S.* 1892, 39.
61843. — 15 sept. 1890. H. ERDMANN.
Procédé de préparation d'acide *m.*-aminaldéhydebenzoïque *p.*-sulfonique au moyen de la *m.*-nitro *p.*-chloraldéhydebenzoïque. — *M. S.* 1892, 7.
62180. — 6 avril 1891. H. ERDMANN.
Procédé de préparation de la *p.*-chloronitraldéhydebenzoïque. — *M. S.* 1892, 6.
62309. — 5 mars 1891. HIRSCH.
Procédé de préparation de la diphénylamine et des *o.*- et *p.*-aminodiphényle. — *M. S.* 1892, 41.
62339. — 29 déc. 1890. L. CASSELLA & Co.
Procédé de préparation de colorants du groupe du triphénylméthane. — *M. S.* 1891, 1228.

- 6253g. — 17 juin 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs bleu violet du groupe des rosanilines. — *M. S.* 1892, 75.
62950. — 22 juin 1891. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation d'anhydro *m.*-aminaldéhydebenzoïque en solution aqueuse acide. — *M. S.* 1892, 12.
63026. — 18 sept. 1891. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs vertes basiques du groupe du triphénylémthane. — *M. S.* 1892, 138.
63260. — 26 sept. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs bleu violet du groupe des rosanilines. — *M. S.* 1892, 76. — Add. à d. r. p. 6253g.
63743. — 13 août 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Matières colorantes du groupe du triphénylémthane. — *M. S.* 1892, 171.
64217. — 24 déc. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs bleu violet du groupe de la rosaniline. — *M. S.* 1892, 174. — Add. à d. r. p. 6253g.
64270. — 20 mai 1891. KERN & SANDOZ.
Procédé pour préparer l'hexaméthyletriaminotriphénylémthane au moyen de l'auramine. — *M. S.* 1892, 3.
64736. — 7 janv. 1891. H. ERDMANN.
Procédé de préparation de couleurs sulfone-sulfoniques de la série du vert malachite. — *M. S.* 1892, 143.
64946. — 24 avril 1891. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Procédé de préparation de couleurs basiques teignant les mordants au moyen du pyrogallol et de dérivés de l'amino-benzophénone. — *M. S.* 1892, 256. — 2^e add. à d. r. p. 5868g.
65047. — 6 mars 1891. J.-R. GEIGY & Co.
Procédé de préparation de couleurs de triphénylémthane au moyen de l'ac. disulfonique du tétraméthyl-diaminodiphénylémthane. — *M. S.* 1892, 256 et 1891, 1127, 1229.
65733. L. CASSELLA & Co.
Préparation de couleurs du diphenylémthane.
65125. — 24 fév. 1892. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de couleurs du groupe de la rosaniline. — *M. S.* 1892, 205.
66241. — 4 fév. 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la *m.*-aminaldéhydebenzoïque en solution aqueuse. — *M. S.* 1892, 320. — Add. à d. r. p. 62950.
66511. — 27 janv. 1892. K. HEUMANN.
Procédé de préparation de couleurs dérivées du triphénylémthane au moyen du tétrachlorure de carbone. — *M. S.* 1893, 36.
66712. — 13 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs du groupe de la rosaniline. — *M. S.* 1893, 3g.
66791. — 28 avril 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs vertes et bleu vert de la série du vert malachite. — *M. S.* 1893, 40. — Add. à d. r. p. 48523.

67013. — 17 mars 1890. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la triphénylépararosanine. — *M. S.* 1893, 321. — Add. à *D. R. P.* 61146.
67128. — 8 juin 1891. L. CASSELLA & C^o.
Procédé de préparation de la parafuchsine et de ses homologues. — *M. S.* 1892, 108.
67232. — 7 mars 1892. FARBENFABRIKEN VORM F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation d'acides sulfoconjugués des couleurs de la série des rosanilines. — *M. S.* 1893, 41. — Add. à *D. R. P.* 66712.
67429. — 5 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de couleurs du triphénylémthane et du diphénylnaphtylémthane. — *M. S.* 1893, 74. — Add. à *D. R. P.* 58483.
68291. — 14 oct. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs sulfoniques solides aux alcalis, dérivées des triphénylémthanes alcoylés. — *M. S.* 1893, 104.
68381. — 28 avril 1892. — *M. S.* 1893, 133. FARBENFABRIKEN. v. BAYER & C^o.
68464. — 10 août 1891. L. CASSELLA & C^o.
Procédé de préparation de la parafuchsine et de ses homologues. — *M. S.* 1892, 108. — Add. à *D. R. P.* 67128.
68583. — 14 oct. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la tétrabromodihydro-*m.*-hydroxyaldéhydebenzoïque. — *M. S.* 1893, 132.
68865. — 17 mai 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Matières colorantes sulfoniques solides aux alcalis, dérivées des triphénylémthanes alcoylés. — *M. S.* 1893, 104. — Add. *D. R. P.* 68291.
69199. — 5 déc. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation d'une couleur acide du groupe du vert malachite. — *M. S.* 1893, 170.
69654. — 14 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs acides violettes du triphénylméthane. — *M. S.* 1893, 202. Voir aussi *B. F.* 217026; *M. S.* 1892, 227; 1893, 119.
69777. — 14 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation d'ac. sulfoniques des méthylbenzyl, éthylbenzyl et dibenzyl aniline (voir *B. F.* 217026; *M. S.* 1892, 227; 1893, 119).
69863. — 17 août 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs de la rosaniline par condensation de la benzyl- α -naphtylamine sur tétralcoyldiaminobenzophénones. — *M. S.* 1893, 206. Voir aussi *B. F.* 217026; *M. S.* 1892, 227.
70537. — 6 déc. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation du *m.*-cyanotétraméthylediaminotriphénylcarbinol. — *M. S.* 1893, 231.
70905. — 19 déc. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la parafuchsine et de ses homologues. — *M. S.* 1893, 233.
71156. — 9 janv. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs bleues de la série du vert malachite. — *M. S.* 1893, 232. — Add. à *D. R. P.* 46384.

71370. — 9 déc. 1892. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Couleurs bleues basiques de la série du triphénylméthane, obtenues au moyen de la dichloraldéhydebenzoïque. — *M. S.* 1893, 182, 298.
72032. — 1^{er} mars 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de la parafuchsine et de ses homologues. — *M. S.* 1893, 299. — Add. à D. R. P. 70905.
72173. — 25 nov. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Procédé de préparation de bases nitrées des dérivés benzylidéniques des amines aromatiques primaires. — *M. S.* 1893, 299.
72898. — 23 nov. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Procédé de préparation de couleurs du triphénylméthane. — *M. S.* 1893, 310. — 5^e add. à D. R. P. 58483.
72990. — 15 juin 1893. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Couleurs bleues basiques du groupe triphénylméthane, préparées au moyen de l'aldéhyde benzoïque dichlorée. — *M. S.* 1893, 311. — Add. à D. R. P. 71370.
73092. — 18 juin 1892. J.-R. GEIGY & CO.
Procédé de préparation d'un acide trisulfonique de la triphénylpararosaniline. — *M. S.* 1894, 68.
73126. — 9 avril 1889. ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de couleurs violettes acides, de la série du triphénylméthane. — *M. S.* 1894, 69. — Add. à D. R. P. 50782.
73178. — 15 juil. 1892. J.-R. GEIGY & CO.
Procédé de préparation d'une couleur du triphénylméthane soluble en bleu dans l'eau. — *M. S.* 1894, 69.
73303. — 2 févr. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs acides de la série du vert malachite, acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés du diaminodiphényl-*m.-crésylecarbinol*. — *M. S.* 1894, 69.
73717. — 8 juil. 1891. L. CASSELLA & CO.
Couleurs bleues constituées par les diamino-dicrésyle-oxypénylcarbinols. — *M. S.* 1893, 105.
74014. — 6 juin 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de matières colorantes vertes et bleu vert du groupe du vert malachite. — *M. S.* 1894, 85. — 3^e add. à D. R. P. 46384 et 2^e add à D. R. P. 71156.
75803. — 2 mars 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleur rouge de la série du triphénylméthane teignant sur mordant préparée avec l'aldéhyde benzoïque *p.-nitrée* et l'ac. salicylique.
76072. — 17 juin 1892. J.-R. GEIGY & CO.
Procédé de préparation d'un acide trisulfonique de la triphénylpararosaniline. — *M. S.* 1893, 166.
76073. — 31 juil. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Procédé de préparation de couleurs sulfoniques du diphénylnaphtylméthane.

76931. — 30 déc. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation au moyen des tétralcoyldiaminobenzhydrols, de couleurs bleu vert, teignant sur mordants. — *M. S.* 1895, 23.
77135. — 30 nov. 1893. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Préparation d'une couleur acide vert bleu du groupe triphénylméthane.
77328. — 15 juil. 1892. J.-R. GEIGY & Co.
Préparation d'une couleur bleue du groupe triphénylméthane. — *M. S.* 1895, 67. — Add. à d. r. p. 75092 et 76072.
79320. — 27 sept. 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation au moyen des tétralcoyldiaminobenzhydrols de couleurs bleu vert teignant sur mordant.
80282. — 21 janv. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & Co.
Procédé de préparation de matières colorantes au moyen des oxazines et des aminobenzhydrolalcoylés. — *M. S.* 1895, 164. — Add. à d. r. p. 68381 et 73112.
80669. — 16 mars 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs du groupe de la rosaniline. — 2^e add. à d. r. p. 66712. — *M. S.* 1895, 211, p. 1296.
80950. — 3 mai 1894. CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN VORM. SCHERING.
Préparation, avec l'aldéhyde *o.*-oxycarboxylique, de couleurs teignant sur mordants et appartenant à la série du triphénylméthane.
80982. — 8 juin 1894. J.-R. GEIGY & Co.
Préparation de couleurs sulfoniques vertes et bleues du groupe diphénylnaphtyl et triphénylméthane. — *M. S.* 1895, 213, p. 1296.
81374. — 27 fév. 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'une couleur basique bleue du groupe de la rosaniline. — *M. S.* 1895, 216, p. 1296.
81516. — 22 juin 1893. FARBENFABRIKEN. VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs par la combinaison d'une oxazine et d'un reste du diphénylméthane. — 3^e add. à d. r. p. 68381.
82268. — 16 mars 1894. FARBENFABRIKEN. VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs bleues du groupe de la rosaniline. — Add. à d. r. p. 81374.
82270. — 31 mai 1894. FARBENFABRIKEN. VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs bleues du groupe de la rosaniline avec l'acétoaminotétraméthylidiaminobenzhydrol.
- P. A. B.
11672. — 23 fév. 1891 (retirée). HEINR. BAUM.
Préparation de couleurs du groupe de la rosaniline au moyen des alcaloïdes aminobenzylés. — *M. S.* 1893, 133.
- P. A. C.
4055. — 19 mars 1892 (retirée). L. CASSELLA & Co.
Couleurs de la série du triphénylméthane préparées au moyen de la diméthyle (ou éthyle) métatoluidine. — *M. S.* 1893, 42.
- P. A. F.
4509. — 16 déc. 1890. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation du triaminotri *o.*-crésylcarbinol et de ses sels. — *M. S.* 1892, 45.

5055. — 24 fév. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
5762. — 14 août 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs du groupe du triphénylméthane
ou du naphtyldiphénylméthane. — *M. S.* 1892, 171. — Add. à D. R. P.
63743.
6295. — (D. R. P. 80510) 12 oct. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs sulfoniques du diphénylnaphtylméthane. —
Add. à D. R. P. 76073. — *M. S.* 1895, 211.
6887. — 21 juin 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'une couleur verte du diphénylméthane. — Add. à D. R. P.
68381.
7405. — 26 fév. 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'une couleur bleue basique du groupe de la rosaniline.
7580. — 14 mars 1895. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs du groupe de la rosaniline.
- P. A. G.
7797. — 4 nov. 1892 (refusée). GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Procédé de préparation de couleurs acides bleu vert de la série du vert
malachite. — *M. S.* 1893, 295.
7845. — 28 fév. 1893. J.-R. GEIGY & Co.
9342. — 4 mars 1895. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
- P. A. H.
4809 (refusée). R. HENRIQUES.
Préparation d'ac. polysulfoconjugués dérivés de la leucaniline, de la
p.-leucaniline et des leucobases de la cuite de fuchsine. Transformation
de ces acides en dérivés sulfoniques correspondants des bases colorantes
de la série de la rosaniline. — *M. S.* 1885, 365.
12155. — 2 avril 1892. K. HEUMANN.
Préparation de l'aurine. — *M. S.* 1893, 170.
- P. A. K.
5430. — 19 mars 1887 (refusée). KERN & SANDOZ.
Préparation du sulfochlorure de carbone (thiophosgène). — *M. S.* 1887,
1328.
8987. — 21 août 1892. KERN & SANDOZ.
Leucobases des séries du triphénylméthane et du diphénylnaphtyle-
méthane préparées au moyen de l'auramine. — *M. S.* 1893, 104. — Add.
à D. R. P. 64270.
- P. A. Z.
1312. — 5 déc. 1890. ZIÉROLD.
Procédé pour la préparation des paraminophényloxytrichloréthanes
alcoylés. — *M. S.* 1891, 884.

TRIPHÉNYLMÉTHANE

Appendice.

- B. F. du 4 fév. 1887. L. FERBER et FILS.
Sur l'obtention d'un bleu produit par l'alliance de l'aniline et de la
quinoléine. — *M. S.* 1867, 311.
- L. LEFÈVRE. — MAT. COLOR. — II.

1298 COULEURS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE. — PHÉNYLACRIDINE.

- D. R. P.
 27789. — (Voir p. 1289). BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 49008. — 10 avril 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Procédé pour préparer des dérivés pyridiques et quinoléiques des
 rosanilines. — *M. S.* 1889, 930.
 69554. — 4 juil. 1892. D^r EINHORN.
 Procédé de préparation de couleurs au moyen de la cinchonidine et des
 aminobenzhydrols alcoylés. — *M. S.* 1893, 173.

II^e PARTIE. — PHÉNYLACRIDINE

- D. R. P.
 29142. — 1^{er} avril 1884-déc. 1884. EWER & PICK.
 Procédé de préparation de couleurs de la chrysaniline du groupe phé-
 nylacridine. — *M. S.* 1884, 859.
 43714. — 27 juil. 1887. K. OEHLER.
 Procédé de préparation d'une couleur jaune basique du groupe de la
 phénylacridine, appelée *benzoflavine*. — *M. S.* 1888, 656.
 43720. — 26 oct. 1887. K. OEHLER.
 Procédé de préparation d'une couleur jaune basique du groupe de la
 phénylacridine, appelée *benzoflavine*. — *M. S.* 1888, 657. — Add. à 43714.
 45294. — 20 déc. 1887. K. OEHLER.
 Procédé de préparation d'une couleur jaune basique du groupe de la phé-
 nylacridine, appelée *benzoflavine*. — *F. II*, 106. — 2^e add. à D. R. P. 43714.
 45298. — 22 janv. 1888. K. OEHLER.
 Procédé de préparation d'une couleur jaune basique du groupe de la phé-
 nylacridine, appelée *benzoflavine*. — *F. II*, 108. — 3^e add. à D. R. P. 43714.
 48980. — 13 avril 1889. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
 Procédé de préparation d'un dérivé iminé du chlorure de fluorescéine.
 — *M. S.* 1889, 926.
 49850. — 11 mai 1889. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
 Préparation de la *flavéosine*. — *M. S.* 1889, 1475.
 56506. — 5 avril 1890. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.
 Procédé de préparation d'une couleur rouge au moyen de la fluores-
 céine. — *M. S.* 1891, 440.
 65985. — 1^{er} avril 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
 Couleur jaune basique du groupe de l'acridine. — *M. S.* 1892, 397.
 68908. A. LEONHARDT & C^o.
 Couleur orangée de la série de l'acridine (voir B. P., 205459 et add.
M. S. 1891, 98, 1233).
 70065. — 7 mars 1891. A. LEONHARDT & C^o.
 Couleur orangée de la série de l'acridine. — *M. S.* 1893, 228. — Add. à
 68908.
 73334. — 20 mai 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Matières colorantes jaunes du groupe de l'acridine. — *M. S.* 1894, 70.
 75933. — 24 nov. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Préparation d'une couleur jaune du groupe de l'acridine. — *M. S.* 1894,
 166. — Add. à D. R. P. 73334.

78377. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs jaunes basiques du groupe de l'acridine. — *M. S.* 1895, 66. — Add. à *D. R. P.* 65985.
79263. — 14 juin 1894. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs jaunes basiques de la série de l'acridine. — *M. S.* 1895, 104. — 2^e add. à *D. R. P.* 69985.
79585. — 12 mai 1894. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS ET BRÜNING.**
Préparation de couleurs basiques jaunes de la série de l'acridine. — 3^e add. à *D. R. P.* 65985 et 79263. — *M. S.* 1895, 166.
79703. — 23 mai 1894. — **GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.**
Préparation de couleurs orangées et brunes par alcoylation des couleurs du groupe de l'acridine. — *M. S.* 1895, 166.
79877. — 18 oct. 1894. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs jaunes basiques du groupe acridique. — Add. à *D. R. P.* 65985 et 79585. — *M. S.* 1895, 165.
81048. — 28 sept. 1894. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs jaunes basiques du groupe acridique. — *M. S.* 1895, 214, 5^e add. à *D. R. P.* 65985.
81264. — 30 juil. 1894. — **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Transformation des rhodamines des ac. *o.*-carboniques bibasiques en couleurs plus azotées. — *M. S.* 1895, 216.
81958. — 8 déc. 1895. — **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation d'ac. sulfoniques des dérivés de substitution aromatiques de la rhodamine imine.
- P. A. B.
15491. — 4 mars 1893. — **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation d'un dérivé aromatique sulfonique de la rhodamine-imine. — Voir *B. F.* 235676. — *M. S.* 1894, 173.
17018. — 29 avril 1895. — **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation de couleurs jaunes genre phosphine.
- P. A. G.
9475. — 25 mars 1895. — **GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.**
Préparation de couleurs orangées et brunes par alcoylation des couleurs du groupe de l'acridine. — Add. à *D. R. P.* 79703.
- P. A. M.
7325. — 21 juin 1890. — **DR MEYERT.**
Matières colorantes rouges basiques obtenues avec l'acide phtalique et les métaphénylène-diamines alcoylées. — *M. S.* 1891, 444.

III^e PARTIE. — ROSAMINES

- D. R. P.
51348. — 27 juil. 1889-déc. 1890. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs basiques du groupe des méta-aminophénolbenzéines (rosindamines). — *F.* II, 64.
52030. — 20 août 1889. — **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Perfectionnements dans la préparation des couleurs basiques du groupe de la méta-aminophénolbenzéine (rosindamines). — *M. S.* 1890, 429. — Add. à *D. R. P.* 51348.

1300 COULEURS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE. — PHTALÉINES.

56018. — 6 mai 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de matières colorantes du groupe de la méta-aminophénolphtaléine. — *M. S.* 1891, 333.
- 71168 (p. 525). FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
79168. — 30 juin 1893. A. THAUSS & O. SCHERLER.
Préparation de couleurs avec le diéthyl-*m.*-aminophénol et les ac. monocarboniques. — *M. S.* 1895, 103.
- P. A. F.
4097. — 17 juil. 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Nouvelles matières colorantes basiques rouges appartenant à la série du triphénylméthane. — *M. S.* 1890, 107; 1891, 1222.
4520. — 24 déc. 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Procédé de préparation de couleurs rouges basiques dérivées du benzile ou des benziles nitrés. — *M. S.* 1890, 1294.

IV^e PARTIE. — PHTALÉINES

- B. F.
113695. — 7 juillet 1876. WILLM, BOUCHARDAT & GIRARD.
Préparation de nouvelles couleurs. — *M. S.* 1877, 985. — Add. du 26 juil. 1878 (*loc. cit.*). — Add. du 25 sept. 1876 (*loc. cit.*).
204773. — 2 avril 1890. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.
Préparation de matières colorantes dérivées de la fluorescéine. — *M. S.* 1890, 1206.
216407. — 28 sept. 1891. GILLIARD, MONNET, CARTIER & CO.
Préparation de nouvelles couleurs dites *anisolines*. — *M. S.* 1892, 225. — Add. du 28 sept. 1891. — *M. S.* 1892, 260; du 16 nov. 1891. — *M. S.* 1892, 226.
225341. — 2 nov. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs de la classe des rhodamines. — *M. S.* 1893, 155.
245593. — 6 mars 1895. FABRIQUE BALOISE DE PROD. CHIM. BINDSCHEDLER.
Couleurs du groupe de phtaléines.
- D. R. P.
2618. — 4 août 1877-déc. 1880. WILLM, BOUCHARDAT & GIRARD.
Couleurs obtenues en faisant agir les hypochlorites sur les phtaléines. — *M. S.* 1881, 756.
30648. — 27 avril 1884. O. GÜRKE.
Préparation de la galléine. — *F. I.*, 319.
32564. — 1^{er} fév. 1885. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Préparation d'ac. phtalique chloré, particulièrement de l'ac. tétrachloro-phtalique et de son anhydride. — *M. S.* 1885, 375.
32830. — 5 mars 1885. O. GÜRKE.
Préparation de galléine et de cêruléine chlorées. — *M. S.* 1885, 649. — Add. à D. R. P. 30648.
44002. — 13 nov. 1887. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs du groupe des méta-aminophénolphtaléines. — *F. II.*, 68.

44792. — 18 mars 1888. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, cédé à la
BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation du *m.* aminophénol et de ses dérivés alcoylés. — *F. II*, 11.
45263. — 14 févr. 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation de couleurs du groupe de la
méta-aminophéno-phtaléine. — *M. S.* 1889, 186. — Add. à d. r. p. 44002.
46354. — 3 mai 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Nouveau procédé de préparation de matières colorantes du groupe des
m.-aminophéno-phtaléines. — *F. II*, 74. — 2^e add. à d. r. p. 44002. |
46807. — 27 avril 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes du
groupe de la méta-amino-phtaléine. — *M. S.* 1889, 190. — 2^e add. à d. r. p.
44002.
46869. — 3 mai 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de la *m.*-hydroxydiphénylamine et de la *m.*-hydroxyphé-
nylcrésylamine. — *M. S.* 1889, 192.
47451. — 19 nov. 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation des couleurs du groupe de la
méta-aminophéno-phtaléine. — *M. S.* 1889, 195. — 3^e add. à d. r. p. 44002.
48151. — 1^{er} fév. 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Nouveau procédé de préparation des *m.*-alcoyl-aminophénols. — *M. S.*
1889, 704.
48367. — 2 juil. 1888. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé pour la préparation de la rhodamine. — *M. S.* 1889, 192.
48731. — 31 janv. 1889. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes du groupe
de la méta-aminophéno-phtaléine. — *M. S.* 1889, 921. — 5^e add. à d. r. p.
44002.
49057. — 31 août 1888. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs préparées avec le chlorure de fluorescéine (rhodamines). —
M. S. 1889, 708. — Add. à d. r. p. 48367.
49060. — 1^{er} déc. 1888. A. LEONHARDT & C^o.
Préparation du *m.*-aminophénol. — *M. S.* 1889, 915.
50177. — 9 janv. 1889. N. JUVALTA.
Procédé pour préparer des ac. phtaliques halogénés. — *M. S.* 1889, 924.
52139. — 26 avril 1889. GILLIARD, MONNET & CARTIER.
Préparation de phtaléines soufrées. — *F. II*, 91.
52211. — 3 sept. 1889. THE CLAYTON ANILINE COMP. LD.
Préparation de dérivés nitrés des phéno-phtaléines. — *F. II*, 89.
53300. — 19 oct. 1889. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Matières colorantes dérivées du chlorure de fluorescéine. — *M. S.* 1890,
760. — 2^e add. à d. r. p. 48367.
54085. — 8 août 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Matières colorantes du groupe des phtaléines préparées avec l'acide
dioxycarbonylbenzoïque et dérivés substitués. — *M. S.* 1890, 759.

1302 COULEURS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE. — PHTALÉINES.

54684. — 2 avril 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de la rhodamine. — *M. S.* 1891, 209.
56293. — 15 janv. 1890. L. CASSELLA & C^o.
Procédé pour préparer des couleurs basiques rouges avec la fluoescéine. — *M. S.* 1890, 1085.
56506. — Voir p. 1298.
61690. — 25 juil. 1890. W. MAJERT.
Procédé de préparation de rhodamines acides. — *M. S.* 1891, 454, 774.
63325. — 29 juil. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de transformation des rhodamines tétra-alcoylées en couleurs moins alcoylées de nuances plus jaunâtres. — *M. S.* 1892, 112.
63844. — 23 juin 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs dérivées du chlorure de fluoescéine. — *M. S.* 1892, 172. — Add. à D. R. P. 48367.
65195. — 17 mars 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs rouges à caractère acide du groupe de la méta-aminophénolphtaléine. — *M. S.* 1892, 274.
65280. — 20 janv. 1892. A. LEONHARDT & C^o.
Transformation des rhodamines en colorants plus jaunes, par l'action des oxydants. — *M. S.* 1892, 317.
66238. — 12 déc. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Transformation des rhodamines en couleur plus alcoylées. — *M. S.* 1892, 400.
69384. — 20 juil. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de *m.*-aminophénols alcoylés. — *M. S.* 1893, 130. — Add. à D. R. P. 44792.
69596. — 21 juil. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de *m.*-aminophénol-alcoylés.
71490. — 10 mars 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Transformation des rhodamines en produits plus alcoylés de nuances bleutées. — *M. S.* 1893, 265.
73451. — 15 mars 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de transformation des rhodamines en couleurs bleues plus alcoylées. — Add. à D. R. P. 71490.
73573. — 23 mai 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de transformation des rhodamines dialcoylées en couleurs poly-alcoylées. — *M. S.* 1893, 309.
73880. — 24 mai 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de transformation des rhodamines en couleurs plus alcoylées.
75071. — 17 déc. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs rouges au moyen de la rhodamine et du 1.2 dinitro 4 chlorobenzène. — *M. S.* 1893, 202.
75500. — 1^{er} juil. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs par l'action des bases aromatiques sur les rhodamines phtaliques. — *M. S.* 1894, 149.

76504. — 19 déc. 1892. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Couleurs nitrées de la série des rhodamines. — *M. S.* 1893, 265; 1895, 22. — Add. à D. R. P. 75071.
79673. — 21 mars 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de *nitrorosamines*. — *M. S.* 1895, 144. — 2^e add. à D. R. P. 75071. 1^{re} add. à D. R. P. 76504.
79856. — 15 oct. 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs de la rhodamine. — *M. S.* 1895, 165.
80065. — 26 août 1893. **ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.**
Préparation d'une couleur du genre rhodamine avec la *m.*-oxydiphénylamine sulfonique. — *M. S.* 1895, 164.
80153. — 5 juil. 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs avec les rhodamines phtaliques et des bases aromatiques primaires. — *M. S.* 1895, 163.
80737. — 22 juin 1893. **A. LEONHARDT & Co.**
Couleur basique rouge bleuâtre préparée avec le *m.*-amino *p.*-crésol.
80777. — 6 sept. 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs acides de la série de la rhodamine. — *M. S.* 1895, 212. — Add. à D. R. P. 72856.
81042. — 12 mai 1894. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation de couleurs du groupe des rhodamines avec l'hydrate de chloral. — *M. S.* 1895, 213.
81056. — 3 déc. 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs avec le chlorure de fluorescéine. — *M. S.* 1895, 214. — 4^e add. à D. R. P. 48367.
81058. — 3 janv. 1895. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs avec le chlorure de fluorescéine.
- 81957 (F.-7092). — 30 sept. 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs avec les rhodamines phtaliques et les bases aromatiques substituées. — Add. à D. R. P. 75500.
- P. A. B.
11878. — 16 avril 1891. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Matières colorantes du groupe de la *m.*-amino-phénolphtaléine. — *M. S.* 1892, 44. — 6^e add. à D. R. P. 44002.
13521. — 22 juil. 1892. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Couleurs du groupe de la *m.*-aminophénolphtaléine. — *M. S.* 1893, 129.
16867. — 27 mars 1895. **FABRIQUE BALOISE DE PROD. CHIM. BINDSCHEDLER.**
Préparation de rhodamines (voir B. F. 245593).
16962. — 11 avril 1895. **FABRIQUE BALOISE DE PROD. CHIM. BINDSCHEDLER.**
Préparation de rhodamines (voir B. F. 245593).
- P. A. F.
6235. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation d'une couleur nouvelle du groupe de la rhodamine.

CHAPITRE XVII

COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE ET DE SES HOMOLOGUES

I^{re} PARTIE. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE ET DE SES HOMOLOGUES

Généralités. — Historique. — Définition. — Méthodes générales de préparation. — Constitution. — Action des agents chimiques. — Relations entre les formules et les propriétés tinctoriales : influence de la position des groupes sur les nuances. — Résistance aux agents physiques et aux agents chimiques.

I. — ANTHRACÈNE. — § 1^{er}. Anthraquinone-monohydroxylées. — § 2. dihydroxylées. — § 3. trihydroxylées. — § 4. tétrahydroxylées. — § 5. pentahydroxylées. — § 6. hexahydroxylées. — § 7. Tableau général des hydroxyanthraquinones.

II. — MÉTHYLANTHRACÈNE. — § 1^{er}. Méthylantraquinone-hydroxylées. — § 2. dihydroxylées. — § 3. trihydroxylées.

III. — DIMÉTHYLANTHRACÈNE. — § 1^{er}. Diméthylantraquinone-dihydroxylées. — § 2. trihydroxylées. — § 3. tétrahydroxylées.

IV. — TRIMÉTHYLANTHRACÈNE.

II^e PARTIE. — ANTHRAQUINOLÉINEQUINONES.

I. — *m.*-ANTHRAQUINOLÉINEQUINONE. — § 1^{er}. Dérivés dihydroxylés. — § 2. Dérivés trihydroxylés. — § 3. Dérivés tétrahydroxylés. — § 4. — Dérivés pentahydroxylés.

II. — *o.*-ANTHRAQUINOLÉINEQUINONE.

III^e PARTIE. — TABLEAU DES COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE ET DE SES HOMOLOGUES.

IV^e PARTIE. — BIBLIOGRAPHIE ET BREVETS.

I^{re} PARTIE. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE ET DE SES HOMOLOGUES

Généralités. — *Historique.* — Le 18 novembre 1868, Graebe & Liebermann prirent un brevet en Angleterre (le 14 décembre en France) sur la préparation de l'alizarine artificielle par fusion de la dibromo ou dichloro-anthraquinone avec un alcali. Le 11 janvier 1869, ils communiquèrent le résultat de leurs recherches à la société chimique allemande. L'importance de cette découverte fit naître beaucoup d'essais pour réaliser cette synthèse dans des conditions telles que le nouveau produit put lutter avec avantage contre la garance.

Perkin y réussit le premier, puis Meister, Lucius & Brüning et Gessert frères. Le succès de l'alizarine artificielle ne tarda pas à s'affirmer, malgré les efforts désespérés des producteurs de garance qui luttèrent jusqu'au bout en baissant leurs prix, mais qui durent renoncer à la bataille quand la vente de l'alizarine naturelle ne fut plus rémunératrice. Les statistiques sont souvent sujettes à caution; toutefois celles de l'alizarine artificielle et de la garance sont intéressantes à citer pour suivre la progression rapide de la production de celle-là et la décroissance non moins rapide de la culture de celle-ci :

	Alizarine en pâte à 20 % tonnes métriques :	Prix du kilog.	Récolte de la garance dans le départem. de Vaucluse et des pays limitrophes :	Prix des 100 kil. de racine rosée d'Avignon :
1869	1 (Perkin)			
1870	20 —	34 fr.	15.900 t.	76 fr.
1871	100	32	15.850	80 »
1872	250	34	25.000	73 »
1873	500	12	23.150	55 20
1874	625	11	22.850	49 »
1875	630	9	21.000	39 »
1876	2.000	6	14.750	27 »
1877	4.000	4	7.000	22 60
1878	4.500	3	2.500	15 »
1881	»	4	500	
1882	»	6	(Girardin, B. R. 1878, 280.)	
1888	»	2 25		
1892	12.500	2 10		
1895	»	1 95		

En 1872 Rosenstiehl (51) transforme, par les alcalis, la xantho-purpurine en purpurine, c'est le premier exemple de la transformation d'une dihydroxyanthraquinone en trihydroxy. En 1874, de Lalande (3) transforme par oxydation l'alizarine en purpurine; intéressante réaction qui a été reprise et appliquée ces dernières années à la production de nouvelles couleurs : les alizarinecyanines.

L'**orangé d'alizarine**, découvert par Strobel (53), étudié par Rosenstiehl (89), fut préparé industriellement par la Badische Anilin & Sodafabrik, en 1876. Peu de temps après, cette même usine mit en vente sous le nom de **brun d'anthracène**, l'antragallol préparé par Seuberlich (189).

Le **bleu d'alizarine**, obtenu en 1877 par Prudhomme, fut mis dans le commerce en 1878 par la Badische Anilin & Sodafabrik, mais sa consommation ne s'est développée que depuis l'apparition, en 1881, de son dérivé bisulfité. Pendant une dizaine d'années, aucune découverte ni aucun travail ne paraît sur les couleurs dérivées de l'anthracène. Ce n'est qu'en 1888 que Bohn (D. R. P. 46654), en traitant le bleu d'alizarine par SO^+H^2 très riche en SO^2 , prépara de nouvelles couleurs hydroxylées dérivées du bleu d'alizarine.

La maison Bayer, en 1890, appliquant cette réaction à l'alizarine, obtint des corps plus hydroxylés appelés **bordeaux d'alizarine**, et qui oxydés par le procédé de Lalande donnent les **alizarines cyanines**, colorants d'une grande valeur technique pour la teinture de la laine sur mordants métalliques.

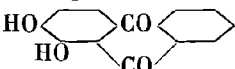
Depuis cette époque de nombreux brevets ont été pris sur la préparation de ces matières colorantes et sur de nouveaux dérivés colorants de l'anthracène.

On a perfectionné la préparation d'anciens produits comme l'**orangé d'alizarine** (α -nitralizarine), la β -nitralizarine de Perkin dont le produit de réduction constitue le **grenat d'alizarine** [M.] et le dérivé quinoléique, le **vert d'alizarine** [M.].

Tous ces nouveaux colorants qui jouissent de propriétés remarquables comme solidité aux agents physiques et aux agents chimiques, n'ont fait qu'augmenter l'importance déjà si grande des couleurs dites d'alizarine ou d'anthracène.

Définition. — Les couleurs d'alizarine sont des couleurs particulières qui ne teignent que sur mordants métalliques et qui résultent de l'introduction, dans l'antraquinone, de deux groupes OH en ortho, et placés également en ortho d'un groupe CO de l'antraquinone. Cette condition est indispensable. En effet, sur les dix isomères dihydroxylés de l'antraquinone, prévus par la théorie, un seul a véritablement la propriété de teindre les mordants; c'est l'alizarine. Quelques autres, il est vrai, montent un peu sur mordants, mais ils

sont loin d'avoir, pour ces corps, la grande affinité de l'alizarine.

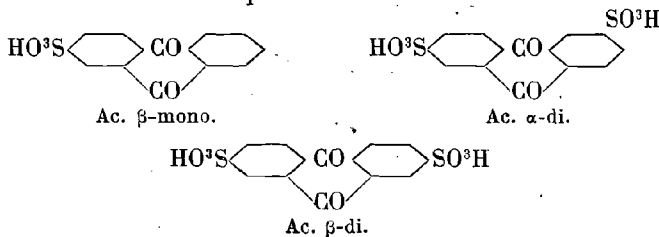
Celle-ci :  est donc le type de ce groupe si

important de matières colorantes.

Tous les autres dérivés de l'antraquinone plus hydroxylés qui possèdent ce groupement ortho, appelé par v. Kostanecki groupe *tinctogène*, teignent les mordants, ceux qui ne l'ont pas ne sont point des colorants; aucune exception à cette règle n'a été encore signalée.

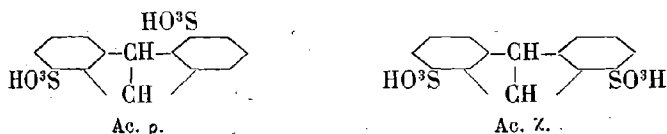
Méthodes générales de préparation. — 1° *Fusion avec les alcalis des dérivés bromés, chlorés ou sulfoniques de l'antraquinone.* — Si l'emploi des dérivés bromés ou chlorés n'a plus qu'un intérêt historique et scientifique, celui des dérivés sulfoniques a une très grande importance industrielle, puisque de ces corps dérivent l'alizarine, la flavo et l'isopurpurine, dont la consommation est énorme et qui, en outre, ont donné elles-mêmes naissance à d'autres couleurs également très intéressantes. Nous examinerons successivement la sulfonation de l'antraquinone et la transformation de ses ac. sulfoniques en couleurs.

Sulfonation de l'antraquinone. — Quand on sulfone l'antraquinone avec SO^2H^2 à 66° B. et de préférence avec l'ac. fumant, les groupes SO^3H se mettent toujours en *méta* d'un CO, *jamais en ortho*; de plus, quand il se fixe deux groupes sulfoniques, ils se mettent chacun dans un noyau différent, de telle sorte que l'on obtient un mélange, en proportions variables, suivant la température, la quantité d'acide, sa richesse en SO^3 et la durée de la réaction des trois seuls acides (un mono et deux di) qui peuvent prendre naissance d'après les conditions indiquées ci-dessus :



Pour avoir les dérivés *o.*-sulfoniques de l'antraquinone, il faut avoir recours à l'oxydation des anthracène-sulfoniques. En effet, la

sulfonation directe de l'anthracène avec SO^3H^2 à 66° B., ou plus riche en SO^3 , ne donne que des dérivés di-*o*-sulfoniques et pas de *mé*ta. Liebermann, par ce procédé, n'a pu obtenir d'ac. monosulfoniques, les groupes SO^3H se mettant chacun dans un noyau différent. Les deux acides connus sont :



Par oxydation, ils conduisent aux anthraquinone-sulfoniques correspondants. Réciproquement, l'ac. *m*-sulfonique de l'anthraquinone, par réduction, donne l'anthracène *m*-sulfonique.

On est parvenu à préparer directement les ac. β -sulfoniques de l'anthraquinone en traitant l'anthracène, aussi *pur* que possible, par SO^3H^2 à 53 ou 54° B., à des températures variant de 130 à 150° C. (Chapuis, D. R. P. 72226, 73691, 73961). Il se forme de 55 à 60% d'anthracène β -sulfonique, et d'autres ac. sulfoniques qui par l'eau, sous pression, se transforment en ac. disulfoniques α et β .

*Action de la soude sur les anthraquinones sulfoniques*¹. — Si la fusion est opérée avec beaucoup de ménagement et à une température aussi basse que possible, la réaction s'arrête au remplacement des groupes SO^3H par OH.

1. L'anthraquinone β -sulfonique donne la *m*-hydroxyanthraquinone.
2. — B_14, B_23 disulfo. (ac. α .) — l'ac. anthraflavique.
3. — B_14, B_24 — (ac. β .) — l'ac. isoanthraflavique.
4. — B_13, B_22 — (ac. ρ .) — l'anthrarufine.
5. — B_13, B_25 — (ac. χ .) — la chryszine.

Mais si l'on élève la température et que l'on augmente la quantité de soude, il y a oxydation, c'est-à-dire fixation de OH, en plus du remplacement des SO^3H par des OH; et cette fixation a toujours lieu en *ortho* de CO et en *ortho* d'un groupe sulfonique. Cette réaction ne se passe qu'avec les ac. 1, 2, 3 et n'a pas lieu avec les deux acides 4 et 5. Ainsi :

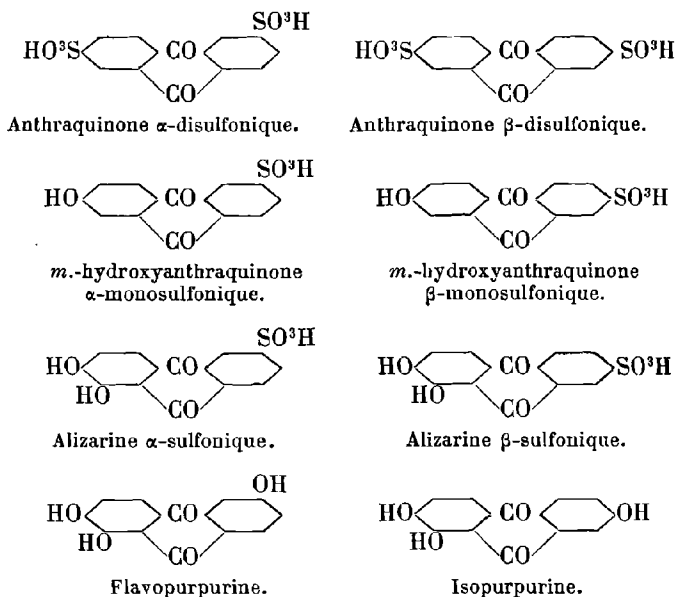
¹ L'action de la potasse est différente et beaucoup plus énergique que celle de la soude; avec un mélange des deux on obtient des résultats mixtes. L'action de la soude a été surtout étudiée, car elle sert exclusivement dans l'industrie. Ce que nous disons se rapporte donc uniquement à la *fusion avec la soude*.

L'antraquinone β -monosulfonique donne de l'alizarine.

— $B_1, 4, B_2, 3$ disulfo. (ac. α) — de la flavopurpurine.

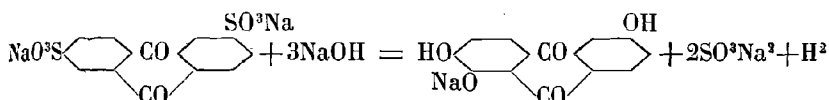
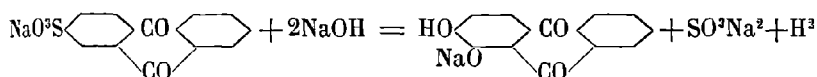
— $B_1, 4, B_2, 4$ — (ac. β) — de l'isopurpurine.

On avait admis que les termes intermédiaires de la formation de l'isopurpurine et de la flavopurpurine étaient les ac. anthraflavique et isoanthraflavique, puisque ceux-ci, fondus avec de la potasse, se transforment en iso et flavopurpurine. Mais Schmidt (87) rejette cette explication; il admet que ces deux corps prennent naissance par une réaction parallèle, et que les termes intermédiaires de la réaction sont des ac. monosulfoniques de la *m*-hydroxyantraquinone qui, en effet, ont été isolés. Ces corps, par une action plus profonde de l'alcali, se transforment en trihydroxyantraquinones par oxydation et remplacement de SO^3H par OH . L'oxydation précède le remplacement du deuxième SO^3H , car on trouve de l'alizarine monosulfonique. De telle sorte que d'après Schmidt le mécanisme qui donne naissance à la flavo et à l'isopurpurine serait le suivant :



Quoi qu'il en soit, le fait intéressant c'est la fixation d'un OH en *ortho* des groupes OH et de CO ; c'est pour cela que l'antraquinone *m*-*p*-sulfonique donne de l'alizarine. Au contraire l'aantraquinone

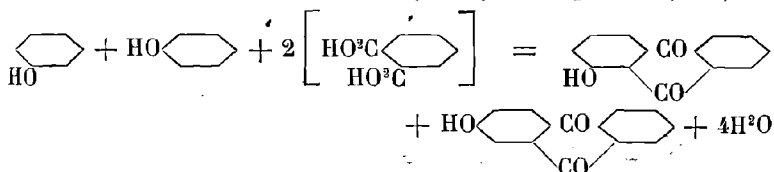
o.-m.-sulfonique ne se transforme pas en alizarine (sauf par des moyens énergiques et encore très difficilement), c'est-à-dire qu'il n'y a pas fixation de OH avec les dérivés *o.-m.*-sulfoniques de l'antraquinone, mais simplement remplacement des SO³H par OH, tandis qu'au contraire cette oxydation a lieu avec les dérivés *m.-p.*-sulfoniques. Cette fixation de OH amène un dégagement d'hydrogène, comme le montre l'équation de la formation de l'alizarine et de la flavopurpurine :



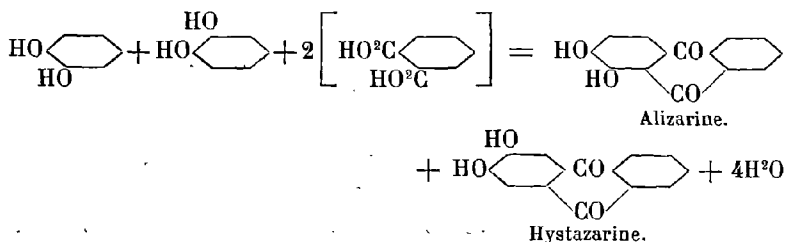
Aux débuts de la préparation industrielle, cet hydrogène réagissait sur les produits formés, de telle sorte que l'on trouvait, dans l'alizarine commerciale, des produits non tinctoriaux comme l'antraquinone, la monohydroxyantraquinone, les ac. anthra et isoantraflaviques. On remédia bientôt à cet inconvénient en opérant la fusion en présence d'un oxydant, ce qui fait qu'actuellement, quand on fond, avec la soude, le mélange brut des anthraquinone-sulfoniques, on n'a que les trois matières colorantes, alizarine iso et flavopurpurine. Mais si on sépare les divers acides sulfoniques en mettant à profit les différences de solubilité de leurs sels, on produit à volonté l'une ou l'autre de ces couleurs dans un état de pureté assez grand. Aussi les procédés donnés autrefois pour séparer les divers corps mélangés à l'alizarine, n'ont plus qu'un intérêt scientifique.

2° Action à haute température de l'ac. phtalique ou de son anhydride sur les phénols.

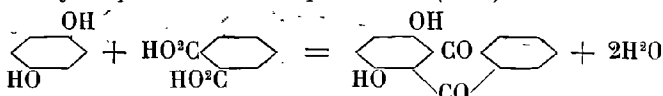
Avec le phénol on a l'*o.* et la *m.*-hydroxyantraquinone (157) :



Avec la pyrocatechine il se forme deux isomères : l'alizarine (157) et l'hystazarine (274, 275) :



Avec l'hydroquinone on a la quinizarine (153) :

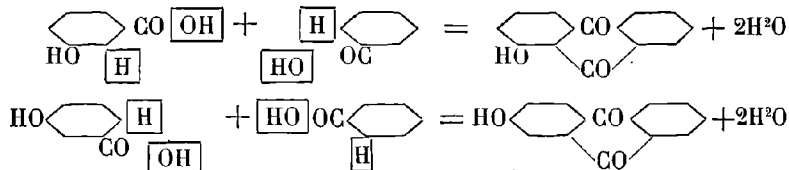


Les rendements sont considérablement améliorés en partant des éthers diméthyliques des phénols et opérant en présence de AlCl_3 . Les éthers formés sont ensuite saponifiés (281, 283).

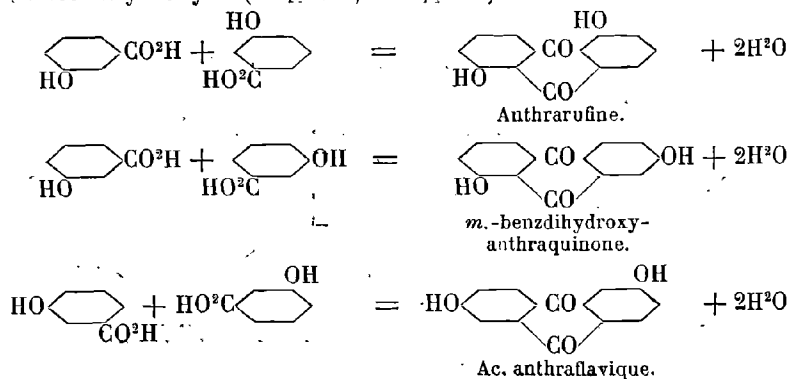
L'anhydride phtalique et le pyrogallol donnent l'anthragallol.

3° Action, vers 200° C., de SO^2H^2 sur l'ac. benzoïque et ses dérivés hydroxylés.

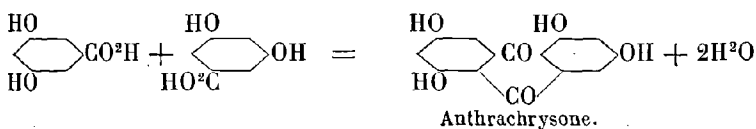
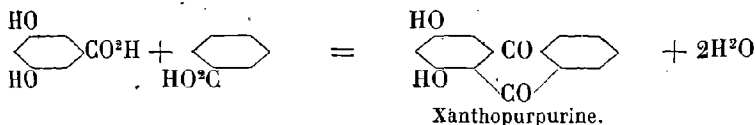
L'ac. benzoïque et l'ac. *m*-hydroxybenzoïque donnent les deux hydroxyanthraquinones isomériques :



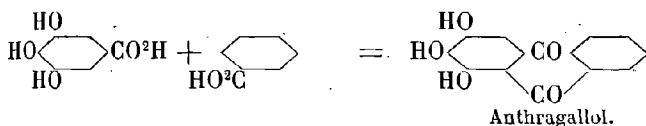
Si l'on prend l'ac. *m*-hydroxybenzoïque seul, il se forme trois isomères dihydroxylés (63, 116, 210, 253) :



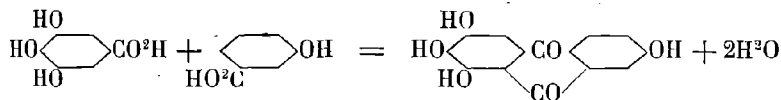
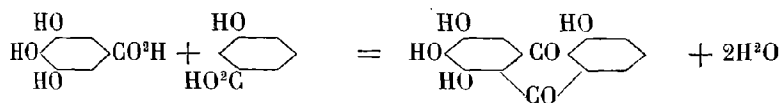
Un mélange d'ac. benzoïque et dihydroxybenzoïque sym. donne la xanthopurpurine, à côté de l'anthrachrysonne qui se forme par l'action de SO^3H^2 sur l'ac. dihydroxybenzoïque.



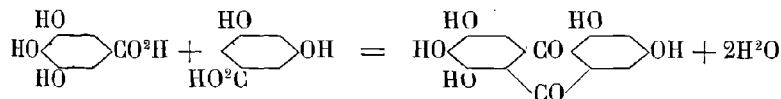
L'ac. benzoïque et l'ac. gallique fournissent l'anthragalol.



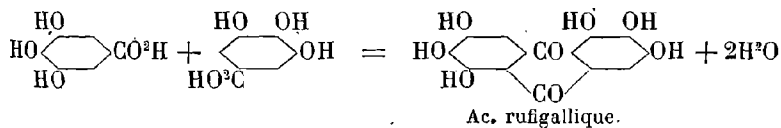
Si l'on emploie l'ac. gallique et l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque, il se forme deux isomères (128, 258).



Avec l'ac. dihydroxybenzoïque sym. et l'ac. gallique on a un dérivé pentahydroxylé (128, 254).



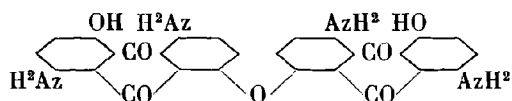
Enfin l'ac. gallique seul donne l'ac. rufigallique (1, 83, 84, 143, 167, 185, 198).



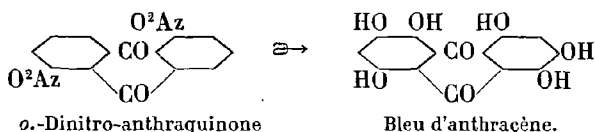
4^e Action de SO^3H^2 sur les nitro-anthraquinones. — En chauffant, à 200° C., l' α -dinitroanthraquinone (p. f. 256-260° C.) avec 15 p.

SO^4H^2 à $66^{\circ},5\text{B}$, il se produit une vive réaction avec dégagement de SO^3 et on a un mélange d' amino hydroxyanthraquinone et d' amino xanthopurpurine (236).

Avec la di-*o*-nitro-anthraquinone (p. f. au-dessus de 300°C .) Lifschütz (245) a eu un mélange de quatre couleurs aminohydroxylées : $1a\text{C}^{28}\text{H}^7\text{O}^5(\text{OH})^4(\text{AzH}^2)^2$, $1b\text{C}^{28}\text{H}^6\text{O}^5(\text{OH})^7(\text{AzH}^2)^2$, $2b\text{C}^{28}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{O}^9$ et $2a\text{C}^{28}\text{H}^8\text{O}^5(\text{OH})^2(\text{AzH}^2)^4$; cette dernière aurait pour constitution :

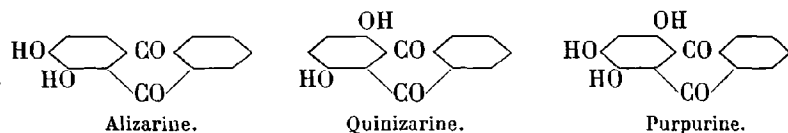


Avec SO^4H^2 , à 40% , (D. R. P. 67102) ou 70% SO^3 (D. R. P. 72685) il se forme des produits intermédiaires qui, traités à 130°C ., par SO^4H^2 (D. R. P. 71435) ou, à haute température, par l'eau ou les acides dilués (D. R. P. 76941), donnent une hexahydroxyanthraquinone appelée *bleu d'anthracène* (D. R. P. 76262).



On améliore les rendements en opérant en présence d'ac. borique (D. R. P. 79768, 81244).

Constitution. — Elle résulte des méthodes de préparation que nous venons d'indiquer, et de ce fait que les couleurs d'alizarine, distillées avec la poudre de zinc, donnent de l'anthracène. La transformation des couleurs les unes dans les autres a permis d'établir la constitution d'un certain nombre, comme par exemple la purpurine qui se produit par oxydation de l'alizarine et de la quinizarine.

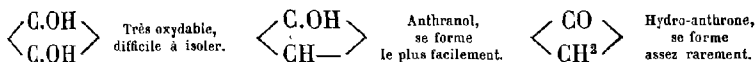


L'examen des produits d'oxydation a conduit également à déterminer la présence de certains groupes dans un seul ou dans les deux noyaux.

Action des agents chimiques. — *Réducteurs.* — Les réducteurs comme HI en présence de Ph tantôt enlèvent de l'oxygène : l'alizarine donne une hydroxyanthraquinone, l'antragallol et l'ac. rufigal-

lique donnent de l'alizarine, la purpurine fournit la xanthopurpurine; tantôt il y a hydrogénation : ainsi se comportent l'alizarine, la purpuroxanthine, la quinizarine, l'iso et la flavopurpurine, etc. (Rosentiehl, 63).

Par une réduction ménagée, les couleurs d'alizarine, selon l'agent employé, ou le temps de la réduction, fournissent trois séries de corps caractérisées par les groupes (267, 272) :



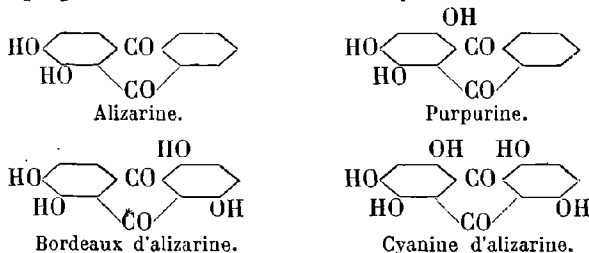
Haloides. — Le chlore et le brome réagissent à froid ou à chaud sur les hydroxyanthraquinones et donnent des dérivés plus ou moins substitués, selon les conditions de la réaction. Les chlore et bromo-alizarines teignent les mordants; mais si l'on introduit 4Cl ou 4Br, ces propriétés tinctoriales disparaissent (206).

On a aussi obtenu des dérivés bromés en fondant, avec KOH, une anthraquinone tribromée (206).

L'alizarine sulfonique, traitée en solution aqueuse, par un halogène, échange facilement son groupe SO^3H contre l'halogène (D. R. P. 77179). L'alizarine, l'isopurpurine et l'anthrachrysonne disulfonique se comportent de même (D. R. P. 78642).

Oxydants. — Les oxydants énergiques scindent les couleurs d'alizarine en ac. phtalique, ac. benzoïque et même ac. oxalique, selon les conditions de la réaction.

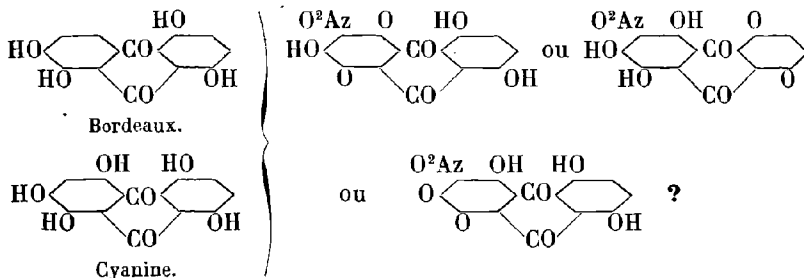
Avec SO^3H^2 et MnO^2 ou AsO^3H^3 , à 100-150° C., on fixe des OH sur les hydroxyanthraquinones; c'est ainsi que l'alizarine se transforme en purpurine, et les bordeaux en cyanines.



Il semblerait donc que ce genre d'oxydation mette des OH à la place *ortho* par rapport aux CO.

L'ac. nitrique, même concentré, oxyde aussi les dihydroxyanthraquinones en formant des corps qui sont à la fois anthraquinones et

benzoquinones par suite de la quinonisation de deux groupes OH en *ortho* ou en *para*. Par exemple, l'alizarine cyanine et le bordeaux d'alizarine donnent tous deux la même nitropentahydroxydiquinone (D. R. P. 70782).



L'ac. sulfurique et MnO^2 , sur les nitrohydroxyanthraquinones, produit le même résultat (D. R. P. 69933; voir aussi D. R. P. 66153, 68114, 69934).

Ces nouveaux corps s'unissent aux phénols et à leurs dérivés carboniques, sulfoniques ou autres pour donner de nouvelles couleurs teignant les mordants (D. R. P. 71306).

AzO^2H . — Il agit sur les hydroxyanthraquinones pour donner des dérivés nitrés. Quand il y a des groupes AzH^2 , il les enlève en présence de SO^2H^2 . Dans d'autres conditions il forme des diazoïques.

AzO^2H . — Il oxyde mais produit également des dérivés nitrés. Avec l'alizarine, on a trouvé des conditions d'expériences permettant de placer à volonté le groupe AzO^2 en *ortho* ou *méta* de CO.

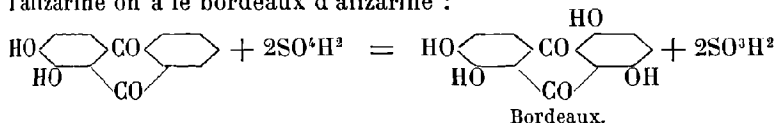
Par exemple, le dérivé *o.*-nitré (β -dérivé) se forme quantitativement en nitrant l'éther borique de l'alizarine ou en nitrant celle-ci en milieu SO^2H^2 à 66° B.; mais dans ce cas il se produit beaucoup de purpurine par suite d'une oxydation simultanée. Le dérivé *m.*-nitré (α -dérivé) se forme exclusivement si on nitre en présence de SO^2H^2 fumant, ou si l'on nitre l'éther arsénique de l'alizarine.

D'après Caro (43), on obtiendrait une γ -nitralizarine dont le groupe AzO^2 serait dans le noyau ne contenant pas les OH, en nitrant, à 0° C., en milieu sulfurique, avec un mélange nitrosulfurique.

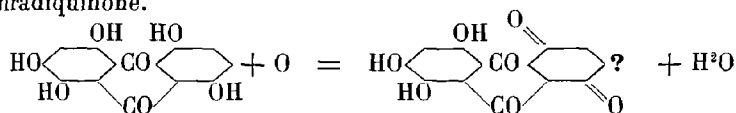
Avec les autres dérivés hydroxylés, l'action énergique de AzO^2H produit des dérivés tétranitrés.

SO^2H^2 . — Son action est des plus intéressantes; à 100-150° C. l'ac. à 66° B. ou faiblement fumant donne des dérivés sulfoniques;

mais fortement chargé de SO^3 (70 à 80 %), il oxyde les hydroxyanthraquinones en fixant un plus ou moins grand nombre de OH selon les conditions de l'expérience et le corps sur lequel il réagit. Les corps formés ont reçu le nom générique de *bordeaux*. Par exemple avec l'alizarine on a le bordeaux d'alizarine :



Cette réaction paraît générale et a lieu aussi avec les anthraquinone quinoléine (bleu d'alizarine). Quand le corps mis en réaction possède un certain nombre de OH, dont 2 en position para, il y a quinonisation. Par exemple avec la cyanine on a une trihydroxyanthradiquinone.

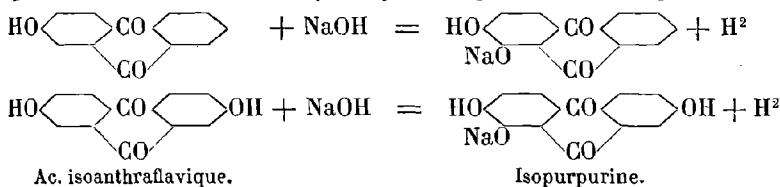


Dans certaines conditions SO^3H^2 transforme les dérivés nitrés de l'anthraquinone en dérivés hydroxylés (p. 1417).

Alcalis. — AzH^3 . — En général elle remplace les OH par des AzH^2 , l'alizarine donne l'alizarin-amine, la purpurine la purpurin-amine. Selon les conditions de l'expérience, il y a formation de produits secondaires comme l'alizarin-imine $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2 = \text{AzH}$ et $(\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^2\text{AzH}^2)^2\text{AzH}$. Avec un excès de AzH^3 , les 2OH de l'alizarine sont remplacés par 2AzH^2 (85).

L'ammoniaque réagit sur les éthers sulfuriques du bordeaux d'alizarine pour donner des couleurs probablement aminées et dont le principal représentant est l'alizarine cyanine G. (D. R. P. 62018). Elle réagit également sur les hydroxyanthraquinones renfermant au moins 4OH, ainsi que sur les produits de condensation des hydroxyanthradiquinones avec les phénols (D. R. P. 72204).

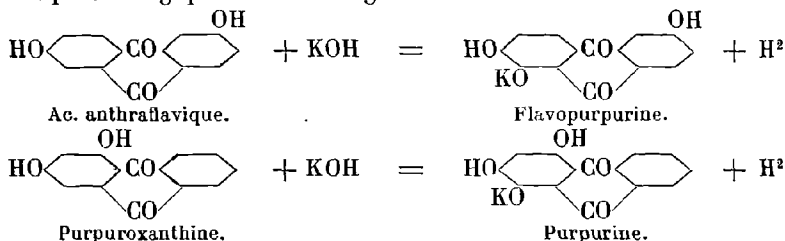
NaOH. — Dans beaucoup de cas, elle produit une oxydation quand on la fond avec les hydroxyanthraquinones. Exemple :



On remarquera que l'oxydation a lieu en ortho d'un OH et d'un CO.

L' α -nitro-anthraquinone chauffé avec NaOH alcoolique, se transforme en alcoyl- α -hydroxyanthraquinone (D. R. P. 75054).

KOH. — Elle agit généralement comme NaOH, mais son action est plus énergique et moins régulière.



Cette dernière réaction a été le premier exemple de la transformation nette d'une dioxyanthraquinone en trioxy (Rosentiehl, 51, 63).

A haute température, KOH scinde l'alizarine en ac. benzoïque et ac. protocatéchique.

Alcoylation. — Elle s'effectue par les procédés ordinaires; mais à mesure que le nombre des OH augmente, il est de plus en plus difficile de préparer les éthers neutres. C'est ce qui arrive pour l'anthrapurpurine, la flavopurpurine, l'anthragallol (271). Mais les éthers mono et dialcoylés s'obtiennent facilement avec formation d'isomères. Certains d'entre eux sont très difficiles à saponifier et résistent à la potasse alcoolique bouillante (v. D. R. P. 75054, 77818).

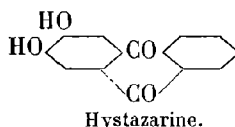
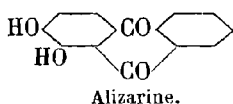
Les dérivés aminés de l'alizarine et des purpurines donnent des dérivés alcoylés teignant en nuances plus bleuâtres que les colorants primitifs (D. R. P. 75076).

RELATIONS ENTRE LES FORMULES ET LES PROPRIÉTÉS TINCTORIALES — INFLUENCE DE LA POSITION DES GROUPES SUR LES NUANCES.

— Nous avons dit que les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone ne deviennent des matières colorantes teignant les mordants, que quand ils possèdent le groupement alizarique : $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{HO}$.

Ainsi les dérivés monohydroxylés ne teignent pas. De même si l'on alcoyle l'un des OH en ortho, le corps ne teint plus. Mais si l'on a affaire à un dérivé plus de deux fois hydroxylé, on peut préparer des éthers doués de propriétés tinctoriales, à la condition d'alcoyler les OH autres que ceux du groupe appelé *tinctogène* par V. Kostanecki. Nous ferons remarquer que la présence de ce groupe tinctogène (2OH en ortho) ne suffit pas pour communiquer un vrai pouvoir

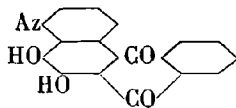
colorant à l'antraquinone, il faut encore qu'il soit placé en *ortho* d'un CO. L'hystazarine bien que possédant 2OH en *ortho* ne teint que faiblement les mordants :



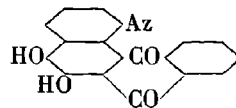
Quant à l'influence sur la nuance des couleurs, de la position des autres groupes OH, elle est considérable, comme le montre le tableau suivant :

FORMULES		NUANCE SUR MORDANTS		
		FER	ALUMINIUM	CHROME
Alizarine :		Violet intense.	Rouge.	Puce.
Anthragalloï :		Gris.	Brun cachou.	Gris brun.
Purpurine :		Violet.	Rouge.	Puce foncé.
Flavopurpurine :		Violet.	Rouge plus jaune que celui d'alizarine.	Puce.
Isopurpurine :		Violet.	Rouge un peu moins jaune que le précédent.	Puce.
Hydroxychryszazine :			Rouge.	
Bordeaux d'alizarine :		Bordeaux.	Grenat.	Bleu violet.
— d'anthragalloï :		Violet.	Rouge.	
Cyanine d'alizarine :		Bleu.	Violet.	Bleu.
Bleu d'anthracène :		Bleu.	Violet bleu.	Bleu foncé.
Ac. rufigallique :		Violet.	Rouge.	Brun.

Les deux hydroxyanthraquinonequinoléines isomériques préparés avec l' α et la β nitralizarine, teignent les mordants en nuances différentes; l'une en bleu, l'autre en vert.



Bleu d'alizarine [B.].



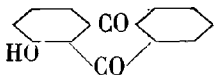
Vert d'alizarine [M.].

L'introduction de nouveaux groupes OH dans le bleu d'alizarine conduit à de nouveaux colorants teignant en bleu plus ou moins vert.

Résistance aux agents physiques et aux agents chimiques. — La résistance des couleurs d'alizarine, à l'air, à la lumière, aux agents chimiques, au foulon, au frottement, etc., est des plus remarquables. Celles qui résistent peut-être un peu moins, sur mordant d'alumine, sont la purpurine et les marron et grenat d'alizarine (α et β aminalizarine) qui d'ailleurs ne sont pas employés. Sur chrome leur solidité est comparable à celle des autres couleurs, comme le montre le tableau suivant emprunté à l'ouvrage de Lehne :

NOM DE LA COULEUR	EXPOSITION AU SOLEIL		(ClO) ² Ca à 5° B. { 1 p. Eau 5 p.	SO ³ H ² à 4° B.
	DURÉE	NUANCE DE LA COULEUR		
Alizarine.....	30 j.	Pas changé.	Un peu plus pâle.	Peu changé.
Orangé d'alizarine....	—	—	Pas changé.	Pas changé.
Marron —	—	—	—	—
Alizarine S.....	—	—	—	—
Flavopurpurine.....	—	—	—	—
Isopurpurine.....	—	—	Bruit un peu en pâlisant.	—
Purpurine.....	—	—	Très changé.	—
— S.....	—	—	—	—
Anthragallol.....	—	—	Jaune brun. Très changé.	Un peu plus clair.
Bordeaux d'alizarine	56 j.	Très peu changé.	—	Pas changé.
Alizarine cyanine R.....	30 j.	Pas changé.	—	—
— — G.....	—	—	—	—
Bleu d'alizarine.....	—	—	—	—
— — S.....	—	—	—	—
Bleu indigo d'alizarine S..	—	—	—	—
Vert d'alizarine [B.].....	18 j.	Plus clair.	—	—

§ 1^{er}. — ANTHRAQUINONES MONOHYDROXYLÉES

ANTHRAQUINONE : B_1 **3** HYDROXYLÉE (*érythroxyanthraquinone*, *o.*-hydroxyanthraquinone) : $C^{14}H^8O^3 =$ 

Elle se forme : 1^o en même temps que son isomère, dans l'action du phénol sur l'anhydride phtalique (157).

2^o En même temps que son isomère, quand on chauffe, à 180-200° C., avec SO^4H^2 un mélange d'ac. benzoïque et *m.*-hydroxybenzoïque (128).

3^o En chauffant son dérivé carbonique, à 270° C. (B. 20, 2438).

4^o En oxydant l'hydroxyhydro-anthranol (195, 212).

5^o En traitant, par le nitrite d'éthyle, la *m.*-hydroxyanthraquinone aminée ou l'*o.*-diamino-anthraquinone (85) et en décomposant, par l'eau, le diazoïque de l'*o.*-amino-anthraquinone (236).

6^o En fondant, à 160° C., avec 4KOH la bromanthraquinone (224).

7^o En faisant bouillir l'*o.*-nitroanthraquinone avec NaOH et CH^4O , l'éther méthylique formé est saponifié par un ac. étendu (D. R. P. 75054).

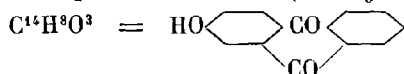
Elle fond à 190° C., est presque insoluble dans AzH^3 , et est plus soluble dans l'alcool. Son dérivé acétylé fond à 176-179° C. (236). Elle donne difficilement de l'alizarine par les alcalis en fusion. L'ac. nitrique l'oxyde en ac. phtalique. Elle ne teint pas les tissus mordancés (voir 122, 195, 212, 224). Pour son spectre d'absorption caractéristique, voir Kundt, 157 a et v. Pechmann, 224).

Dérivé B_1 4 carbonique. — On chauffe, avec NaOH, l'anthraquinone B_1 4 carbonique. Ce dérivé fond à 260° C. et se sublime en se décomposant. Il teint en rouge alizarine les tissus mordancés, la couleur disparaît au savonnage (B. 41, 83).

Dérivé B_1 4 aminé (β -alizarinamine). — Il se forme en petite quantité dans l'action, à 170-180° C., de AzH^3 ($d = 0,915$) sur l'alizarine et par l'action, à chaud, des alcalis sur l'*o.*-diaminoanthraquinone (85). Il fond à 150° C. et est transformé en alizarine par fusion avec KOH ou par HCl, à 280° C.

Dérivé B_1 4 sulfonique. — Action de AzO^3K sur la B_1 3 amino 4 sulfoanthraquinone (246). Il se transforme, par les alcalis fondants, en alizarine.

ANTHRAQUINONE : B_2 4 HYDROXYLÉE (*m. oxyanthraquinone*) :



Elle a été trouvée par Glaser & Caro dans les produits qui accompagnaient l'alizarine artificielle aux débuts de sa fabrication. Elle se forme : 1° fusion de la *m.*-bromanthraquinone avec KOH (109); 2° action de AzO^2H sur la *m.*-aminoanthraquinone (115); 3° oxydation de l'acétate d'anthrol avec CrO^3 (A. 212, 52); 4° action de l'anhydride phtalique sur le phénol (157); ou 5° de l'ac. benzoïque sur l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque (126); 6° action de l'ac. nitreux sur une solution alcoolique d'alizarineamine (162); 7° en petite quantité dans la réduction de l'alizarine par le chlorure d'étain en solution alcaline (168). On la prépare en chauffant, 5 à 6 h., à 160-165° C., 1 p. d'anthraquinone monosulfonique avec 5 p. NaOH à 20 %. Si l'on chauffe plus haut il se forme de l'alizarine (117, 144, 151).

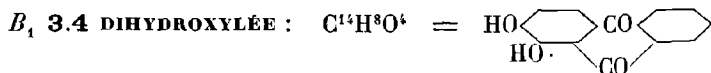
Elle se sublime en lamelles fusibles à 323° C. (Claus & Willgerodt) ou 302° C. (Liebermann & Simon), peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Elle déplace CO^2 ; ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau avec une coloration rouge bleu. Ses laques de fer et d'aluminium sont solubles et ne teignent pas les tissus.

Les alcalis en fusion la transforment facilement en alizarine. L'ac. nitrique fumant la convertit en dinitro fusible à 268-270° C. (226). Le zinc et AzH^3 la réduisent en hydroxyanthranol (p. f. 202-206° C.) (228); et HI avec Ph en anthrol. Pour son spectre d'absorption voir Kundt (157 a).

Dérivé B_1 3 aminé (α -alizarinamine). — Action, à 200° C., de AzH^3 sur l'alizarine, il se forme un peu de l'autre isomère (A. 183, 206, 236).

Dérivé sulfonique. — L'anthraquinone α et β -disulfonique, par la fusion avec les alcalis ne donne pas d'hydroxyanthraquinones monosulfoniques; il se forme des ac. alizarine-sulfoniques. En chauffant, à 120° C., avec SO^4H^2 fumant, la *m.* hydroxyanthraquinone, on a un dérivé sulfonique qui, avec les alcalis, se transforme en une dihydroxyanthraquinone sulfonique (85, 86).

§ 2. — ANTHRAQUINONES DIHYDROXYLÉES



Alizarine V, nouvelle [B.], **alizarine n° 1** [M.], **alizarine I^{re}** [By.]. — Elle fut isolée, en 1826, par Colin et Robiquet (14, 46), de la racine de garance. Sa formule fut très discutée. Schunck admit longtemps la formule $C^7H^5O^2$; mais à la suite de la découverte de l'ac. alizarique (91) qu'il obtint en oxydant l'alizarine, on considéra la formule $C^{10}H^8O^3$ comme plus vraisemblable. Gerhardt (2) émit l'idée, qui fut confirmée expérimentalement par Wolff & Strecker (93), que cet acide pourrait bien être l'ac. phtalique découvert par Laurent. Wolff & Strecker déduisirent de leurs analyses la formule $C^{10}H^6O^3$ qui rapprochait l'alizarine de l'ac. chloroxynaphtalique de Laurent (17), qui lui aussi, par oxydation, donne de l'ac. phtalique. De là les nombreuses recherches dont nous avons déjà parlé, pour réaliser la synthèse de l'alizarine en partant du naphthalène, et qui amenèrent plusieurs erreurs, comme celles de Roussin avec la naph-tazarine et de Martius & Griess (101), avec l'hydroxynaphtaquinone $C^{10}H^6O^3$ qui a quelque ressemblance avec l'alizarine. Strecker, ayant repris ses recherches, donna en 1866, dans son *Traité de chimie* (7^e éd. 1, 816), la vraie formule de l'alizarine $C^{14}H^8O^4$; et en 1868 il publiait les analyses justificatives (Z., 1863, 263). C'est à cette époque que Graebe, dans une série de travaux remarquables (104, 105, 130), établit la constitution des hydroxyquinones chlorées, comme l'ac. chloranilique, chloroxynaphtalique, etc., et, qu'en collaboration avec Liebermann, il exécuta ses belles recherches sur l'alizarine qui devaient bientôt aboutir à la synthèse de ce corps (106, 109, 131, 132, 134, 135, 136, 138, 140, 142). La distillation de l'alizarine avec Zn leur donna l'anthracène, et, en s'appuyant sur les propriétés de l'alizarine, de ses sels, de son dérivé dibenzoylé décrit par Schutzenberger et, sur de nouvelles analyses faites avec un corps très pur, ils déclarèrent que l'alizarine était une dihydroxyanthraquinone.

Leurs investigations se portèrent alors sur l'anthracène, carbure générateur de l'alizarine. Ils constatèrent que le produit d'oxydation de ce carbure, découvert par Laurent et appelé par lui *paranaphtalène* (A. ch. (3), 40, 230; 50, 187), est une diquinone, produit intermédiaire entre l'anthracène et l'alizarine. L'analogie entre cette dernière et les ac. quinoniques connus, porta à penser que sa synthèse pourrait s'effectuer par les dérivés chlorés ou bromés. Et, en effet, en chauffant, à 100° C., en tube scellé, de l'anthraquinone et du brome, Graebe & Liebermann eurent un produit de substitution

bromé qui, bouilli avec une solution de potasse jusqu'à ce que celle-ci perdît son eau, leur donna une petite quantité d'alizarine.

La synthèse d'un des principes colorants de la racine de garance était réalisée.

Les auteurs, convaincus de l'importance industrielle que pouvait acquérir leur découverte, cherchèrent à améliorer leur procédé. Ils parvinrent à préparer un tétrabromo-anthracène qui, par oxydation, se transforme en dibromo-anthraquinone, qu'une fusion avec KOH change en alizarine. Puis ils remplacèrent Br par Cl. Ces procédés furent brevetés en France le 14 déc. 1868 (B. F. 83557) et Graebe & Liebermann s'entendirent avec la Badische Anilin & Sodafabrik pour l'exploitation de leurs brevets.

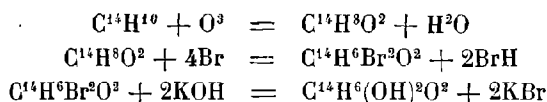
Mais ce ne fut point cette maison qui fut la première à produire industriellement l'alizarine artificielle. Perkin, le 17 nov. 1869, prit en Angleterre un brevet pour la préparation de l'alizarine par l'action de SO^2H^2 sur le dichloro-anthracène (procédé publié en même temps par Graebe & Liebermann) et au mois d'octobre 1869, la maison Perkin and Sons envoyait des échantillons de son produit aux teinturiers, et en produisait environ 1 tonne (45). Vers la même époque la maison Meister & Lucius mettait également en vente l'alizarine artificielle (31, 32, 34, 35) préparée par un procédé tenu secret et qui avait pour base, on le sut depuis, la nitro-anthraquinone. Le perfectionnement qui devait rendre réellement pratique la préparation de l'alizarine fut le remplacement des dérivés bromés de l'antraquinone par les dérivés sulfonés. Il fut découvert simultanément par Caro en Allemagne, qui prit un brevet anglais le 23 juin 1869, et par Perkin en Angleterre qui le breveta le 26 juin (43, 45). L'antraquinone était traitée par SO^2H^2 au-dessus de 200°C . et les ac. sulfoniques formés étaient fondus avec les alcalis, ou encore on transformait l'anthracène en ac. sulfoniques, on oxydait puis on fondait avec la potasse; la première méthode seule fut employée industriellement. D'après Graebe & Liebermann (43), la maison Gessert frères d'Elberfeld avait également trouvé le procédé aux acides sulfoniques sans connaître les brevets existants. D'ailleurs cette maison, avec les deux citées plus haut, fut des premières à vendre l'alizarine artificielle.

Dale & Schorlemmer, dans leur patente du 24 janv. 1870 (E. P. 270), transforment directement en alizarine les ac. sulfoniques de l'antra-

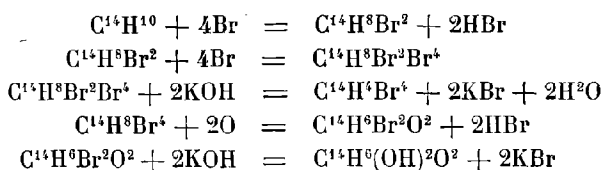
cène, en les fondant avec un alcali en présence d'un oxydant comme le chlorate. Auerbarch & Gessert (B. F. 102979) opèrent cette oxydation en employant un grand excès de SO^3H^2 et chauffant plus longtemps.

L'alizarine a été également produite à l'aide des nitroanthraquinones. On trouve l'embryon de ce procédé dans un brevet obscur pris le 28 mai 1869 par Brønner & Gutzkow (B. F. 85834). Mais ce furent Böttger & Petersen qui étudièrent à fond cette réaction et firent voir que les dérivés nitrés ou aminés de l'anthraquinone, par fusion avec la potasse, donnent de l'alizarine et des hydroxylizarines (110, 115, 145). Un procédé analogue fut breveté par Meister & Lucius (E. P. 2649 du 6 sept. 1872).

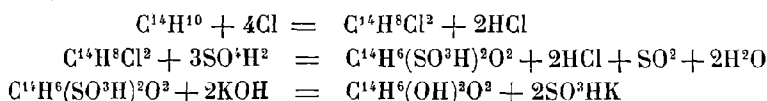
Modes de formation. — 1° Oxydation de l'anthracène, transformation de l'anthraquinone formée en dibromoanthraquinone par Br à 100° C., et fusion de ce corps avec KOH (Graebe & Liebermann) :



2° Formation d'un tétrabromanthracène, oxydation de celui-ci en dibromoanthraquinone, et fusion avec KOH (Graebe & Liebermann).

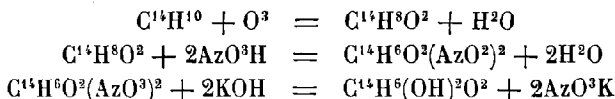


3° Préparation d'un dichloro-anthracène, et transformation de celui-ci en ac. sulfo-anthraquinones par l'action, à 200° C., de SO^3H^2 , et fusion alcaline de la sulfo-anthraquinone (Perkin, Graebe & Liebermann).



4° Préparation d'un dichloro-anthracène, transformation de celui-ci en sulfodichloro-anthracène par l'action de SO^3H^2 , à 130-150° C., oxydation en sulfo-anthraquinone et fusion avec les alcalis (Perkin).

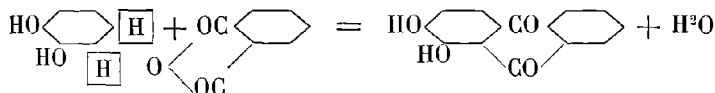
8° Oxydation de l'anthracène en quinone, nitration de celle-ci et fusion avec les alcalis (Brønner & Gutzkow, Böttger & Petersen).



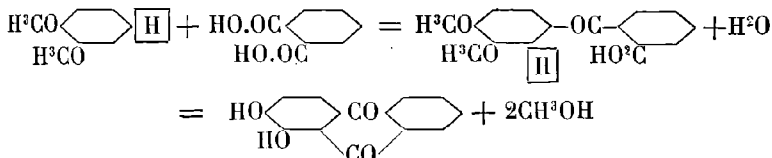
9° En réduisant l'ac. rufigallique par l'amalgame de Na (23, 181).

Nous devons faire remarquer que toutes les équations précédentes ne sont que théoriques et ne représentent pas la réalité des faits. En effet, dans l'action des réactifs sur l'anthracène ou l'anthraquinone, il se forme plusieurs isomères et dans la fusion alcaline il y a toujours oxydation, de telle sorte, qu'en fait, l'alizarine dérive d'une monosulfoanthraquinone et que les disulfoanthraquinones donnent naissance à des hydroxalizarines, comme nous l'expliquons à la préparation de l'alizarine.

10° Par condensation de l'anhydride phtalique avec la pyrocatéchine (Baeyer & Caro, 157). Le rendement est très faible.



11° Par condensation de l'ac. phtalique avec le vératrol (diméthylpyrocatéchine) en présence de AlCl³. Il se forme d'abord un acide cétone qui par SO⁴H² se transforme en alizarine par condensation et saponification. Le rendement atteint environ 50 % (281, 283).



12° Fusion, avec KOH, de la *m*.-hydroxyanthraquinone.

13° Fusion, avec KOH, ou action de HCl, à 280° C., sur l'*o*.-hydroxy-*m*.-aminanthraquinone.

Propriétés. — L'alizarine se sublime facilement, à 110° C., en longues aiguilles brillantes rouges ou orangées fusibles, à 289-290° C.

En opérant, à 140° C., on peut la séparer des autres dérivés hydroxylés qu'elle renferme (225); la flavopurpurine se sublime à 160° C., et l'iso, à 170° C. D'après Rosenstiehl, il serait très difficile de l'avoir absolument débarrassée de tout dérivé trihydroxylé.

Dans l'alcool dilué ou l'éther aqueux, elle cristallise en écailles semblables à l'or mussif, retenant $3H^2O$ qu'elles perdent à $100^{\circ} C.$ L'alizarine est plus soluble à chaud qu'à froid, dans l'alcool, l'éther, les carbures aromatiques, l'acétone, le pétrole, l'ac. acétique, la glycérine. D'après Schützenberger & Mathieu-Plessy (50), voici sa solubilité dans l'eau à différentes températures.

100 gr. d'eau à $100^{\circ} C.$	dissolvent	0 gr. 031 d'alizarine.
—	150	—
—	200	—
—	225	—
—	250	—
		0 035
		0 820
		1 700
		3 160

Avec les alcalis elle fonctionne comme un alcool phénol. ($1^{\text{er}} NaOH + 3 \text{ cal. } 15$; $2^{\text{me}} NaOH + 0 \text{ cal. } 63$) (27). Ses solutions alcalines sont violettes, elles précipitent par un excès d'alcali, ou par $NaCl$.

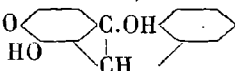
Les vapeurs nitreuses en solution sulfurique réduisent l'alizarine en anthraquinone (Nienhaus, B. 3, 774). Avec l'alizarine sèche ou en solution dans le nitrobenzène, elles donnent l' α -nitralizarine. L'ac. nitrique la transforme en α ou β nitralizarine, selon les conditions opératoires (voir ces corps). L'anhydride acétique fournit un dérivé diacétylé [p. f. $160^{\circ} C.$ (Perkin) ou $179-185^{\circ} C.$ (184)].

La monométhylalizarine (par CH^3I) est soluble dans les alcalis, mais elle ne teint pas les mordants (260); la diéthyle (par l'éthyl-sulfate) se trouve aussi à côté de la monoéthyle, elle est en aiguilles jaune d'or insolubles dans les alcalis, solubles en jaune dans SO^4H^2 et se décomposant avant de fondre (79).

L'alizarine ne se combine pas au bisulfite (235).

Les oxydants (MnO^2 , AsO^3H^4) en présence de SO^4H^2 transforment l'alizarine en purpurine (de Lalande) (5); par une oxydation plus énergique, on obtient l'ac. phtalique. Par KOH , à haute température, on a les ac. benzoïque et protocatéchique (220). Chauffée avec Zn elle donne de l'anthracène (G. & L.).

Les réducteurs ($SnCl^2$ dans $NaOH$) donnent la monoxyanthraquinone (268) et l'hydro-alizarine, tandis qu'avec Zn et AzH^3 on a la désoxy-alizarine



robine, a été vendue comme succédané thérapeutique de la chrysarobine.

Pour les sels voir 91, 93; pour le spectre d'absorption voir: B. 6, 511; 41, 1150, 1368.

Action de l'ac. sulfurique. — L'ac. sulfurique à 70 % de SO^2 , à $23-30^{\circ} C.$, transforme l'alizarine en bordeaux d'alizarine (87, 88, 278,

D. R. P. 60855). Si l'on augmente l'action de SO^3H^2 soit en prolongeant le contact, soit en chauffant, à 200°C ., avec l'ac. à 66°B ., on obtient des produits plus hydroxylés (D. R. P. 64418 et additions).

Action de AzH^3 . — A 150°C ., on a l'*iminalizarine* $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^2 = \text{AzH}(118)$; à 180°C ., on obtient le dérivé *o*-aminé (*alizarinamine*) et avec un excès de AzH^3 le dérivé diaminé. En prenant 500 c. c. AzH^3 ($d = 0,913$) et 30 gr. d'alizarine, chauffant, 10 h., à 180°C ., il se forme le corps $[\text{C}^{14}\text{H}^6(\text{CO})^2\text{AzH}^2]^2\text{AzH}$ (85).

L'alizarine forme des laques avec les sels métalliques ; celle de Fe est le 1^{er} violet bleu $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de rabat, celle de Al violet rouge $\frac{1}{10}$ de rabat (cercles de Chevreul), celle de Cr brun rouge. Elles présentent une grande résistance aux agents atmosphériques et chimiques.

Dérivés de l'alizarine.

Dérivés chlorés. — *Alizarine monochlorée* : $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{ClO}^4$. — On fait passer, 36 h., Cl dans une solution froide d'alizarine dans CS^2 , en présence d'un peu d'iode. Le produit, mis à cristalliser dans l'ac. acétique glacial, fond à $244-248^\circ\text{C}$. et se sublime en se décomposant. Les solutions alcalines sont rouge violet, la solution ammoniacale est rouge foncé et la solution sulfurique rouge brun.

Sur mordants métalliques les nuances sont plus orangées que celles de l'alizarine (206).

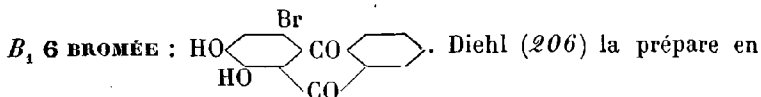
Une autre alizarine chlorée s'obtient en traitant, par Cl, une solution aqueuse de l'alizarine sulfonique (D. R. P. 77179).

Alizarine dichlorée $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{Cl}^2\text{O}^4$. — Elle se forme par l'action de SbCl^5 , sous pression, à $90-100^\circ\text{C}$., sur l'alizarine. Elle fond à $208-210^\circ\text{C}$. et se sublime en aiguilles orangées. Sur tissus mordancés elle donne des couleurs orangées (206). Une alizarine dichlorée s'obtient en traitant, par Cl, l'alizarine disulfonique (D. R. P. 78642).

Alizarine tétrachlorée $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{Cl}^4\text{O}^4$. — Action de SbCl^5 sur l'alizarine, en tube scellé à 100°C . Elle fond vers 260°C ., se dissout en brun dans les alcalis et ne teint pas les tissus mordancés (206).

Dérivés bromés. — *Alizarine monobromée* $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{BrO}^4$. — Perkin l'a obtenue en faisant agir, à $180-190^\circ\text{C}$., 2 p. 5 Br sur 3 p. alizarine en présence de CS^2 . Elle se sublime en aiguilles orangées solubles dans l'ac. acétique glacial et se dissout en bleu dans KOH, en violet dans AzH^3 . L'ac. nitrique l'oxyde en ac. phtalique. En teinture, elle donne,

avec les mordants d'aluminium, des rouges moins violets que ceux d'alizarine et avec les mordants de fer des violets moins bleus.



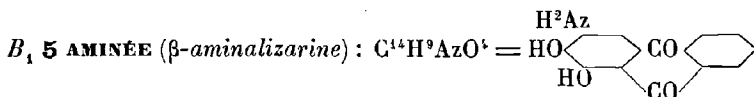
fondant, à 180°C., l'antraquinone tribromée avec KOH. Elle fond à 280°C. et a les mêmes propriétés que celle de Perkin. Comme l'antraquinone tribromée dont on part donne de la purpurine par fusion alcaline à haute température, on en déduit la place du brome.

On a également préparé une alizarine bromée, en traitant par Br une solution aqueuse d'alizarine sulfonique (D.R.P. 77179).

Alizarine dibromée C¹⁴H⁶Br²O⁴. — On chauffe l'alizarine au bain-marie, avec 2 p. Br et un peu de I. Par cristallisation dans l'ac. acétique glacial on a le dérivé dibromé fusible à 168-170° C. et se sublimant partiellement. Il se dissout en rouge foncé dans les alcalis et teint en orangé les tissus mordancés en alumine, et en brun ceux mordancés au fer (206).

Alizarine tétrabromée C¹⁴H²Br⁴O⁴. — On chauffe, à 180° C., l'alizarine avec du bromure d'iode en excès, et fait cristalliser plusieurs fois le produit de la réaction dans l'ac. acétique cristallisable. Ce dérivé ne teint pas les tissus mordancés (206).

Par une bromuration plus énergique, l'alizarine se dédouble en CO² et dérivés bromés du méthane et du benzène (206).

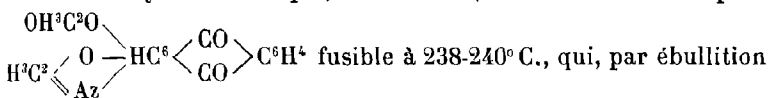


Dérivés aminés. — Marron d'alizarine [B.]. (N'est pas dans le commerce.) — On dissout la β -nitralizarine dans AzH³ étendue, on fait passer H²S, puis ajoute AzH³ concentrée (218). Il se sépare une poudre rouge qu'on fait cristalliser dans l'ac. acétique après un lavage à l'eau. Brunner & Chuard (247) chauffent, à 90-100° C., un mélange de 1 p. nitralizarine, 10 p. SO⁴H² et 5 p. érythrite, glucose, mannite ou saccharose. Il se produit une vive réaction avec dégagement de SO²; quand un essai se dissout en bleu dans KOH, on verse dans l'eau, lave jusqu'à réaction neutre et épuise à l'alcool. Par refroidissement de l'alcool on a des cristaux de β -aminalizarine.

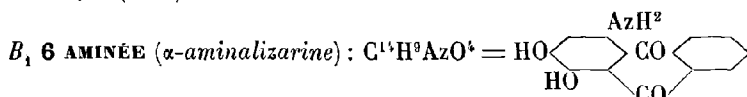
Lauth (28) chauffe, à 150° C., 1 p. nitralizarine, 4 p. de méthylaniline et 0 p. 73 HCl. Quand un essai se dissout en bleu dans un alcali, on traite par HCl faible et chaud puis par NaOH et précipite cette solution par HCl. La β-aminalizarine fond au-dessus de 300° C.; elle se sublime en aiguilles en se charbonnant, elle est peu soluble dans l'alcool, HCl; l'eau décompose le sel formé. Elle se dissout en bleu dans KOH; à l'air cette solution devient violette, puis se décolore; les solutions dans NaOH et dans AzH³ sont rouge brun.

La β-aminalizarine teint les mordants d'alumine en marron, les mordants de fer en gris (218) et les mordants de chrome en brun foncé.

Avec l'anhydride acétique, à 180° C., elle donne le corps :

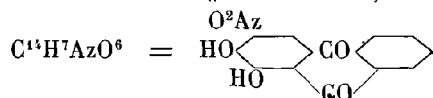


avec l'ac. acétique, se transforme en diacétyl-β-aminalizarine fusible à 268-271° C., se dissolvant en bleu dans KOH et teignant les mordants en rouge sombre (248). Le chlorure de benzoyle agit de la même façon (248).



Grenat d'alizarine [M.], alizarine cardinal [By.]. — Elle s'obtient par réduction de l'α-nitralizarine et cristallise dans l'alcool en aiguilles brun foncé à éclat métallique, se dissolvant en rouge carmin dans l'alcool et les alcalis. Ses laques d'alumine sont pourpres, celles de fer bleu d'acier. Elle teint la soie en rouge cramoisi (Perkin). Avec l'aldéhyde formique on obtient un nouveau corps qui teint les mordants d'alumine en orangé, ceux de fer et de chrome en brun, et qui régénère l'α-aminalizarine quand on le traite par les acides, à 150° C., ou par les alcalis (29). Le grenat d'alizarine ne se trouve pas dans le commerce.

B, 3,4 DIHYDROXY 5 NITRÉE (β-nitralizarine) :



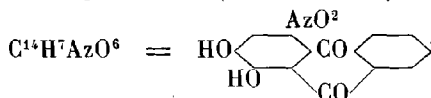
Orangé d'alizarine A [B.] [M.], Alizarine OR ou OB [By.]. — Strobel (53), en 1875, ayant remarqué qu'un tissu, teint en alizarine,

l'ébullition dans les alcalis concentrés; ces sels alcalins sont solubles dans l'eau en pourpre et présentent deux bandes d'absorption plus éloignées du rouge et moins nettes que celles de l'alizarine. Les laques de baryte et de chaux sont brunes et insolubles. La solution sulfurique est jaune d'or; très étendue, elle présente des raies enchevêtrées à la limite du vert et du bleu (63).

Son dérivé diacétylé fond à 218° C. Les réducteurs la transforment en β-aminalizarine. L'aldéhyde formique s'y combine en donnant un nouveau corps teignant les mordants en nuances se rapprochant de celles de l'alizarine (29).

La β-nitralizarine teint les mordants d'aluminium en 4° rouge orangé, les mordants de fer en 3° violet ³/₁₀ de noir et ceux de chrome en rouge brun. Elle teint la laine et la soie, sans mordant, en rouge ²/₁₀ de noir (cercles de Chevreul) (63).

Dérivés nitrés : **B₁ 6 NITRÉ** (α-nitralizarine) :

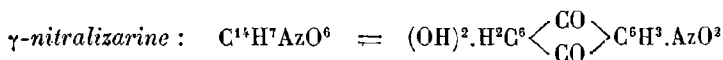


Elle a été découverte par Perkin (75; voir aussi 218) en dissolvant la diacétylalizarine dans AzO²H (*d*=1,50) refroidi à 0° C. On verse dans l'eau; le précipité recueilli est traité par l'eau bouillante pour éliminer un corps orangé, et, par saponification, on a l'α-nitralizarine qui fond à 194-196° C. (218). Il ne se forme pas trace de β-nitralizarine. On améliore les rendements en nitrant à froid, en milieu sulfurique, avec la quantité théorique de AzO²H, la mono ou la dibenzoylalizarine (D. R. P. 66811). En nitrant directement, entre 5 et 10° C., l'alizarine dissoute dans SO²H² fumant (D. R. P. 74431), ou nitrant l'éther arsénique de l'alizarine (D. R. P. 74598), les rendements sont quantitatifs.

L'α-nitralizarine se sublime en se charbonnant; elle est plus soluble dans KOH que la β-. Le sel de K finit par se déposer en aiguilles bleu violacé. La solution aqueuse a deux bandes d'absorption très voisines du rouge. Elle est moins soluble dans l'ac. acétique, l'alcool, que son isomère. Sa solution sulfurique jaune d'or a une bande d'absorption dans le bleu. La laque de baryte est bleu violet, celle de chaux violet rouge; toutes deux sont insolubles.

Par oxydation elle donne de l'ac. phtalique (120), et par SO²H² elle

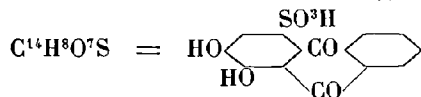
se transforme en purpurine. Par réduction elle se change en α -alizarine. L' α -nitralizarine teint les mordants d'alumine en orangé clair, les mordants de fer en pourpre, et la soie en jaune d'or.



Elle se produit en dissolvant 10 p. d'alizarine dans 50 p. SO^4H^2 ($d=1,848$) et refroidissant entre 0 et 10° C.; on verse alors lentement un mélange bien refroidi de 8 p. SO^4H^2 et 5 p. AzO^3H ($d=1,38$). On laisse quelques heures à la même température, puis verse dans beaucoup d'eau; le précipité rouge orangé est recueilli et lavé à l'eau (E. P. 4138, 29 nov. 1875; E. P. 1259, 22 mars 1876).

D'après Caro, cette nitralizarine serait absolument différente des deux autres α et β . Le groupe AzO^2 ne serait pas dans le même noyau que les OH.

Dérivés sulfoniques : B_1 6 SULFONIQUE (ac. β) :



Quand on chauffe, à 130-140° C., l'alizarine avec SO^4H^2 fumant, il se forme deux ac. sulfoniques isomériques; l'un α est soluble dans l'alcool, l'autre β y est peu soluble. L'ac. β - purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, est en petits cristaux jaunes peu solubles dans l'eau ou dans l'alcool; solubles en pourpre dans AzH^3 . La laque barytique est bleue. Fondu avec KOH, il donne de la purpurine (86, 217).

B_2 3 sulfonique (ac. α -?). — Il se forme dans la fusion alcaline de l'anthraquinone α -disulfonique (D. R. P. 74212; 87), et est peut-être identique à l'ac. α obtenu par sulfonation directe de l'alizarine. C'était un produit secondaire de la fabrication de l'alizarine quand on fondait sans KO^3Cl .

Rouge d'alizarine S. [B.], alizarine WS. [M.], alizarine en poudre W. [By.], carmin d'alizarine. — Le produit commercial est un mélange que l'on obtient en chauffant, à 120-130° C., 1 p. d'alizarine avec 3 p. SO^4H^2 à 20 % SO^3 . Quand une tâte se dissout entièrement dans l'eau, on laisse refroidir, verse dans l'eau et élimine l'excès d'acide par la chaux (D. R. P. 3565; voir aussi 86, 109, 217).

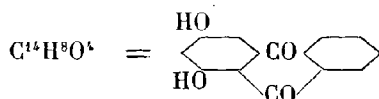
D'après Prudhomme, en traitant l'alizarine en solution sulfurique par un mélange nitrosulfurique, et chauffant, à 120-130° C., il se forme des dérivés nitrés qui se transforment ensuite en alizarine sulfonique (D. R. P. 15616).

Oxydée par AzO³H dilué, elle donne de l'ac. phtalique. Elle forme trois séries de sels; les monobasiques sont jaunes ou orangés; chauffés à sec, ils se transforment en alizarine; ceux des métaux alcalins sont solubles; ceux des métaux alcalino-terreux ou lourds sont peu ou pas solubles; les dibasiques et les tribasiques sont violets ou rouges et assez solubles; chauffés, ils ne donnent pas d'alizarine, sauf ceux de AzH³.

L'alizarine sulfonique est employée exclusivement pour la teinture de la laine; elle teint les mordants d'alumine en rouge, et ceux de chrome en brun rouge.

Ac. disulfonique. — En chauffant, à 130-170° C., le corps précédent avec 5 p. SO³H² à 20 % SO³, il se forme des éthers sulfuriques qui, par dilution et saponification, à 100° C., donnent deux acides disulfoniques (D. R. P. 56952).

ANTHRAQUINONE B₁ 3.5 DIHYDROXYLÉE (*Purpuroxanthine*):



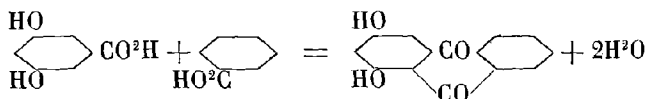
Xanthopurpurine. — Ce corps existe en petite quantité dans la garance (Schützenberger & Schiffert, 21, 49). Il se forme: 1° en réduisant la purpurinamide (aminalizarine) (168) ou la purpurine (21, 63). On fait bouillir 100 gr. purpurine commerciale dans la soude étendue et ajoute peu à peu 100 à 105 gr. chlorure stanneux dissous dans la soude. Le liquide se boursoufle, et du rouge pourpre passe au rouge jaune. On précipite par HCl et fait bouillir quelque temps le précipité avec HCl concentré pour décomposer la laque stannique qui se trouve mélangée à la xanthopurpurine libre, puis on fait cristalliser dans l'alcool absolu;

2° Dans la décomposition, en solution alcoolique, du diazoïque de la purpurinamine (118);

3° Action de la chaleur sur la xanthopurpurine carbonique (191);

4° Dans l'action de SO³H² sur un mélange d'ac. benzoïque et d'ac.

dihydroxybenzoïque symétrique, il se forme en même temps de l'anthrachrysonne (128, 253):



La xanthopurpurine se sublime en belles aiguilles rouge jaune fusibles à 262-263° C. ou 264° C. (253), se dissolvant dans l'ac. acétique. Son sel de chaux est en aiguilles rouge brun anhydres.

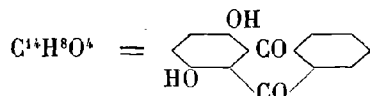
Son dérivé diméthylé (CH³I et KOH) est en aiguilles jaune clair fusibles à 178-180° C. Avec le brome en excès, à froid, elles donnent un dérivé dibromé C¹⁴H⁶Br²O³, aiguilles orangées fusibles à 227-230° C.

L'ac. nitrique (*d* = 1,48) à froid donne une dinitroxanthopurpurine, aiguilles rouge clair fusibles à 249-250° C., dont les sels de Ba et de AzH³ cristallisent sans eau. L'acide nitreux donne également un dinitro en aiguilles bleu d'acier fusibles à 249° C. (183). Son dérivé acétylé est en aiguilles jaune clair fondant à 183-184° C. (253). Une solution de potasse bouillante la transforme en purpurine (Rosenstiehl, 63); distillée avec le zinc ou réduite elle fournit de l'anthracène (4). Pour le spectre d'absorption (voir B. 49, 2250).

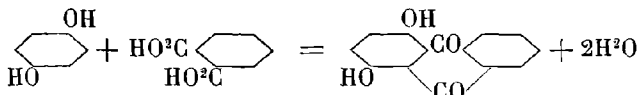
Xanthopurpurine carbonique ou **munjistine** : C¹⁴H⁶O³(OH)³. CO²H. — Signalée dans la garance par Kuhlmann (47) et étudiée par Runge (81), elle a été trouvée par Stenhouse (99) dans le *Rubia munjistis* et identifiée par Schunk et Römer (191, 197) à une substance extraite de la purpurine naturelle (Rosenstiehl, 63). Elle fond à 231° C. A 232-233° C., elle se scinde en xanthopurpurine et CO². Sa solution alcoolique est jaune; sa solution acétique a une fluorescence verte; elle se dissout également dans C⁶H⁶, CHCl³, l'éther. Sa solution sulfurique est jaune intense sans bandes d'absorption. Dans KOH, NaOH, AzH³, CO³Na² elle est soluble en rouge jaunâtre. A chaud, la potasse concentrée la transforme en purpurine. Les laques de baryte et de chaux sont cramoisies et insolubles dans l'eau. La dissolution dans l'alun est orangée, sans bandes d'absorption, le bleu est obscurci.

La munjistine teint les mordants de Al en 3° ou 4° orangé du 1^{er} cercle chromatique, ceux de fer en brun faible; ceux de cuivre en 2° orangé ¹/₁₀ de rabat du 2° cercle; ceux d'étain en jaune nankin. Ces nuances disparaissent au savon (191).

ANTHRAQUINONE *B*₁ 3.6 DIHYDROXYLÉE :

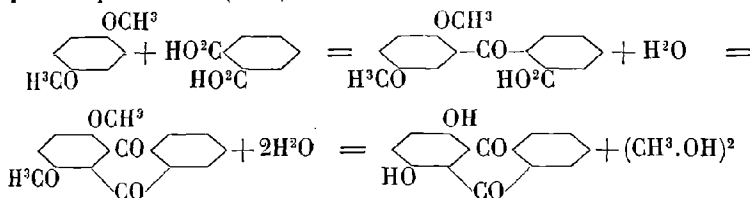


Quinizarine. — Elle se forme en chauffant, à 130-140° C., l'hydroquinone avec l'ac. phtalique et SO⁴H² (153) :

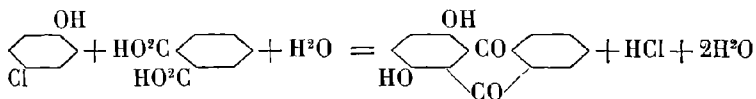


Il se forme en même temps un fluorane dihydroxylé ou phtaléine de l'hydroquinone. Le produit de la réaction, traité par l'eau bouillante, abandonne un corps cristallisé. On dissout ce corps dans l'alcool absolu, précipite par l'eau et purifie par l'alcool et l'éther.

Lagodzinski & Rugeac chauffent, 3 à 4 h., dans CS², l'hydroquinone diméthylée avec l'anhydride phtalique en présence de AlCl³. Il se forme environ 50 % de la théorie d'ac. diméthoxy-*o*-benzoylbenzoïque (p. f. 162° C.), qui, à 100° C., avec SO⁴H², se transforme, sans produits secondaires, en quinizarine diméthylée (p. f. 143° C.), puis en quinizarine (281) :



Le phénol *p*-chloré (p. f. 218° C.), chauffé, à 200° C., avec l'anhydride phtalique et SO⁴H², donne la quinizarine (157, 160) :



La quinizarine est en feuilles jaune rouge (éther) ou aiguilles rouge foncé (benzène, alcool) (p. f. 192-193° C.). Ses solutions étherée et sulfurique ont une forte fluorescence verte. Elle se sublime en aiguilles plus ou moins foncées (p. f. 194-195° C., au lieu de 192-193° C.), solubles en violet dans les alcalis.

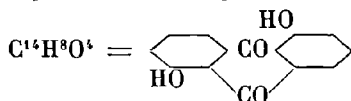
La quinizarine, chauffée à 140° C., avec SO⁴H² et MnO², se transforme en purpurine ; le ferricyanure de K en solution alcaline,

l'oxyde en ac. phtalique (244). Son dérivé éthylé fond à 150° C. (271), et le diéthylé à 176-177° C.

Avec la baryte, la quinizarine donne un précipité violet bleu; avec l'alumine, une laque rouge violacé; avec la magnésie, un violet bleu foncé; avec l'acétate de plomb, un précipité rouge mat.

La quinizarine teint difficilement les mordants d'alumine en rose bleuâtre, ceux de fer en gris ardoise, et le mélange de ces mordants en violet assez vif, mais qui n'égale pas en beauté le violet d'alizarine (153, 157). Spectre d'absorption : B. 6, 511, 256.

ANTHRAQUINONE B_1 3 HYDROXY, B_2 2 HYDROXYLÉE :



Anthrarufine. — Elle se produit 1° dans l'action de SO^4H^2 sur l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque (210); 2° en oxydant, par CrO^3 en solution acétique, le β -dihydroxyanthracène (KOH sur disulfo-anthracène) (212); 3° en fondant, avec KOH, l'*o.*-anthraquinone di-*o.*-*m.*-sulfonique (ac. γ) (220); 4° en traitant la diaminantraquinone par AzO^2H (239); 5° en traitant la couleur $C^{28}H^{18}Az^4O$ (action de SO^4H^2 sur l'*o.*-dinitroanthraquinone) par l'alcool et AzO^2H (245).

L'anthrarufine fond à 280° C. Elle est soluble plus ou moins dans l'alcool (tables régulières, devenant irisées par refroidissement), l'ac. acétique, le benzène, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme. Toutes ces solutions sont jaunes et ne montrent pas de bandes d'absorption. La solution sulfurique est cramoisie avec une fluorescence cinabre; diluée, elle a deux bandes d'absorption. La coloration de l'anthrarufine dans SO^4H^2 est très puissante; 1 p. dans 10000 p. SO^4H^2 donne une couleur rouge cerise foncé; dans 100000 p. la couleur est cramoisie intense; dans 1000000 p. la couleur cramoisie est encore sensible sous une épaisseur de 3 cent., et elle conserve ses bandes d'absorption. Des traces infinitésimales d'ac. nitrique ou nitreux font passer le cramoisi au jaune intense, en même temps que les bandes d'absorption disparaissent.

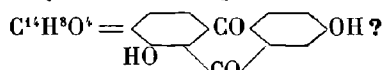
L'anthrarufine se dissout en olive dans KOH, elle est presque insoluble, même à chaud, dans AzH^3 et les carbonates alcalins. Les laques de baryte et de chaux sont cramoisies et insolubles.

A chaud, SO^4H^2 la transforme en un produit soluble. Elle donne un

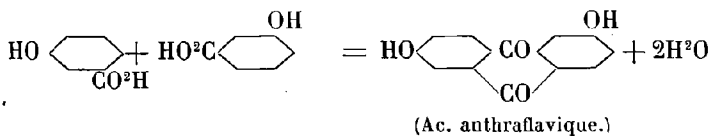
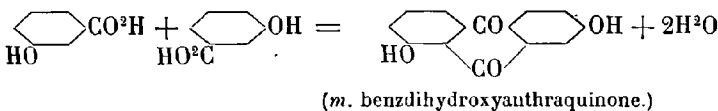
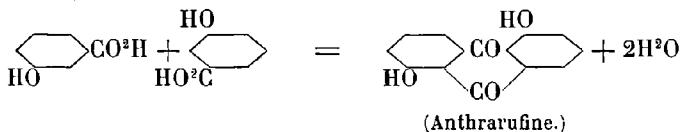
dérivé tétranitré. Son dérivé diacétylé (anhydride acétique à 200° C.) fond à 245° C. en se décomposant. (Pour son éther méthylique, v. D. R. P. 77818). Fondue avec KOH elle donne un corps sublimable en aiguilles rouges solubles dans KOH en bleu indigo et dans SO⁴H² en violet, et qui est probablement une trihydroxyanthraquinone; par une fusion prolongée, on obtient de l'ac. salicylique et de l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque (B. 12, 1293).

L'anthrufine ne teint pas les tissus mordancés (210).

ANTHRAQUINONE B₁ 3 HYDROXY, B₂ 4 HYDROXYLÉE :



m.-benzdihydroxyanthraquinone. — L'anthraflavone (SO⁴H² sur l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque) de Barth & Senhöfer (116) est en réalité un mélange des trois isomères qui peuvent se former dans cette réaction : l'ac. anthraflavique, la *m.*-benzdihydroxyanthraquinone, l'anthrufine (Rosenstiehl, 4, 7, 25, 63; Schunk & Römer, 200, 209, 210).

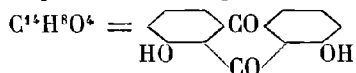


Dans un ballon à long col, on met 40 gr. ac. *m.*-hydroxybenzoïque, 180 gr. SO⁴H² et 20 gr. H²O et chauffe 4 h., à 190° C. On précipite par l'eau, épuise le précipité par l'eau chaude, puis plusieurs fois par l'eau de baryte. La solution barytique, additionnée de HCl, donne un précipité jaune vert qu'on lave et dissout dans l'alcool. La solution alcoolique, traitée, à chaud, par l'acétate de plomb et filtrée, abandonne, par refroidissement, une masse jaune cristallisée renfermant de 45 à 50 % de *m.*-benzdihydroxyanthraquinone et le reste d'ac. anthraflavique. On traite par le benzène qui ne dissout que ce

dernier quoique difficilement (209). La partie de l'antraflavone brute qui ne se dissout pas dans l'eau de baryte est sublimée à 120-130° C. Le sublimé jaune orangé, après plusieurs cristallisations dans l'ac. acétique, donne l'anthrurufine pure (210). 100 p. d'ac. *m.*-hydroxybenzoïque fournissent ainsi 30 p. ac. anthraflavique, 2 p. anthrarufine, 4 à 5 p. *m.*-benzdihydroxyanthraquinone.

Cette dernière fond à 291-293° C. et se sublime presque sans décomposition. Elle est soluble en jaune dans l'alcool, l'ac. acétique, le benzène, l'éther, le chloroforme, sans bandes d'absorption, seul le bleu est obscurci (256). Les alcalis la dissolvent en jaune foncé et SO^3H^2 en brun. Ses sels de Ca et de Ba sont rouges et insolubles. La potasse fondante la transforme en isopurpurine. Son diacétate fond à 199° C. (209). Elle ne teint pas les tissus mordancés.

ANTHRAQUINONE B_1 3 HYDROXY, B_2 5 HYDROXYLÉE :



Chrysazine. — L'action de l'ac. nitrique sur l'aloès donne un corps nitré appelé ac. *chrysamique*, que Graebe & Liebermann (106) ont démontré être une tétranitrodihydroxyanthraquinone. En réduisant ce produit, Schunk avait obtenu l'*hydrochrysamide* que l'on représentait par $\text{C}^{14}\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2(\text{AzO}^2)\text{O}^4$. Mais Liebermann & Giesel (117) en reprenant l'étude de ce corps l'ont caractérisé comme un dérivé tétraminé $\text{C}^{14}\text{H}^4(\text{AzH}^2)^4$. Traité, à 0° C., en solution sulfurique par l'ac. nitreux, il engendre un octo-azoïque qui, séparé de SO^3H^2 par l'alcool absolu, et chauffé alors avec de l'alcool à l'ébullition, se transforme en chrysazine. Le rendement atteint 50 % de la théorie. La chrysazine se forme dans la fusion, avec KOH, de l'antraquinone γ -disulfonique; si on prolonge la fusion, il se forme de l'hydroxychrysanine, puis de l'ac. salicylique et de l'ac. benzoïque (220).

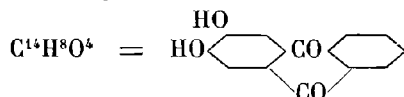
La chrysazine cristallise dans l'alcool ou l'ac. acétique en aiguilles fusibles à 191° C., et se sublime en longues aiguilles dorées. Elle est soluble dans CHCl^3 , l'éther, les carbonates alcalins (très lentement), les alcalis; sa solution sulfurique est rouge. Avec la chaux et la baryte elle donne des précipités rouges. Son dérivé diacétylé (anhydride acétique à 170° C.) fond à 226-230° C. La potasse fondante la transforme en hydroxychrysazine $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^6$ qui teint en rouge les tissus mordancés; la chrysazine ne les teint pas. AzO^3H fumant

fournit un dérivé tétranitré qui est identique à l'ac. chrysamique; l'ac. nitrique faible ne la transforme pas en ac. phtalique.

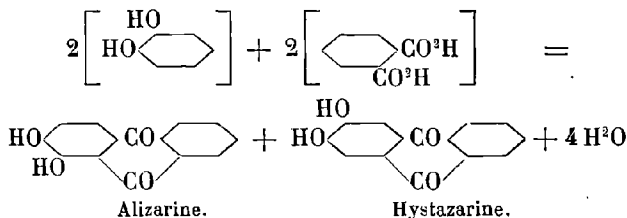
Dérivé tétranitré (tétranitrochryszazine, ac. chrysamique). Il se prépare en faisant bouillir, 10 h., 2 p. d'aloès en petits morceaux, et 6 p. AzO³H (*d*=1,36). Par un traitement assez long on retire 2 à 3 % du poids de l'aloès en ac. chrysamique (103). Il s'obtient aussi en nitrant la chryszazine (117).

L'ac. chrysamique est en cristaux jaunes solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, l'ac. nitrique, moins dans l'eau froide. Il fond en se décomposant. Il teint la soie en rose violacé, la laine en brun marron, et en violet le coton mordancé à l'alumine. Il ne monte pas sur les mordants de fer.

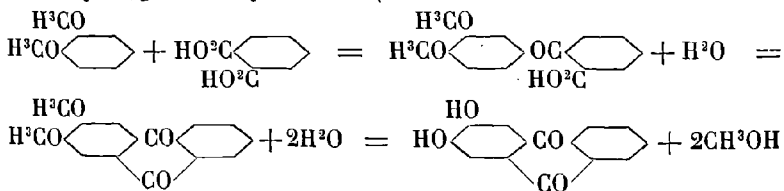
ANTHRAQUINONE B₁ 4.5 DIHYDROXYLÉE :



Hystazarine. — On chauffe, 4-5 h., à 140-145° C., 5 p. pyrocatechine, 6 p. 8 anhydride phtalique, 75 p. SO⁴H². Le produit de la réaction, versé dans l'eau, est recueilli et dissous dans KOH, on filtre et précipite par HCl. Le précipité desséché est traité par l'alcool puis par le benzène qui enlève l'alizarine formée dans la réaction.

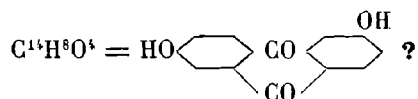


Lagodzinski & Rugeac chauffent, 3 à 4 h., dans CS², l'anhydride phtalique, le vétratrol et AlCl³. L'ac. diméthoxy-*o*.-benzoylbenzoïque (p. f. 233° C.) formé se condense, à 100° C., avec SO⁴H², en hystazarine diméthylée, puis en hystazarine (281).



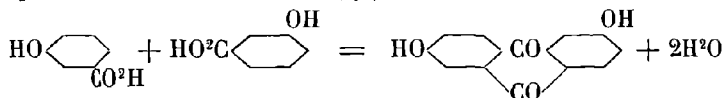
L'hystazarine cristallise dans l'ac. acétique glacial en fines aiguilles fusibles, en se colorant, au-dessus de 260° C. Elles se dissolvent en bleu dans les alcalis, en violet dans AzH^3 , et en rouge sang dans SO^4H^2 . Le sel de baryum est bleu et un peu soluble à chaud, le sel de chaux est violet et insoluble. Sa solution alcoolique réduit les sels d'argent et devient verte par Fe^2Cl^6 . Son dérivé diacétylé est en aiguilles jaunes fusibles à 203-207° C. L'hystazarine se fixe d'une façon incomplète sur les mordants, en particulier sur ceux d'alumine (274, 275).

ANTHRAQUINONE B_1 4 HYDROXY 3 HYDROXYLÉE :



Ac. anthraflavique. — Il a été découvert par Perkin & Auerbach (40, 69, 70) et étudié par Schunk & Rœmer (173, 177, 179, 200, 209, 210) qui l'ont retiré d'une alizarine brute fabriquée par Perkin, en se servant de l'insolubilité de son sel de Ba, qui cristallise avec $2H^2O$ et se décompose à l'air.

L'action modérée de KOH sur l'anthraquinone B_1 4, B_2 3 disulfonique (ac. α) donne cette dihydroxyanthraquinone mélangée à la flavopurpurine que l'on enlève par l'eau de chaux bouillante (177, 179, 209). Enfin dans l'action de SO^4H^2 sur l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque il s'en forme environ 30 % (25, 26, 63, 116).



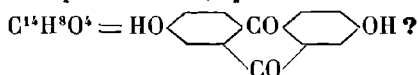
L'ac. anthraflavique fond au-dessus de 330° C., et se sublime en aiguilles jaunes; il est moins soluble dans l'ac. acétique glacial que dans l'alcool, et est presque insoluble dans le benzène, le chloroforme et l'éther. A froid, il est insoluble dans l'eau de baryte et difficilement soluble dans l'eau de chaux. A chaud, il est encore moins soluble dans celle-ci. Ses solutions alcalines sont rouge jaune et sa solution sulfurique jaune. Il est attaqué plus difficilement par KOH fondante que l'ac. isoanthraflavique et il donne la flavopurpurine (179).

Le brome, en excès, sur une solution alcoolique d'ac. anthraflavique donne un dérivé tribromé presque insoluble dans tous les sol-

vants. Avec 30-40 p. ac. nitrique bouillant, il se forme un dérivé tétranitré mêlé à un ac. trinitrohydroxybenzoïque (172). Le dérivé diacétylé cristallise facilement et fond à 227° C. (Schunk & Römer), 228-229° C. (Perkin). Le dérivé diméthylé fond à 247-248° C. et le dérivé diéthylé à 232° C. Ils résistent à l'action de la potasse alcoolique bouillante; pour les saponifier, il faut les chauffer, à 200° C., avec SO²H², à 66° B.

L'ac. anthraflavique ne teint pas les tissus mordancés.

ANTHRAQUINONE B₁ 4 HYDROXY, B₂ 4 HYDROXYLÉE :



Ac. isoanthraflavique. — Il a été retiré par Schunk & Römer (173, 177, 233) d'une alizarine fabriquée par Perkin. On traite l'alizarine à teinte jaune par l'eau de chaux, filtre et précipite par HCl. Le précipité est traité par la soude, pour le débarrasser des corps insolubles, on filtre et précipite par HCl. On reprend par l'eau de baryte froide, et la solution rouge sang donne, avec les acides, des flocons verts, puis jaunes que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. C'est l'ac. isoanthraflavique qui fond au-dessus de 330° C. et se sublime en aiguilles ou feuillets jaunes.

On l'obtient aussi en fondant, sous pression, avec une lessive alcaline, l'anthraquinone B₁ 4, B₂ 4 disulfonate de soude (ac. β), en s'arrangeant de façon à former le moins possible d'isopurpurine; la masse fondue doit se dissoudre en rouge légèrement violacé. On reprend par HCl et le précipité est épuisé à chaud, par un excès de CaO. Les laques d'isopurpurine et d'ac. anthraflavique sont insolubles, la solution rouge sang renferme l'ac. isoanthraflavique que l'on précipite par HCl et fait cristalliser dans l'alcool dilué (177).

Il cristallise avec H²O qu'il perd à 150° C., il est peu soluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme. Il se dissout facilement en rouge intense dans les solutions de BaO et CaO, d'où CO² le précipite. Ses solutions alcalines sont rouge intense ainsi que sa solution sulfurique.

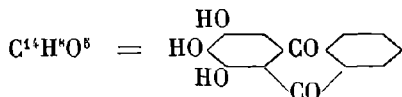
Traité en solution alcoolique par un excès de brome, il fournit un dérivé tétrabromé en aiguilles jaunes solubles dans l'ac. acétique glacial, moins dans l'alcool. Il donne un dérivé tétranitré teignant en orangé la laine et la soie, mais ne montant pas sur mordant. Son dérivé diacétylé (anhydride acétique à 160-180° C.) est en cristaux

jaunes microscopiques fusibles à 195° C. Son dérivé diéthylé, longues aiguilles jaunes, fond à 193-194° C. La potasse le transforme en iso-purpurine (179).

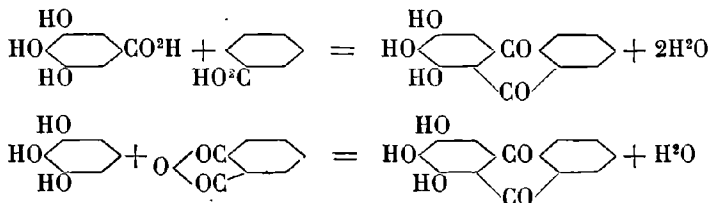
L'ac. isoanthraflavique ne teint pas les mordants.

§ 3. — ANTHRAQUINONES TRIHYDROXYLÉES

ANTHRAQUINONE B_1 3.4.5 TRIHYDROXYLÉE (*anthragallo*) :



Brun d'anthracène [B.] [M.] [By.]. — Il s'obtient en chauffant, à 70° C., 1 p. d'ac. gallique et 2 p. d'ac. benzoïque avec 20 fois son poids de SO^3H^2 , puis on monte à 125° C. et on y reste 8 h. (189). Après refroidissement, on verse dans l'eau et fait cristalliser. On peut aussi faire agir l'anhydride phtalique sur le pyrogallol en présence de SO^3H^2 :

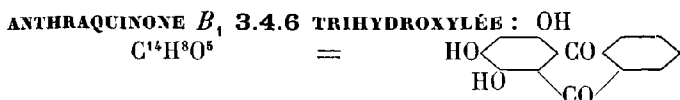


L'anthragallo est en aiguilles noires se sublimant vers 290° C. et fondant à 310° C. (257). Il est peu soluble en brun jaune dans l'eau, CS^2 et $CHCl^3$, plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'ac. acétique. Sa solution sulfurique est couleur caramel. Ses solutions alcalines vertes deviennent brunes à l'air. Son dérivé triacétylé fond à 171-175° C. Son dérivé éthylié fond à 245° C., et teint les mordants d'alumine en rouge plus bleuâtre que l'alizarine; les dérivés diéthyliques (p. f. 154° C. et 198° C.) ne les teignent pas.

L'ammoniaque à l'ébullition donne un corps $C^{14}H^8AzO^4$ (*anthragal-lolamine*) se dissolvant en bleu dans les alcalis, en rouge dans SO^3H^2 , il perd son azote par l'ac. nitreux (80). A 130° C., SO^3H^2 le transforme en ac. sulfonique (80).

A 23-30° C., SO^3H^2 , à 70 % SO^3 , le change en *bordeaux d'anthragallo* (p. R. P. 60855). Avec la poudre de zinc il donne de l'anthracène (Wolf). Le brun d'anthracène teint en brun plus ou moins

foncé la soie, le coton ou la laine mordancés au fer, au chrome, à l'alumine; il s'emploie surtout sur laine chromée (189, 251, 252).



Purpurine [B.] [By.], **alizarine n° 6** [M.]. — Elle fut signalée par Robiquet & Colin (14, 46) dans leur mémoire sur la garance. Gaultier de Claubry & Persoz (15), Runge (81), Debus (92), Wolff & Strecker (93) indiquèrent ses propriétés, Kopp parvint à l'extraire de la garance par l'alcool dilué (B. M. 31, 145, 37, 437). Schutzenberger et Schiffert (49) lui attribuèrent la formule $C^{20}H^{12}O^7$ au lieu de $C^9H^8O^3$ que lui avaient donnée Wolff & Stricker. Mais Gracbe & Liebermann ayant démontré que la purpurine distillée avec Zn donne de l'anthracène, reprirent les chiffres de CO^2 et de H^2O trouvés par Schutzenberger & Schiffert et firent voir qu'ils convenaient à la nouvelle formule $C^{14}H^8O^5$ qu'ils donnèrent à la purpurine en faisant ainsi une hydroxyalizarine. La belle synthèse que réalisa de Lalande (3) en transformant, par oxydation, l'alizarine en purpurine, confirma cette formule. L'oxydation de la quinizarine ayant également donné à Baeyer & Caro (160) de la purpurine, la constitution de celle-ci se trouva définitivement établie. La purpurine se produit encore : 1° dans l'oxydation de la xanthopurpurine (51); 2° dans la préparation de la β -nitralizarine (Caro); 3° par fusion, à 215-220° C. avec KOH, d'une tribromanthraquinone fusible à 186° C. (206).

Rosenstiehl a montré que dans la racine de garance, c'est la pseudo-purpurine (purpurine carbonique) qui en perdant CO^2 donne naissance à la purpurine (63).

D'après de Lalande (3 et B.F. 104 146), on dissout 1 p. d'alizarine sèche et pulvérisée dans 8 à 10 p. SO^4H^2 à 66°B et on ajoute 1/2 à 1 p. AsO^4H^3 ou MnO^2 . On chauffe lentement jusqu'à 150° C., et quand une tâte se dissout en rouge dans un excès d'alcali ou dans 20 à 30 p. d'eau, on lave le précipité à l'eau, puis on le fait bouillir avec de l'alun, on filtre, précipite par un acide, filtre, redissout dans l'alun, filtre, reprécipite et fait cristalliser dans l'alcool.

La purpurine cristallise, dans l'alcool étendu, en longues aiguilles brillantes renfermant H^2O , allant de l'orangé rouge à l'orangé jaune. Si l'alcool est concentré, les aiguilles sont petites, rouge foncé et anhydres. A 150° C., elles commencent à se sublimer (Schutzenberger

avait indiqué 250° C.) en cristaux fusibles à 253° C (193). Ce point s'abaisse par de nouvelles sublimations, mais si on fait cristalliser dans l'alcool les cristaux plusieurs fois sublimés, on trouve toujours 253° C. La solution aqueuse bouillante jaune rouge laisse déposer par refroidissement des aiguilles orangées; elle n'a pas de bandes d'absorption. La solution étherée jaune foncé est fluorescente, elle a deux bandes d'absorption, l'une en *F*, l'autre près de *E*. Dans C³H⁴O² glacial, CS², C⁶H⁶, la purpurine se dissout, à chaud, en jaune plus ou moins foncé et cristallise par refroidissement. Ces solutions ont les mêmes bandes d'absorption que la solution étherée. La solution sulfurique rose, outre ces deux bandes, en a une troisième dans le jaune. Les solutions dans KOH, NaOH, CO³Na², AzH³ sont rouge pourpre et ont deux bandes d'absorption dans le vert.

Les laques de baryte et de chaux sont insolubles. La laque de cuivre est jaune et la laque de plomb violacée (elles se forment en solution alcoolique). Avec une solution d'alun, étendue et bouillante, on a une dissolution jaune rouge très fluorescente, qui par refroidissement laisse déposer la purpurine libre et la laque aluminique rose. Si on additionne d'alun une solution de purpurine dans un excès de CO³Na², on a une laque rose, insoluble dans l'eau et dans CO³Na², mais soluble, à l'ébullition, dans un excès d'alun (193).

Sous l'influence de l'oxygène de l'air ou de (CAz)¹²Fe²K⁶ (B. M. 46, 124), la purpurine, en solution alcaline, se détruit avec formation d'ac. phtalique (244), ce qui permet de déceler la présence dans la purpurine de faibles quantités d'alizarine (1/2000), car dans le liquide décoloré on peut observer le spectre de l'alizarine qui n'est pas attaquée (191).

La purpurine en solution sulfurique, traitée par l'ac. nitreux, se réduit en anthraquinone (Nênhaus, B. 8, 774).

La purpurine ne se combine pas au bisulfite (235). Son dérivé *triacétylé* (anhydride acétique à 180° C.) fond à 193° C. (Liebermann & Giesel (117) ou 198-200° C. (Schunk & Römer) et est saponifié à froid par la potasse. Le brome, à 150-200°C., dans CS², donne un dérivé monobromé, aiguilles rouges fusibles à 276° C., se sublimant sans résidu.

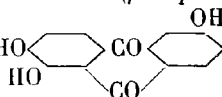
Chauffée, quelques heures, à 300° C., en tube scellé, la purpurine se décompose complètement en produits mal définis parmi lesquels se trouve la quinizarine (193). L'ammoniaque, à 150° C., la transforme en purpurinamine C¹⁴H⁹AzO⁴ (118). A 100-150° C., SO³H² à 20 %. SO³, la transforme en ac. sulfonique (D. R. P. 3565), mais avec

l'acide à 70 % SO³ on a le *bordeaux de purpurine* (D. R. P. 60855).

La purpurine teint les tissus mordancés avec Al, en 4° violet-rouge, ceux mordancés au fer en 2° violet-bleu 1/10 de rabat, et en brun rouge foncé les mordants de chrome. Ne se formant pas dans la préparation de l'alizarine, elle n'est pas employée, ses qualités ne suffisant pas à lui donner un intérêt technique.

Pour la purpurine carbonique, v. Perkin et F. Cope (*Soc.* 65, 842).

ANTHRAQUINONE B₁ 3.4 DIHYDROXY, B₂ 3 HYDROXYLÉE (*flavopurpurine, ac. hydroxyanthraflavique*) : C¹⁴H⁸O⁵ =



Alizarine GI [B.], **alizarine SDG** [M.], **alizarine X** [By.]. — Elle a été isolée, par Schunk & Römer (179), en traitant l'ac. anthraflavique, sous pression, par une dissolution de potasse concentrée. Elle se forme par fusion, avec les alcalis, de l'anthraquinone- α -disulfonique. Le produit commercial renferme environ 70 % de flavopurpurine, le reste est constitué en majeure partie par l'ac. anthraflavique. Jellinek (276) purifie la flavopurpurine en mettant 500 gr. du produit commercial en poudre dans 3 litres d'eau bouillante et ajoutant KOH jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis filtrant et amenant le liquide à 13 l. On porte à l'ébullition et verse de l'acétate de plomb, en agitant jusqu'à ce que le précipité, décomposé par CO², soit jaune brun très clair. Il faut environ 550 gr. d'acétate de plomb cristallisé. Le précipité, recueilli sur une chausse en laine, est laissé égoutter 24 h. On noue le haut de la chausse et on la met dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que la coloration de celle-ci ne soit plus que rose pâle. Le résidu de la chausse est alors exprimé, décomposé, en présence d'alcool, par SO⁴H², filtré à chaud, et la solution alcoolique est évaporée jusqu'à cristallisation. Les cristaux recueillis sont ensuite mis à cristalliser dans l'eau bouillante.

La flavopurpurine est en aiguilles jaune d'or anhydres, se sublimant, fusibles au-dessus de 330° C.; très solubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'eau bouillante, l'éther, plus solubles dans l'ac. acétique glacial d'où elles se déposent par refroidissement. La solution dans SO⁴H² *pur* est rouge violet (une trace de vapeur nitreuse donne du rouge brun). La solution potassique pourpre est plus rouge que celle de l'isopurpurine et moins rouge que celle de la purpurine; elle possède des bandes d'absorption caractéristiques et se décolore à la longue. La flavopurpurine se dissout en rouge jaune dans

CO^3Na^3 et dans AzH^3 . L'eau de baryte bouillante la dissout un peu.

Son dérivé *diacétylé* (anhydride acétique au réfrigérant à reflux) lamelles jaune d'or fusibles à 238°C ., se sublime à 125°C .; le dérivé *triacétylé*, qui se forme en même temps que le précédent, ou mieux en opérant à $180\text{-}200^\circ\text{C}$., cristallise en aiguilles jaune soufre fondant à $195\text{-}196^\circ\text{C}$., se sublimant à 150°C . Le dérivé *dibenzoylé* est en petites aiguilles jaune clair fusibles à $208\text{-}210^\circ\text{C}$. Avec Br en solution acétique bouillante, on a un dérivé tribromé en aiguilles orangées fondant à 284°C . (204). A $25\text{-}30^\circ\text{C}$., pendant 1-2 jours, SO^4H^2 à 70 % SO^3 la transforme en *bordeaux de flavopurpurine* (D. R. P. 60855). La nitration de son éther borique donne un β nitro (D. R. P. 74562); avec l'éther arsénique on a l' α nitro (D. R. P. 74598). La flavopurpurine teint les mordants d'aluminium en rouge et ceux de fer en violet.

Pseudo-purpurine, purpurine carbonique: $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{O}^2(\text{OH}^3)\text{CO}^2\text{H}$.

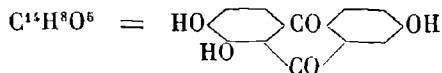
— Elle a été isolée par Schützenberger et Schiffert (49) de la purpurine du commerce. Elle constitue, avec l'alizarine, la majeure partie de la matière colorante contenue dans la garance. Graebe & Liebermann la considéraient comme une tétrahydroxyanthraquinone, mais Rosenstiehl (4, 11, 12, 51) a fait voir que c'était une purpurine carboxylée. Liebermann & Plath (202) ont confirmé ce fait.

La pseudo-purpurine cristallise dans le chloroforme en petites lamelles rouges fusibles à $218\text{-}220^\circ\text{C}$. Elle est instable, la chaleur seule, à $180\text{-}195^\circ\text{C}$., ou KOH à l'ébullition la scindent nettement en CO^2 et purpurine. Mise en suspension dans H^2O bouillante et traitée par Br, elle perd CO^2 et donne la monobromopurpurine fusible à 275°C .

Par réduction elle donne de la xanthopurpurine (4). L'anhydride acétique, à 180°C ., la transforme en purpurine triacétylée (196). Elle teint l'alumine en violet rouge (*laque de garance* du commerce); les mordants de fer en gris violacé (3^e violet bleu $\frac{3}{10}\text{-}\frac{4}{10}$ de rabat).

Dérivé sulfonique. — **Alizarine 3S** [B.]. — Action de SO^4H^2 à 20 % SO^3 , à $100\text{-}150^\circ\text{C}$. (D. R. P. 3565). L'ac. sulfonique teint la laine mordancée à l'aluminium en nuances plus jaunes que celles de l'alizarine 2 S (ac. sulfonique de l'isopurpurine).

ANTHRAQUINONE B_1 3,4 DIHYDROXY, B_2 4 HYDROXYLÉE (*Anthrapurpurine ou isopurpurine, ac. hydroxyisoanthraflavique*):



Alizarine SX et GD [B.], alizarine RX [M.], alizarine SX extra [By.]. — Perkin a retiré, en 1870, cette matière colorante de l'alizarine ordinaire où elle était mélangée à plusieurs autres hydroxyanthraquinones, et en 1873 il l'obtint pure et publia ses propriétés (*M. S.* 1879, 872).

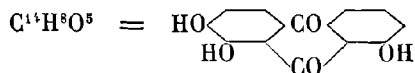
Auerbach, en 1872, l'avait isolée à l'état impur d'une alizarine à nuance jaune fabriquée par la maison Gessert frères d'Elberfeld (40). Schunk & Roemer l'ont préparée en fondant, avec KOH, l'ac. iso-anthraflavique (179). Industriellement on fond avec les alcalis l'anthraquinone β-disulfonate de sodium.

L'isopurpurine est en aiguilles orangées anhydres très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'eau bouillante qu'elles finissent par colorer en rouge, peu solubles dans l'éther. La solution sulfurique est rouge brun (des traces d'ac. nitreux donnent du rouge violet), et la solution potassique violette. L'isopurpurine fond au-dessus de 330° C. et se sublime en aiguilles orangées. Chauffée à 100° C., avec AzH³, elle donne un corps instable, teignant les mordants d'aluminium en violet rouge et les mordants de fer en bleu indigo (Perkin). A 160-180° C., il se forme l'*anthrapurpurinamine* ou *amino-alizarine* (*B.* 11, 515). A 25-30° C., pendant 1-2 jours, SO³H² à 70 % SO³ la transforme en *bordeaux d'anthrapurpurine* (*D. R. P.* 60855). AzO³H, sur son éther arsénique, donne un dérivé α-nitré (*D. R. P.* 74598). L'isopurpurine éthylée fond à 265° C. et les deux dérivés diéthylés à 162° C. et 170° C. (271).

L'isopurpurine teint les mordants d'aluminium en rouge écarlate et les mordants de fer en violet plus bleu que celui d'alizarine. Ces nuances sont un peu moins solides que celles de la flavopurpurine.

Dérivé sulfonique. — **Alizarine 2S. [B.].** — On la prépare par l'action de l'ac. sulfurique fumant faible sur l'anthrapurpurine. C'est une poudre soluble dans l'eau et qui teint la laine mordancée à l'alumine en rouge un peu plus jaune que l'*alizerine S.* Sur mordant de chrome, elle donne des bordeaux jaunâtres.

ANTHRAQUINONE B₁ 3.4 DIHYDROXY, B₂ 5 HYDROXYLÉE :



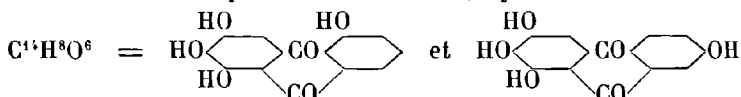
Hydroxychryszazine. — Elles'obtient par fusion, avec la potasse, de l'anthrarufine (210) de l'ac. ρ ou χ anthraquinone disulfonique (270) ou de la chryszazine (118). Quand la masse devient bleue avec

éclat métallique, on maintient quelque temps la température, on épuise à l'eau et précipite par un acide. Les flocons bruns recueillis sont dissous dans l'alcool bouillant; il reste un assez fort résidu. La poudre microcristalline qui se dépose par refroidissement se dissout en bleu violet dans les alcalis dilués, et en bleu bluet dans les alcalis concentrés. Sa laque barytique insoluble est bleue. Son dérivé triacétylé cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 192-193° C. L'hydroxychryszazine, en solution dans l'alun, n'a ni fluorescence, ni bandes d'absorption. Elle teint les mordants d'aluminium en nuances rouge vif, intermédiaires entre celle de l'alizarine et de la purpurine (Liebermann & Giesel, 117).

Trihydroxyanthraquinone. — On chauffe quelques heures, à 210° C., 1 p. tétrabromo-anthraquinone (p. f. 295-300° C.) avec 10 p. NaOH; on dissout dans l'eau, précipite par HCl et fait cristalliser dans l'alcool. Ce corps se dissout dans la soude en violet brun et ne teint pas les mordants (206).

§ 4. — ANTHRAQUINONES TÉTRAHYDROXYLÉES

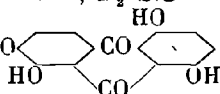
ANTHRAQUINONE B_1 3.4.5 TRIHYDROXY, B_2 2 ET 4 HYDROXYLÉE :



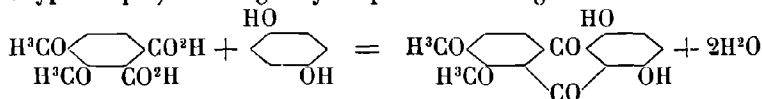
D'après Noah (128, 258), ces deux isomères, les seuls possibles, se forment dans la condensation, à 150° C., de l'ac. gallique avec l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque. On trouve en même temps beaucoup d'ac. rufigallique. L'un de ces corps, soluble dans le benzène, est en aiguilles rouges, ne fondant pas à 350° C., se dissolvant en violet dans SO^4H^2 et en vert dans les alcalis. Son dérivé tétracétylé fond à 207-209° C. en se charbonnant. Il teint en brun les tissus mordancés.

L'autre, insoluble dans le benzène, ne fond pas à 380° C.; il se dissout en brun dans SO^4H^2 . Son dérivé tétracétylé fond à 189° C.

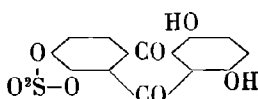
ANTHRAQUINONE B_1 3.4 DIHYDROXY, B_2 2.5 DIHYDROXYLÉ (*quinizarine*) : $C^{14}H^8O^6 =$



Bordeaux d'alizarine. — Liebermann & Wense (260) l'ont préparé en chauffant, 2 h., à 130° C., 10 gr. d'ac. hémipinique (diméthoxyphthalique) avec 6 gr. hydroquinone et 25 gr. SO^4H^2 :



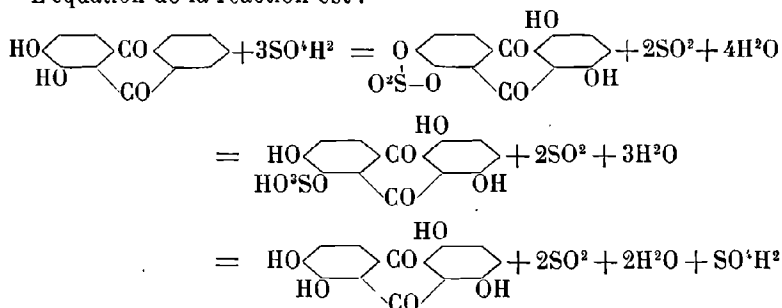
Le rendement n'atteint que 2 à 3 % de la quantité théorique. Il se forme aussi en oxydant, à chaud, l'alizarine par SO^4H^2 fumant (Graebe, 278). On mélange 100 p. d'alizarine sèche et pulvérisée avec 100 p. SO^4H^2 à 70 % SO^3 , et maintient 2 jours, à 35-40° C. Quand une tâte se dissout dans la soude en jaune orangé, on dilue avec 200 k. SO^4H^2 à 66° B. et verse sur de la glace. Le précipité recueilli et dissout dans le nitrobenzène, d'où on le précipite par l'alcool, est constitué par un éther sulfurique neutre du bordeaux :



Il est en lamelles brun rouge (p. f. 225-230° C.) se dissolvant en violet bleu dans les alcalis et en bleu pur dans SO^4H^2 . Il ne teint pas les tissus mordancés. Sa solution acétique, saturée de HCl gazeux et chauffée à 200° C., abandonne la quinalizarine insoluble dans l'ac. acétique.

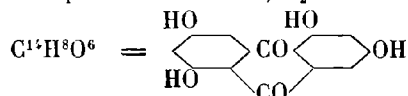
Quand on le saponifie par ébullition avec un acide ou un alcali, il se forme l'éther acide, puis le bordeaux, qui, purifié par sublimation, est en longues aiguilles rouges ne fondant pas à 280° C. (D. R. P. 60855, 62531; 88).

L'équation de la réaction est :

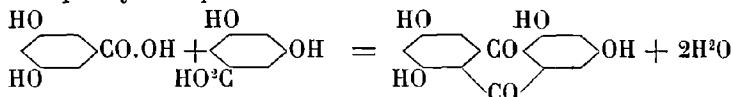


Son dérivé triacétylé fond à 201° C; son dérivé diméthylé fond à 225-230° C. et ne teint pas les mordants. Oxydé par $\text{K}^6\text{Fe}^3(\text{CAz})^{12}$ il se transforme en ac. phtalique (244); oxydé par MnO^2 il donne l'alizarine cyanine R. Son éther borique, par AzO^3H , fournit un dérivé β -nitré (D. R. P. 74562), avec l'éther arsénique on a l' α -dérivé (D. R. P. 74598).

Le bordeaux d'alizarine teint en grenat le coton mordancé à l'alumine, et en bleu noir celui mordancé au chrome.

ANTHRAQUINONE B_1 3.5 DIHYDROXY, B_2 2.4 TRIHYDROXYLÉE :

Anthrachrysonne. — Elle a été préparée par Barth & Senhöfer (108) en chauffant, 4 h., à 140° C., avec 4 p. SO^3H^2 , 1 p. ac. dihydroxybenzoïque symétrique :



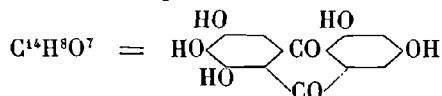
On la purifie en la faisant cristalliser plusieurs fois dans un mélange d'acétone et de xylène, puis dans l'alcool. Elle est en belles aiguilles ne fondant qu'à 360° C. et se sublimant en belles lamelles jaunes, en se décomposant (254). Elle se dissout à peine dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène; un peu plus dans l'ac. acétique; ses solutions alcalines sont rouge orangé. Elle donne des dérivés nitrés intéressants (v. p. 1424). Son dérivé tétracétylé fond à 253° C. (254).

Hydroxypurpurine : $C^{14}H^8O^6$. — Elle prend naissance quand on chauffe, à 210-240° C., l'anthraquinone tribromée (p. f. 186° C.) avec KOH caustique, par suite de l'oxydation de la purpurine formée. Elle se dissout en rouge brun dans les alcalis, fond au-dessus de 290° C. et se sublime son dérivé acétylé, fond à 240° C. Elle teint faiblement les tissus mordancés (206).

Rufopine : $C^{14}H^8O^6$. — Elle se forme par l'action de SO^3H^2 sur l'ac. opianique : $C^6H^3(CO^2H)^3(COH)(OCH^3)^2$ (97, 112). Elle cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, le benzène, l'éther, $CHCl^3$, plus solubles dans l'alcool, l'ac. acétique. Sa solution potassique est rouge violet; sa solution ammoniacale brun rouge. Sa laque de Ba (par $BaCl^2$) est violette, et celle de Ca rouge violet.

Sur tissus mordancés la rufopine teint en nuances intermédiaires entre l'alizarine et l'ac. rufigallique.

§ 5. — ANTHRAQUINONES PENTAHYDROXYLÉES

 B_1 3.4.5 TRIHYDROXY, B_2 2.4 DIHYDROXYLÉ :

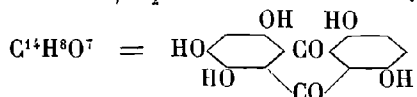
En chauffant, 10 à 15 min., parties égales d'ac. gallique et d'ac. dihydroxybenzoïque symétrique avec 10 p. SO^3H^2 , on a un mélange d'ac.

rufigallique, d'anthrachysone et d'une pentahydroxyanthraquinone. On verse dans l'eau, filtre, lave, sèche et épuise à l'alcool pour séparer quelques résines noires. Le rendement en hydroxyanthraquinones est théorique. On sépare les trois corps à l'aide de leurs dérivés acétylés; seule l'acétylpentahydroxyanthraquinone est soluble dans l'alcool.

On saponifie ce dérivé à froid par SO^4H^2 à 66°B. , verse dans l'eau et fait cristalliser le précipité dans l'alcool. Le corps ne fond pas à 360°C. , il se sublime à une plus haute température en lamelles orangées solubles à l'ébullition dans l'acétone, l'alcool, difficilement dans l'ac. acétique, presque pas dans l'eau. Ses solutions alcalines sont vertes. Son dérivé pentacétylé fond à 229°C.

Cette couleur teint les tissus mordancés en nuances semblables à celles de l'ac. rufigallique (128, 254).

B_1 , 3.4.6 TRIHYDROXY., B_2 , 2.5 DIHYDROXYLÉE :



Alizarine cyanine R. [By.]. — On dissout 10 k. bordeaux d'alizarine, sec et pulvérisé, dans 200 k. SO^4H^2 à 66°B. , on ajoute par petites portions 12 k. MnO^2 à 70 % en poudre fine. La nuance passe du violet au bleu. On verse dans l'eau, fait bouillir, filtre, lave, redissout dans NaOH étendue, filtre et précipite par un acide (D. R. P. 62018). On peut aussi oxyder la purpurine (D. R. P. 62506).

L'alizarine cyanine est une poudre rouge brun, soluble dans l'ac. acétique glacial en orangé, avec fluorescence vert mousse, d'où elle se sépare en longues aiguilles foncées à reflet vert. La solution alcoolique est bleue, légèrement violacée, et sa solution sulfurique bleu pur a une belle fluorescence rouge.

Elle teint les mordants d'alumine en brun violet, et les mordants de chrome en bleu et sert beaucoup pour la teinture de la laine.

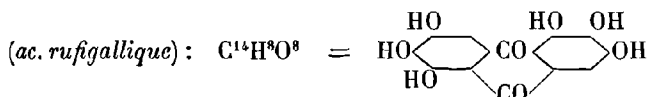
Alizarine cyanine G. [By.]. — On traite 10 p. d'alizarine par 100 p. SO^4H^2 à 70 % SO^3 , comme pour avoir un bordeaux. La réaction achevée, on étend avec 200 p. SO^4H^2 monohydraté, puis on verse sur la glace pour éviter tout échauffement. On lave le précipité aussi froid que possible, on le délaie dans 150 k. AzH^3 , et laisse 12 h. en contact en remuant de temps à autre (D. R. P. 61919).

L'alizarine cyanine G a des solutions alcalines plus bleues que celles de l'alizarine cyanine R. Elle donne en teinture des nuances

le sulfo devient insoluble et teint, sur mordants de chrome, en bleu verdâtre (B. F. 224740; D. R. P. 79768, 81244, 83055, etc.).

Les bleus d'alizarine SNG, SNW et SWN [B.] sont différentes marques de bleu d'anthracène. Sur laine chromée, ils donnent des bleus plus ou moins verdâtres résistant à l'air, à la lumière, au savon, au frottement.

ANTHRAQUINONE : B, 3.4.5 TRIHYDROXY, B₂ 2.3.4 TRIHYDROXYLÉE



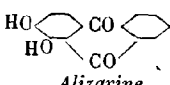
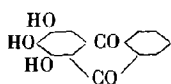
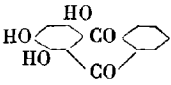
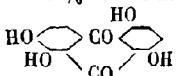
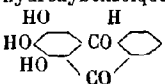
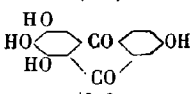
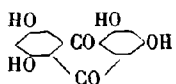
Rufigallol [B.]. — Il a été découvert par Robiquet (1), en chauffant, à 140° C., 1 p. d'ac. gallique avec 4 p. SO⁴H². Ce savant lui avait attribué la formule C⁷H⁴O². Jaffé (143) fit voir que distillé avec de la poudre de zinc, il donne de l'anthracène. Klobukowsky (198) prépara ses dérivés hexa-acétylés et hexa-éthylés, et démontra que c'était une hexa-oxyanthraquinone (voir aussi 167, 185). Pour le préparer (Löve, 83, 84), on chauffe, au bain-marie, dans un vase fermé, 1 p. d'ac. gallique desséché à 100° C. et 5 p. SO⁴H² concentré. Quand le dépôt cristallisé n'augmente plus, on laisse refroidir et verse dans 10 p. d'eau froide. Le dépôt est lavé par décantation, puis jeté sur un filtre et lavé à l'eau chaude jusqu'à neutralité, puis à l'alcool à 90° G. L., puis enfin à l'alcool éthéré. Le rendement atteint 70 %.

L'ac. rufigallique est en petits cristaux bruns renfermant 2H²O, se sublimant à haute température sans fondre. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, et très soluble dans l'acétone. Ses solutions alcalines sont bleu violet, et sa solution sulfurique est rouge. Son éther triéthylé fond à 180° C., et l'hexaéthylé à 140° C. Réduit par l'amalgame de Na, il donne de l'alizarine (181). Il teint les mordants d'alumine en rouge et ceux de fer en violet.

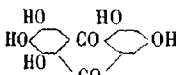
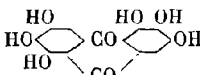
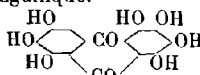
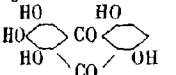
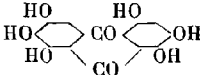
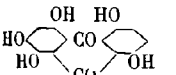
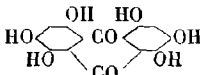
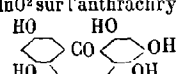
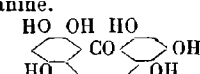
Bordeaux d'ac. rufigallique. — Klobukowsky dit que SO³ ne modifie pas l'ac. rufigallique, mais d'après la D. R. P. 62531, en soumettant l'ac. rufigallique à l'action de SO⁴H², à 70 % SO³, pendant 1-2 jours à 35-40° C., il se forme un éther sulfurique qui, saponifié en diluant la masse jusqu'à 60° B. et portant à 170-180° C., donne un bordeaux que l'on verse dans l'eau, chauffe à l'ébullition, filtre et lave à fond.

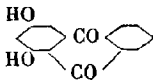
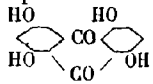
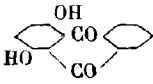
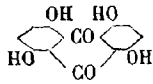
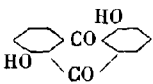
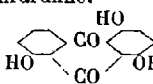
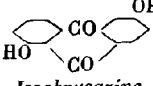
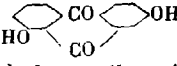
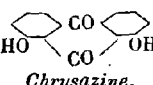
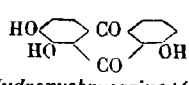
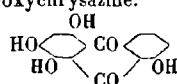
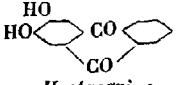
Ce bordeaux teint la laine chromée en brun bordeaux (D. R. P. 62531).

§ 7. — TABLEAU GÉNÉRAL DES

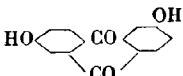
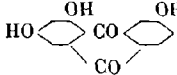
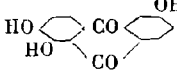
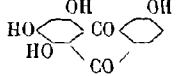
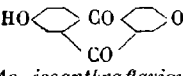
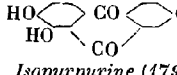
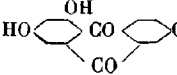
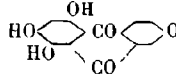
DIHYDROXY	TRIHYDROXY	TÉTRAHYDROXY
<p style="text-align: center;">  <i>Alizarine.</i> </p>	<p style="text-align: center;">  <i>Anthragallol.</i> </p> <p style="text-align: center;"> SO^+H^2 et MnO^2 sur alizarine. </p> <p style="text-align: center;">  <i>Purpurine.</i> </p>	<p style="text-align: center;"> SO^+H^2 à 70 % SO^3 sur alizarine. </p> <p style="text-align: center;">  <i>Quinalizarine ou bordeaux d'alizarine.</i> D. R. P. 60855. </p> <p style="text-align: center;"> SO^+H^2 sur ac. gallique et ac. <i>m.</i>-hydroxybenzoïque. </p> <p style="text-align: center;">  (258). </p> <p style="text-align: center;">  (258). </p> <p style="text-align: center;">  <i>Anthrachryson (254).</i> </p>

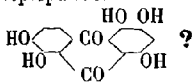
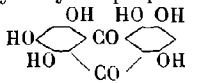
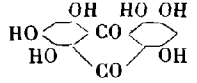
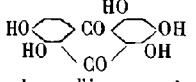
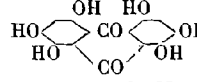
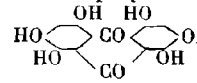
HYDROXYANTHRAQUINONES.

PENTAHYDROXY	HEXAHYDROXY	HEPTAHYDROXY
 <p>(254).</p>	 <p><i>Ac. rufigallique.</i></p>	<p>SO⁺H² à 70 % SO³ sur l'ac. rufigallique.</p>  <p>(D. R. P. 62531).</p>
<p>SO⁺H² à 70 % SO³ sur l'anthragallol.</p>  <p><i>Bordeaux d'anthragallol.</i> D. R. P. 60855.</p>	<p>SO⁺H² à 80 % SO³ sur la penta-ci-contre.</p>  <p>D. R. P. 66153.</p>	
<p>SO⁺H² à 70 % SO³ sur la purpurine (D. R. P. 60855) ou SO⁺H² et MnO² sur le bordeaux d'alizarine.</p>  <p><i>Alizarine cyanine R.</i> (D. R. P. 62018).</p>	<p>SO⁺H² à 80 % SO³ ou avec SO⁺H² et MnO² sur le bordeaux d'alizarine.</p>  <p><i>Hexacyanine.</i> D. R. P. 62506, 64418.</p>	
<p>SO⁺H² à 80 % SO³ ou SO⁺H² et MnO² sur l'anthrachrysonne.</p>  <p>P. A. F. 5420, 5928, D. R. P. 66153.</p>	<p>SO⁺H² à 80 % SO³ sur l'anthrachrysonne ou la penta-cyanine.</p>  <p><i>Bleu d'anthracène.</i> P. A. F. 5814, 5928; D. R. P. 65375, 65453, 67102.</p>	

DIHYDROXY	TRIHYDROXY	TÉTRAHYDROXY
 <p><i>Xanthopurpurine.</i></p>		<p>SO⁺H² à 70 % SO³ sur la xanthopurpurine.</p>  <p><i>Bordeaux d'anthrapurpurine.</i> D. R. P. 63693.</p>
 <p><i>Quinizarine.</i></p>		<p>Par SO⁺H² à 70 % SO³ sur la quinizarine.</p>  <p><i>Bordeaux de quinizarine.</i> D. R. P. 63963.</p>
 <p><i>Anthrarufine.</i></p>	<p>Par SO⁺H², à 70 % SO³, sur l'anthrarufine.</p>  <p><i>Bordeaux d'anthrarufine.</i> D. R. P. 67061.</p>	
 <p><i>Isochrysazine.</i></p>		
 <p><i>m.-benzhydroxyanthraquinone.</i></p>		
 <p><i>Chrysazine.</i></p>	 <p><i>Hydroxychrysazine (117).</i></p>	<p>Par SO⁺H² et MnO² sur l'hydroxychrysazine.</p>  <p><i>Bordeaux d'hydroxychrysazine.</i> D. R. P. 67063.</p>
 <p><i>Hystazarine.</i> 274, 275, 277 a.</p>		

PENTAHYDROXY	HEXAHYDROXY	HEPTAHYDROXY
	<p data-bbox="397 412 700 593">Le bleu d'anthracène [By.] (action de SO^2H^2 sur la dinitro- et le anthraquinone); le bleu d'alizarine acide 2B [M.] (action de SO^2H^2 sur l'anthrachrysonne) paraissent renfermer la même hexahydroxy-anthraquinone.</p>	

DIHYDROXY	TRIHYDROXY	TÉTRAHYDROXY
 <p data-bbox="205 711 399 739"><i>Ac. anthraflavique.</i></p>	<p data-bbox="458 434 752 480">Par SO^+H^2 et MnO^2 sur l'ac. anthraflavique.</p>  <p data-bbox="535 563 682 582">(D. R. P. 69842).</p> <p data-bbox="458 609 752 637">Par KOH sur l'ac. anthraflavique.</p>  <p data-bbox="505 711 711 739"><i>Flavopurpurine (179).</i></p>	<p data-bbox="764 591 1034 637">Par SO^+H^2 et MnO^2 sur la flavopurpurine.</p>  <p data-bbox="793 711 1017 739"><i>(Hydroxyflavopurpurine.</i></p> <p data-bbox="764 739 1040 785">(P. A. F. 5064, D. R. P. 69842, 69933).</p>
 <p data-bbox="188 1302 405 1330"><i>Ac. isoanthraflavique.</i></p>	<p data-bbox="458 997 752 1044">Par KOH sur l'ac. isoanthraflavique.</p>  <p data-bbox="517 1108 699 1136"><i>Isopurpurine (179).</i></p> <p data-bbox="458 1164 752 1210">Par SO^+H^2 et MnO^2 sur l'ac. isoanthraflavique.</p>  <p data-bbox="529 1284 682 1312">(D. R. P. 69842).</p>	<p data-bbox="764 1164 1046 1210">Par SO^+H^2 et MnO^2 sur l'isopurpurine.</p>  <p data-bbox="805 1284 1005 1312"><i>Hydroxyisopurpurine.</i></p> <p data-bbox="764 1312 1046 1358">(P. A. F. 5064, D. R. P. 69842, 69933).</p>

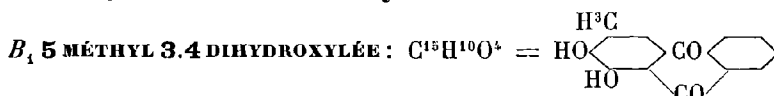
PENTAHYDROXY	HEXAHYDROXY	HEPTAHYDROXY
<p>Par SO^4H^2, à 70 % SO^3, sur la flavopurpurine.</p>  <p><i>Bordeaux de flavopurpurine.</i> D. R. P. 60855).</p>	<p>Par SO^4H^2, à 70 % SO^3, sur l'hydroxyflavopurpurine.</p>  <p><i>Bleu d'anthracène.</i> D. R. P. 67061.</p> <p>Par SO^4H^2, à 80 % SO^3, ou SO^4H^2 et MnO^2 sur le bordeaux de flavopurpurine.</p>  <p><i>Bleu d'anthracène.</i> D. R. P. 62504, 64418.</p>	
<p>SO^4H^2, à 70 % SO^3, sur l'isopurpurine.</p>  <p><i>Bordeaux d'isopurpurine.</i> D. R. P. 60855.</p>	<p>Par SO^4H^2, à 70 % SO^3, sur l'hydroxyisopurpurine.</p>  <p>D. R. P. 69933.</p>	
	<p>Par SO^4H^2, à 80 % SO^3, ou SO^4H^2 et MnO^2 sur le bordeaux d'isopurpurine.</p>  <p>D. R. P. 62504, 64418.</p>	

II. — Méthylantracène.

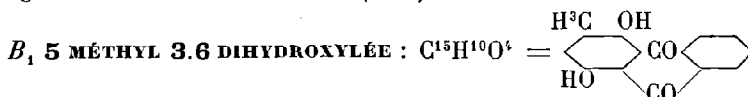
§ 1^{er}. — MÉTHYLANTHRAQUINONES HYDROXYLÉES

On connaît les deux dérivés correspondant aux deux hydroxyanthraquinones. L'un a été préparé par l'action de l'*o*.-crésol sur l'anhydride phtalique, à 160° C., en présence de SO⁴H² (Fraude, 216); l'autre en condensant le *p*.-crésol, avec l'anhydride phtalique, à 160-200° C., en présence de SO⁴H² concentré (Baeyer & Drewsen, 125).

§ 2. — MÉTHYLANTHRAQUINONES DIHYDROXYLÉES



Méthylalizarine. — Elle s'obtient par fusion alcaline de la *m*.-*p*.-méthyl-*m*.-*p*.-hydroxyanthraquinone ou de la *m*.-*p*.-méthyl-*m*.-*p*.-bromanthraquinone. Elle fond à 250-252° C., se sublime en aiguilles rouges et ressemble à l'alizarine (216).



Méthylquinizarine. — On chauffe, 2-3 h., à 130-150° C., molécules égales d'anhydride phtalique et de toluhydroquinone, avec 8-10 fois le poids de celle-ci en SO⁴H². La masse, versée dans l'eau, donne un précipité que l'on épuise d'abord à l'eau bouillante, puis au benzène bouillant. Ce dernier évaporé abandonne un corps cristallin à reflets rouges. Le meilleur rendement n'atteint que 25 % du poids de la toluhydroquinone. On redissout dans CO³Na²; par refroidissement, il se dépose une masse gélatineuse qu'on lave à l'eau puis aux acides. Par plusieurs cristallisations dans l'alcool, on a la méthylquinizarine en longues aiguilles fines d'une couleur rouge fondant à 166° C. Chauffée avec précaution elle se sublime en longues aiguilles rouges. Elle est plus soluble que la quinizarine dans l'alcool, l'éther, le benzène, et ses solutions ont une fluorescence intense plus jaune. Son dérivé acétylé est en aiguilles jaunes fusibles à 183° C. Par distillation avec Zn, la méthylquinizarine fournit de l'antracène et du méthylantracène (198-200° C.) (205).

Ac. chrysophanique : C¹⁵H¹⁰O⁴ = C¹⁴H⁸O²(OH)²CH³. — Il s'extrait de

la racine de rhubarbe où il se trouve avec l'émodine. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune d'or fusibles à 162° C. Avec la poudre de zinc il donne du méthylantracène. Son dérivé diacétylé fond à 202-204° C. L'ac. nitrique fumant le transforme en dérivé tétranitré (117, 124, 212, 267, 268).

§ 3. — MÉTHYLANTHRAQUINONE TRIHYDROXYLÉE

Emodine : C¹⁶H¹⁰O⁵ = C¹⁴H⁶O³(OH)³CH². — Elle accompagne l'ac. chrysophanique dans la rhubarbe d'où elle a été retirée par Warren de la Rue & Müller, en aiguilles soyeuses orangées fusibles à 245-250° C. et se dissolvant en cerise dans AzH³. Avec la poudre de zinc on obtient du méthylantracène. Un de ses dérivés acétylés (anhydride acétique à 150-160° C.) est en aiguilles jaunes fusibles à 179-180° C. ; un autre dérivé triacétylé fond à 190° C. (117, 249).

III. — Diméthylantracène.

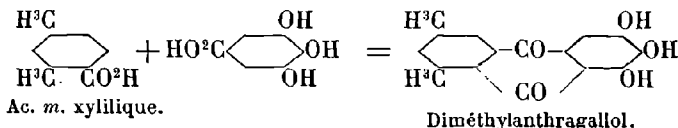
§ 1^{er}. — DIMÉTHYLANTHRAQUINONE DIHYDROXYLÉE

L'ac. hydroxytoluïque symétrique $\begin{matrix} \text{HO}^2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \end{matrix}$ se comporte avec

SO²H² comme l'ac. *m.*-hydroxybenzoïque, et donne trois corps isomériques : la *diméthylanthrurufine* fusible à 300° C. (B. 18, 250), l'ac. *diméthylanthraflavique*, infusible à 360° C. (249) et la *diméthylbenzodihydroxyanthraquinone* (249).

§ 2. — DIMÉTHYLANTHRAQUINONE TRIHYDROXYLÉE

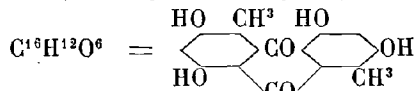
Diméthylanthragallol. — On chauffe, 20 h., à 70-120° C., 5 p. ac. *m.*-xylilique (HCl sur nitrile de la *m.*-xylidine) avec 3 p. ac. gallique et 40 p. SO²H². On verse dans l'eau, lave le précipité que l'on épuise à l'alcool, qui ne dissout pas l'ac. rufigallique. Le rendement n'atteint que 2 % du poids de l'ac. *m.*-xylilique.



Cristallisé dans l'acétone, le diméthylanthragallol est en belles aiguilles orangées. Distillé avec Zn, il donne un diméthylantracène fusible à 220-226° C. et dont la quinone fond à 112° C. (262).

§ 3. — DIMÉTHYLANTHRAQUINONE TÉTRAHYDROXYLÉE

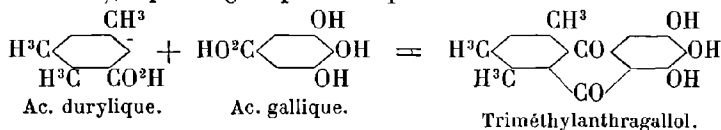
ANTHRAQUINONE : B_1 6 MÉTHYL 3.5 DIHYDROXYLÉE, B_2 5 MÉTHYL 2.4 HYDROXYLÉE. — (*Diméthylanthrachryson*) :



Elle a été préparée par Jacobsen & Wiern en chauffant, à 100° C., 1 p. d'ac. crésorsellique : $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ avec 10 p. SO^4H^2 . Le corps ne fond pas à 360° C., et il se sublime difficilement en lamelles orangées. Sa solution sulfurique est rouge fuchsine, ses solutions alcalines rouge orangé. Il ne teint pas les mordants.

IV. — Triméthylantracène.

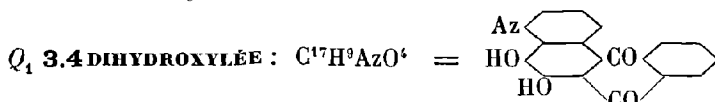
ANTHRAQUINONE : B_1 3.4.6 TRIMÉTHYL, B_2 2.3.4 TRIHYDROXYLÉE. — (*Triméthylanthragallol*). — On chauffe graduellement, à 120° C., 3 p. ac. durylique (HCl, à 160-190° C., sur le nitrile de la ψ -cumidine), 2 p. ac. gallique et 30 p. SO^4H^2 :



On verse dans l'eau et le précipité est épuisé par l'alcool qui ne dissout pas l'ac. rufigallique. Cristallisé dans l'alcool étendu, le triméthylanthragallol est en aiguilles brunes brillantes fusibles à 244° C. Distillé avec Zn il fournit deux hydrocarbures, dont l'un, fusible à 236° C., paraît être un triméthylantracène et l'autre un hydrure de ce carbure.

Le triméthylanthragallol teint les tissus mordancés en nuances plus orangées que celles fournies par l'anthragallol (261).

II° PARTIE. — COULEURS DÉRIVÉES DES ANTHRAQUINOLÉINEQUINONES

I. — *m.-p.*- anthraquinoléinequinone.§ 1^{er}. — DÉRIVÉS DIHYDROXYLÉS

Bleu d'alizarine [$B.$]. [$M.$], bleu d'alizarine R et GW [$By.$].

Le 27 juin 1877, Prud'homme annonçait à la Société industrielle de Mulhouse la découverte de deux couleurs, l'une bleue, l'autre brune, obtenues en chauffant un mélange de glycérine et de β -nitralizarine dissoute dans SO^{H}_2 . En étudiant cette réaction, Brunk (207) de la Badische Anilin & Sodafabrik constata que la matière brune était de la β -aminalarizine, il isola la matière colorante bleue à l'état cristallin, il en détermina les principales propriétés, et, en décembre 1877, le bleu d'alizarine était livré au commerce sous forme de pâte à 10 %.

Horace Kœchlin & Prud'homme (61) avaient indiqué que cette couleur pouvait se fixer à la façon de l'indigo, par réduction et oxydation, et à la façon de l'alizarine, sur mordants. Mais le premier procédé donnait des nuances fugaces, et l'insolubilité de la couleur rendait difficile l'emploi du second. Cependant Witz (*B. R.* 1878, 572), remarquant l'anomalie entre la résistance du bleu d'alizarine aux oxydants et son absence de solidité à la lumière, en conclut que le vrai procédé de fixation de cette couleur restait à trouver. C'est alors qu'à la suite des expériences de Horace Kœchlin et de Prud'homme sur la combinaison bisulfite de la céruléine, Brunk & Graebe (235) cherchèrent à solubiliser de la même façon le bleu d'alizarine et ils y parvinrent en 1881 (*D. R. P.* 17695). Graebe avait fait l'étude scientifique de la couleur (119, 214, 221) et avait démontré que c'était un dérivé quinoléique de l'alizarine. Une confirmation éclatante de cette vue fut la synthèse de la quinoléine réalisée par Skraup (*M. A.* 386) en faisant réagir la glycérine sur le nitrobenzène en présence de SO^{H}_2 .

Prud'homme opérait à 200° C.; d'après Graebe cette température est trop élevée, le bleu se forme déjà à 100° C., et pratiquement on ne dépasse pas 130° C. Les proportions à employer sont : 1 p. nitralizarine, 5 p. glycérine anhydre et 5 p. SO^{H}_2 (Koch.) (*M.S.* 1878, 1163) ou 1 p. nitralizarine, 12 p. glycérine ($d=1,262$) et 5 p. SO^{H}_2 . Auerbach (77) reprend la masse par l'eau chaude et recueille le sulfate de la base, qui est lavé jusqu'à neutralité et mis en pâte. Pour avoir le corps pur on dessèche cette pâte et on fait cristalliser dans le benzène. On obtient des aiguilles violet brun foncé à éclat métallique fondant à 270° C. et se sublimant en se décomposant. Le bleu d'alizarine est insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions ammoniacales sont bleu ciel, et ses solutions alcalines vertes, mais celles-ci deviennent bleues, s'il y a un excès de colorant. En quelques jours les liqueurs se décolorent. La solution

alcoolique ammoniacale présente un spectre d'absorption caractéristique (211). La solution sulfurique est rouge, par dilution il se précipite des fines aiguilles rouges. L'ac. sulfurique fumant, selon sa richesse en SO^3 et la température de la réaction, forme des ac. sulfoniques qui perdent SO^2 en donnant des dérivés plus hydroxylés dont les mélanges forment le **bleu indigo d'alizarine** et le **vert d'alizarine** (89, 129, 278).

L'ac. nitrique et le permanganate le transforment en ac. phtalique. Les *réducteurs* le changent en un leuco qui se réoxyde à l'air, et peut ainsi constituer une cuve de teinture; à 200°C . avec HI et Ph on n'obtient que des dérivés redonnant le bleu par l'action de l'air. Chauffé avec Zn en poudre il fournit de l'antraquinoléine $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}$ fusible à 170°C . Cette réaction est comparable à celle qui transforme l'alizarine en anthracène.

Le bleu d'alizarine a des propriétés acides et basiques, il ne s'unit qu'aux acides forts en donnant des sels rouges peu stables. Le dérivé dibenzoylé $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{AzO}^2(\text{OC}^7\text{H}^5\text{O})^2$ (4 p. chlorure de benzoyle) est en prismes rouges fusibles à 244°C . Avec AzH^3 , 4 h. à 200°C ., on remplace OH par AzH^2 ; le corps formé $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{AzO}^2(\text{AzH}^2)$ ne donne pas de sels avec les métaux, il est insoluble dans les alcalis et est retransformé en bleu d'alizarine par ébullition avec SO^4H^2 étendu. Traité par AzO^2Na en présence de SO^4H^2 , il remplace AzH^2 par OH (129).

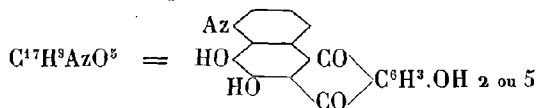
Le bleu d'alizarine s'emploie sur mordant de chrome pour la teinture du coton et de la laine. Pour l'impression, il est préférable d'utiliser le *bleu d'alizarine S*.

Dérivé bisulfite : $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^4 + 2\text{SO}^2\text{HNa}$. — **Bleu d'alizarine S [B.]**. — On laisse en contact intime, pendant 8 à 15 jours, le bleu d'alizarine en pâte avec une solution de bisulfite de sodium ($d=1.25$). On filtre pour retenir le bleu non transformé et la solution, précipitée par le sel, ou mise à cristalliser à basse température, donne le bleu d'alizarine S.

C'est une poudre microcristalline, rouge brun, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à 95°G . L. La solution aqueuse commence à se décomposer à 60°C . et l'est totalement à 100°C . Si cette décomposition s'effectue en présence d'un sel de chrome, il se forme la laque de chrome du bleu d'alizarine; c'est sur cette propriété qu'est basé son emploi en impression (235, D. R. P. 17695, 23008, 54390).

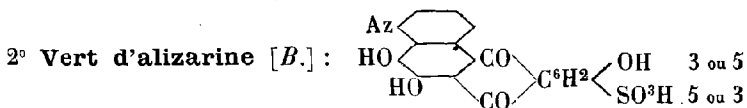
§ 2. — DÉRIVÉS TRIHYDROXYLÉS

Q_1 3.4 DIHYDROXY, B_2 2 ou 5 HYDROXYLÉE :



Bleu d'hydroxyalizarine. — Il se forme par l'action, à 160-170° C., de HCl concentré sur le *bleu vert d'alizarine* (trihydroxy-anthraquinoléine sulfonique). Il cristallise dans le nitrobenzène en lamelles cuivrées se sublimant en aiguilles bleu violet, solubles à chaud dans le benzène, le chloroforme, l'ac. acétique. Ses solutions alcalines et sulfuriques sont bleues, mais il est peu soluble dans AzH^3 , ce qui le distingue du bleu d'alizarine (89, 129, 280). Oxydé par MnO^2 en solution sulfurique, il donne des dérivés hydroxylés de l'antraquinoléinequinone quinone (B. F. 206564).

Ac. monosulfoniques : $C^{17}H^3AzO^3(OH)^3SO^3H$. — 1° **Bleu vert d'alizarine.** — On mélange, en refroidissant, 10 p. bleu d'alizarine sec finement pulvérisé avec 100 p. SO^3H^2 à 70 % SO^3 , on agite pendant 8 h., puis élève lentement la température à 50° C. pendant 5 h. Il se forme un produit secondaire instable difficile à extraire sans décomposition, mais qui par les acides ou les alcalis se transforme en bleu vert. Pour cela on dilue avec 1 ou 2 vol. de SO^3H^2 à 66° B.; la couleur passe du vert bleu au violet pur. En chauffant à 50° C., on hâte la transformation. Celle-ci est complète quand une tâte se dissout en bleu dans CO^3Na^2 et en vert dans KOH en excès. On verse dans l'eau et recueille le colorant sur un filtre. Pour le purifier, on passe par la combinaison bisulfite cristalline, que l'on décompose par HCl. Le bleu vert est en petites aiguilles brillantes solubles dans l'eau bouillante en violet noir passant au vert bleu par dilution. Il se dissout en rouge pourpre dans SO^3H^2 à 66° B., en vert bleu dans SO^3H^2 fumant, en bleu dans les carbonates alcalins, en vert dans les alcalis en excès, sans donner de précipité. A 170° C., avec HCl concentré, il perd SO^3H et on trouve le bleu d'hydroxyalizarine. Avec les mordants de Cr, Ni et Zn, il donne des bleus verts.

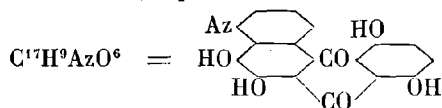


On chauffe, 6 à 8 h., à 120-130° C., 1 p. de son isomère le *bleu vert*

d'alizarine avec 40 p. SO^3H^2 concentré, puis on précipite par l'eau et purifie le produit à l'aide du dérivé bisulfite qui, décomposé par HCl , donne la couleur cristalline en fines aiguilles soyeuses d'un gris violacé. C'est un isomère du bleu vert d'alizarine. Le produit commercial renferme, outre ce corps, des quantités variables de dérivés tétrahydroxylés; on le trouve sous forme de combinaison bisulfite, soluble en brun noir dans l'eau, en violet dans NaOH et en vert dans un excès, en précipitant. Par teinture ou impression, sur coton ou laine mordancés au chrome, on a des nuances vert bleuâtre (89, 129, D. R. P. 46654, 47252). Oxydé par AzO^3H il se transforme en ac. pyridine dicarboxylique.

§ 3. — DÉRIVÉS TÉTRAHYDROXYLÉS

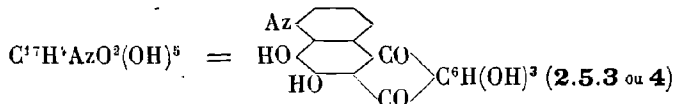
Q_1 3.4 DIHYDROXYLÉ, B_2 2.5 DIHYDROXYLÉE :



Il existe en petite quantité dans le vert d'alizarine commercial, d'où on peut l'extraire par le nitrobenzène bouillant qui l'abandonne par refroidissement en cristaux bleu foncé (129). On l'obtient aussi en sublimant le *bleu indigo d'alizarine*, mélange de dérivés tétra et pentahydroxylés (129) ou en chauffant, à 180°C ., le *vert d'alizarine* (ac. sulfonique du dérivé trihydroxylé, (280). Schmidt & Gattermann (89) l'ont préparé en traitant, par la méthode de Prud'homme, le dérivé nitré de la quinizarine ou bordeaux d'alizarine. Il est insoluble dans AzH^3 , ses solutions alcalines et sulfuriques sont bleues; cette dernière a un spectre d'absorption caractéristique.

§ 4. — DÉRIVÉS PENTAHYDROXYLÉS

Q_1 3.4 DIHYDROXYLÉ, B_2 2.5.4 ou 3 TRIHYDROXYLÉE :



Bleu indigo d'alizarine [B]. — On traite le bleu d'alizarine par 20 p. SO^3H^2 à 80 % SO^3 , comme pour transformer l'alizarine en bordeaux d'alizarine. Le produit brut, renfermant à côté du penta un peu du dérivé tétrahydroxylé ainsi qu'un ac. sulfonique de ce dérivé, constitue le bleu indigo d'alizarine. Pour en retirer le dérivé

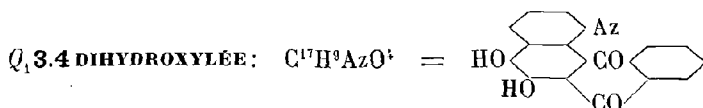
pentahydroxylé, on épuise par le nitrobenzène bouillant et filtre ; par refroidissement on a des aiguilles bleu foncé sublimables (89) ou non sublimables (129), solubles en bleu dans les alcalis et dans SO^4H^2 .

Son dérivé pentabenzoylé $\text{C}^{17}\text{H}^4\text{O}^2\text{Az}(\text{OC}^7\text{H}^5\text{O})^5$ est soluble dans le benzène d'où l'ac. acétique le précipite en flocons bruns. Oxydé par AzO^3H il se transforme presque quantitativement (43 % au lieu de 49 %) en acide pyridine dicarbonique :



(280, D. R. P. 47252).

II. — *o.-m.-* anthraquinoléinequinone.



Vert d'alizarine S en pâte [M.]. — On chauffe, 2 h., à 120°C ., 13 p. α -aminalizarine, 100 p. SO^4H^2 à 66°C ., 15 p. glycérine, 4 p. ac. picrique, on précipite par l'eau, lave le produit avec NaOH diluée et chaude, et le transforme en dérivé bisulfite soluble. On peut partir de l' α -nitralizarine et alors ne pas employer d'ac. picrique.

Le zinc en solution alcaline réduit le vert d'alizarine à l'état de leucodérivé qui se dissout en brun jaune dans les alcalis, et se réoxyde à l'air (D. R. P. 67470). Avec le bisulfite de nickel et l'acétate de magnésie, on a de beaux verts ; la laque de chrome est plus terne.

TECHNIQUE DES COULEURS D'ANTHRACÈNE

PRÉPARATION INDUSTRIELLE

D'après leur mode de préparation, on peut diviser les couleurs d'anthracène en cinq groupes :

1° Celles qui se préparent par fusion, avec la soude, des ac. sulfoniques de l'anthraquinone ; ce sont : l'**alizarine**, l'**isopurpurine** et la **flavopurpurine**, toutes trois donnent des laques d'alumine rouges, celles de la première étant plus bleuâtres que celles des deux autres ;

2° Celles qui se préparent par l'action des réactifs sur les précédentes ; ce sont : l'**orangé d'alizarine** (β -nitralizarine) et les **alizarines S, 2 S et 3 S** (dérivés sulfoniques de l'alizarine et des purpurines) ;

3° Celles qui dérivent de l'action de SO_3H^2 , très riche en SO_3 , sur l'alizarine ou les purpurines (**bordeaux d'alizarine**, d'**isopurpurine** et de **flavopurpurine**, **alizarine cyanine R et G**) ou sur d'autres hydroxyanthraquinones comme l'antrachrysonne (**bleu d'alizarine à l'acide B**, **vert d'alizarine à l'acide B**) ou encore sur les nitroanthraquinones (**bleu d'alizarine S W N** et **S N B**, **S N W**);

4° Celle qui résulte de l'action de l'ac. sulfurique sur l'ac. gallique et qui est le **brun d'antracène** ;

5° Celles qui dérivent des antraquinoléinequinones, comme le **bleu d'alizarine**, le **bleu indigo d'alizarine**, le **vert d'alizarine** et le **vert d'alizarine S en pâte**.

Les couleurs des 1^{er} et 3^e groupes sont les plus importantes, celles du 1^{er} principalement ont une consommation énorme qui se chiffre par des milliers de *tonnes*.

Nous ne parlerons pas ici des anciens procédés qui ont été employés dès le début de la préparation industrielle de l'alizarine et qui n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt historique (voir Perkin, 45, Graebe et Liebermann, 43).

I. — *Fusion des anthraquinones sulfoniques avec la soude.*

Cette préparation comprend quatre phases :

1° Purification de l'antracène brut ;

2° Transformation de l'antracène en anthraquinone par oxydation ;

3° Sulfonation de l'antraquinone ;

4° Fusion des ac. sulfo-antraquinoniques avec la soude.

1° *Purification de l'antracène brut.* — Cet hydrocarbure tel qu'il résulte de la compression des dernières portions de la distillation du goudron ne renferme pas plus de 25 à 35 % de corps pur. Il est préférable, pour obtenir un bon résultat, d'augmenter cette richesse par de nouvelles purifications, qui consistent à traiter le produit brut par des corps dissolvant les impuretés de l'antracène (naphtalène, phénol, chryssène, phénanthrène, fluoranthrène, etc.) et laissant l'antracène insoluble. Le benzène et particulièrement les huiles légères de pétrole sont employés dans ce but. En une ou plusieurs fois on élève, à 80 % d'antracène pur, la richesse du produit qui est alors employé tel quel.

Le procédé par sublimation à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée, ou par entraînement des vapeurs d'antracène à l'aide d'un gaz inerte, ne paraît pas préférable au procédé précédent.

Beaucoup d'autres méthodes ont été proposées pour extraire (D. R. P. 12933) et purifier l'antracène : par exemple, l'emploi, comme solvant des impuretés, d'un mélange de bases quinoléiques et de benzène ; la richesse d'un hydrocarbure à 33 % s'élèverait à 80 % (D. R. P. 42053) ; la cristallisation de l'antracène brut dans l'ac. oléique (D. R. P. 38417) et enfin, en dernier lieu, l'ac. sulfureux liquide qui dissoudrait les impuretés (D. R. P. 68474).

2° *Transformation de l'antracène en anthraquinone.* — Elle s'opère, par oxydation, à l'aide d'une solution sulfurique d'un bichromate alcalin. On emploie de grandes cuves en bois d'une contenance de 4 à 5 m. c., doublées en plomb, munies d'un agitateur et d'un serpent à vapeur percé de trous. Au préalable, un essai de laboratoire a fait connaître la quantité de bichromate strictement nécessaire pour oxyder seulement l'antracène.

On met dans la cuve la quantité calculée de bichromate, on ajoute environ 15 fois le poids d'eau et porte à l'ébullition. On introduit alors l'antracène finement pulvérisé et, quand le tout forme un mélange bien homogène, on verse, en 10-12 h., la quantité de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ à 54° B., correspondant au bichromate. La réaction dégage assez de chaleur pour maintenir la masse en ébullition. Quand elle est terminée, ce que l'on reconnaît à la réduction complète du bichromate, on sépare l'antraquinone par filtration, puis on l'essore, on la lave et on la sèche. On obtient ainsi une poudre jaune rouge que l'on débarrasse des carbures qu'elle renferme par un traitement, à 100° C., avec $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ à 66° B. A cette température, l'antraquinone se dissout dans l'acide sans s'altérer. L'opération s'effectue dans une chaudière émaillée ou non munie d'un agitateur et chauffée extérieurement à la vapeur. L'antraquinone est introduite peu à peu dans l'acide chauffé à 80° C. (3 p. d'ac. pour 1 p. de quinone) et l'introduction terminée, on chauffe, à 100° C., jusqu'à solubilisation complète de l'antraquinone. On verse alors sur des plateaux en plomb et laisse refroidir. La masse cristalline est ensuite traitée par 20 p. d'eau bouillante ; les ac. sulfoniques formés se dissolvent et l'antraquinone reste en suspension. Par filtration, pression et dessiccation, on a un produit cristallin, à 90 % de pureté, d'un gris clair, qu'une sublimation achève de purifier (98 %). On peut remplacer cette sublimation par un lavage avec une solution de $\text{CO}^{\cdot}\text{Na}^2$.

Le chrome que renferme le liquide d'oxydation, est régénéré par

un traitement à la chaux et calcination du mélange de sulfate de chaux et d'oxyde de chrome qui en résulte. Le chromate calcique, qui prend naissance, est transformé en chromate alcalin (Voir aussi D. R. P. 4570).

3° *Sulfonation de l'antraquinone.* — Dans l'action, à 160-170° C., de SO^2H^2 , à 40-50 % SO^3 , sur l'antraquinone il se forme l'acide monosulfonique, qui donne l'alizarine et les deux ac. disulfoniques α et β qui fournissent la flavopurpurine et l'isopurpurine.

La sulfonation s'opère dans une chaudière B, en tôle de fer (*fig.* 30), munie d'un trou d'homme D, d'un tuyau de vidange F, d'un thermomètre T et d'un solide agitateur C. La chaudière est entourée d'un bain d'huile A, chauffé par les gaz chauds du foyer G.

On introduit dans la chaudière parties égales d'antraquinone aussi pure que possible (98 %) et de SO^2H^2 , à 45-50 % SO^3 , et on monte lentement à 160° C. Après une heure de chauffe à cette température, la masse renferme environ $\frac{3}{8}$ d'acide monosulfonique, $\frac{1}{5}$ d'acides disulfoniques et $\frac{1}{8}$ d'antraquinone non attaquée. Si l'on veut séparer l'ac. monosulfonique, on arrête l'opération à ce point, car en voulant attaquer toute l'antraquinone, la proportion d'acides disulfoniques augmenterait beaucoup.

Le produit est envoyé, par l'air comprimé, dans un bac en bois doublé de plomb, muni d'un serpentín à vapeur et renfermant de l'eau. On porte à l'ébullition, l'antraquinone se précipite, on la recueille par filtration, et, après lavage et dessiccation, elle rentre dans la fabrication. Si l'on veut préparer une alizarine mélange, à teinte bleuâtre, on isole comme à l'ordinaire les acides formés. Si, au contraire, on désire obtenir l'alizarine pure, il faut isoler l'ac. monosulfonique. Pour cela, on sature le liquide chaud par NaOH et laisse refroidir. Le sel de l'ac. se dépose en paillettes nacrées que l'on recueille; en concentrant la liqueur, on a une nouvelle quantité de ce sel. Les eaux mères sont ensuite concentrées fortement (30° B.), pour faire cristalliser le sulfate de soude. L'eau mère qui reste, évaporée à sec, donne des acides sulfoniques mélangés à SO^3Na^2 . Ils serviront à la préparation de l'alizarine à nuance jaune.

Pour préparer les ac. disulfoniques α et β , on peut opérer comme ci-dessus en prolongeant l'action de SO^2H^2 , mais il est préférable de partir de l'ac. monosulfonique, qui se change intégralement en acides disulfoniques que l'on isole de l'excès de SO^2H^2 par leurs sels

de chaux, transformés ensuite en sels de soude. Généralement c'est le mélange des deux sels que l'on soumet à la fusion. Si l'on veut

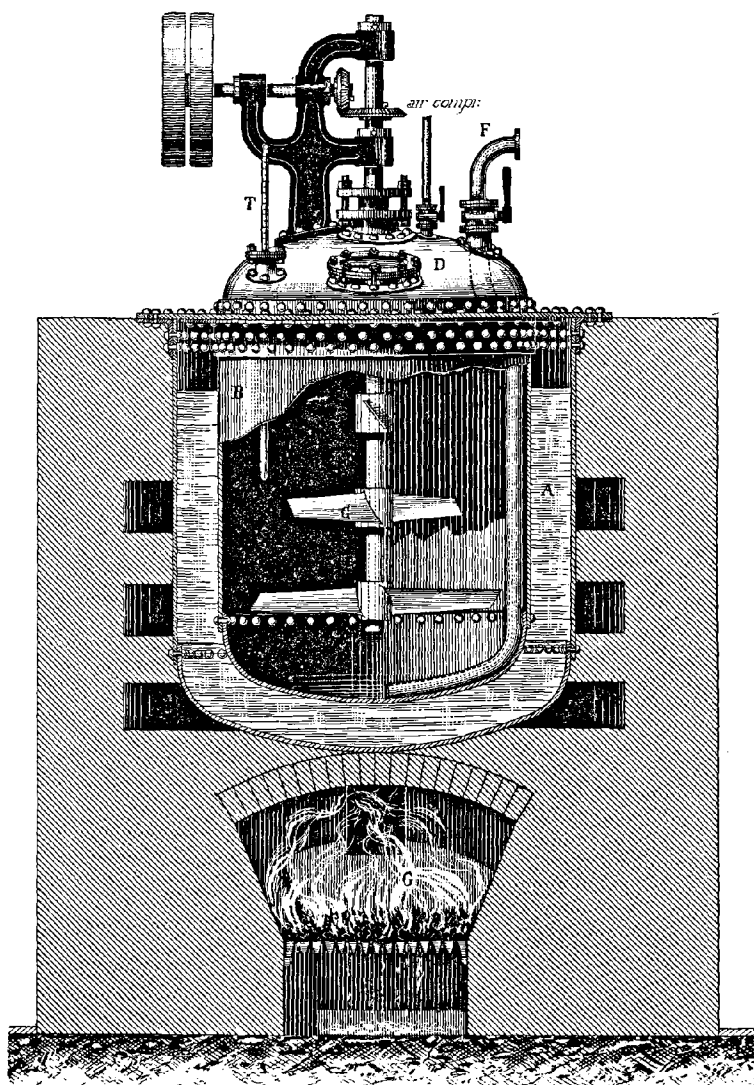


Fig. 30. — Appareil pour sulfoner l'antraquinone.

les séparer pour obtenir l'isopurpurine et la flavopurpurine à l'état de pureté, on met à profit la différence de solubilité de ces

sels dans l'eau. Le sel de soude de l'ac. α est peu soluble, il cristallise mal avec $7H^2O$; le sel de soude de l'ac. β est très soluble, il cristallise bien avec $4H^2O$.

On comprend que, selon ses besoins, l'industriel pousse plus ou moins loin la sulfonation, en faisant varier la température, la durée de chauffe, la quantité d'acide et sa richesse en SO^3 . Toutefois il ne faut pas descendre au-dessous de 45-50 % SO^3 , car il faudrait chauffer plus haut, ce qui est défavorable à un bon résultat.

4° *Fusion, avec la soude, des ac. sulfoanthraquinoniques.* — Cette fusion s'opère dans des autoclaves en fer forgé chauffés au bain d'huile (*fig.* 31). La chaudière est munie d'un solide agitateur B, en arrière se trouve un trou d'homme, et en avant une soupape de sûreté, un manomètre et une arrivée d'air comprimé. Un thermomètre T donne la température intérieure ; un tuyau mobile E, glissant dans un presse étoupe, permet de prendre des têtes ; la vidange s'opère par un tuyau D également mobile et glissant dans un presse-étoupe.

Au-dessus de l'appareil, et communiquant avec lui par un tuyau en caoutchouc, se trouve une chaudière en fonte fermée par un couvercle. C'est dans cette chaudière que se fait la dissolution de la soude.

La quantité de soude, à 70-80 %, doit être d'environ 2 à 3 fois le poids du sel de soude des sulfoanthraquinones ; on la dissout dans la quantité d'eau suffisante pour que le tout forme à chaud, une masse ni trop épaisse, ni trop fluide, et que la réaction s'opère vers 170-190° C. Des essais préliminaires indiqueront les meilleures proportions à employer. La quantité de chlorate à introduire est calculée sur le poids d'hydrogène qui prend naissance dans la réaction (p. 1311). (Sans la présence de cet oxydant, l'hydrogène retransformerait, par réduction, l'alizarine en anthraquinone.)

Quand le tout est introduit dans la chaudière, on la ferme, on met l'agitateur en mouvement et on chauffe vers 170° C. La durée de la réaction dépend de la capacité de la chaudière ; on compte en moyenne de 70 à 90 h. Après 2 jours de chauffe, on surveille la transformation en prélevant de temps à autre diverses têtes à l'aide du tube E que l'on enfonce dans la masse. Par le robinet r on recueille le produit, on le traite par un lait de chaux bouillant et on filtre. Si la liqueur filtrée précipite par un acide, c'est que l'opé-

ration n'est pas terminée ; s'il ne se forme pas de trouble sensible, la transformation en alizarine peut être considérée comme terminée.

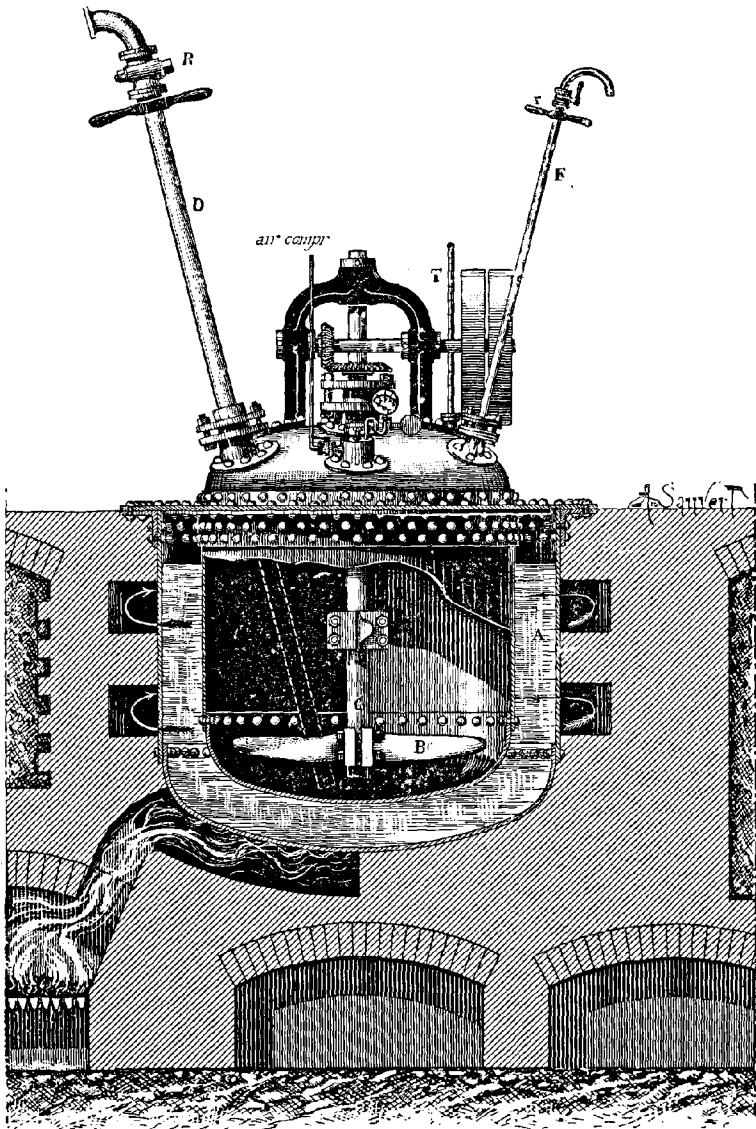


Fig. 31. — Appareil à préparer l'alizarine.

On enfonce le tuyau D après avoir arrêté l'agitateur, on le relie à

un autre tuyau communiquant avec un bac en tôle fermé et muni d'un tuyau de dégagement s'élevant au-dessus du toit de l'usine. La pression de l'appareil, et à la fin l'air comprimé, chasse la masse dans le bac qui renferme de l'eau, on porte à l'ébullition et ajoute un acide (HCl ou SO^*H^2) ; il se dégage SO^2 et l'alizarine se précipite à l'état de flocons jaunes. On envoie au filtre-pressé et lave jusqu'à ce que les eaux soient neutres. La couleur détachée du filtre-pressé est broyée avec de l'eau dans des appareils spéciaux et mise en pâte très fine d'une teneur de 20 % ou 40 % en produit sec.

Malgré les essais tentés (Voir D. R. P. 36289, 38454, 81230), on n'est pas encore parvenu à préparer une alizarine sèche qui reprenne, au contact de l'eau, les propriétés que possède l'alizarine en pâte, et que l'on attribue à un état spécial d'hydratation.

Si l'on fond le sel de la monosulfo-anthraquinone, on obtient une alizarine à nuance bleue (alizarine) ; avec le mélange des sels disulfoniques α et β , on a une alizarine à nuance jaune (mélange d'iso- et de flavopurpurine) ; ces dernières s'obtiennent séparément en fondant les sels α et β préalablement isolés.

Les produits commerciaux désignés sous le nom de flavo et d'isopurpurine ne sont pas des corps purs, ils renferment de 70 à 90 % de flavo ou d'isopurpurine selon le sel employé, le reste est formé par l'alizarine ou l'autre isomère trihydroxylé ; néanmoins, les nuances de ces produits offrent en teinture des différences sensibles.

Au début de sa préparation industrielle, l'alizarine se trouvait sous forme de pâte renfermant 10 % de produit sec, puis on fit des pâtes à 20 %, et enfin depuis quelques années, en France, à cause des droits de douane, uniformes jusqu'à une teneur de 50 % d'alizarine, la richesse des pâtes a été portée à 40 %.

II. — *Action des réactifs sur l'alizarine.* — **Orangé d'alizarine** (β -nitralizarine). — On l'obtient par l'action des vapeurs nitreuses (calcination de AzO^3Pb) sur l'alizarine. On dispose celle-ci par couches minces de 3-4 centim. d'épaisseur sur des plateaux que l'on superpose dans un vaste cylindre vertical en tôle vernie. Les vapeurs nitreuses arrivent par le bas du cylindre et sont absorbées par l'alizarine ; quand elles sortent par le haut du cylindre, l'opération est terminée. L'alizarine des plateaux supérieurs est incomplètement transformée, on la met de côté, elle occupera le bas du

cylindre dans l'opération suivante. La nitalizarine des autres plateaux est traitée, à l'ébullition, par la soude faible; on laisse refroidir et précipite par HCl. On passe au filtre-pressé, lave et met en pâte à 20 ou 40 %.

α-nitalizarine. — Elle n'est pas employée comme matière colorante; elle sert à préparer le *vert d'alizarine à l'acide* (*α-anthraquinoléinequinone*). On l'obtient en nitrant l'alizarine en présence de SO^2H^2 fumant ou de AsO^2H^2 .

Marron d'alizarine (*β-aminalizarine*); **grenat d'alizarine** (*α-aminalizarine*). — Ils proviennent de la réduction des corps précédents et ne sont pas employés industriellement.

Rouge d'alizarine S., 2S et 3S (— *ac. sulfoniques de l'alizarine, de la flavo et de l'isopurpurine*). — On fait agir, sur l'alizarine sèche, 3 h., à 100-150° C., 3 p. SO^2H^2 à 20 % SO^2 . Le produit est versé dans l'eau et l'ac. sulfonique formé est isolé comme à l'ordinaire (D. R. P. 3565).

III. — *Action de SO^2H^2 riche en SO^2 sur l'antraquinone et ses dérivés.* — Les couleurs préparées par ces procédés datent de quelques années, et déjà elles ont acquis une grande importance pour la teinture de la laine. Il est assez difficile de se reconnaître au milieu des nombreux brevets qui ont été pris sur ces colorants, et surtout de dire quels sont les procédés employés dans les usines pour les fabriquer. D'autant plus que l'on ne connaît pas exactement la composition d'un certain nombre de ces couleurs.

Le **bordeaux d'alizarine** ou l'**alizarine cyanine 3 R** s'obtient en traitant, à 35-40° C., l'alizarine par SO^2H^2 à 70 % SO^2 , l'éther sulfurique formé, appelé « corps intermédiaire », est saponifié par un acide ou un alcali (v. p. 1351). Cette couleur ne paraît pas employée en teinture, mais elle sert à préparer :

L'**alizarine cyanine R.**, par oxydation avec SO^2H^2 et MnO^2 . Il se forme un corps intermédiaire que l'on saponifie. Si, au lieu de saponifier le corps intermédiaire, on le laisse digérer à froid avec AzH^3 , on a un dérivé aminohydroxylé (?) qui constitue l'**alizarine cyanine G.** (v. p. 1353).

Une nouvelle oxydation transforme l'alizarine cyanine en une *hexacyanine* qui serait un isomère du bleu d'antraquinone.

Ce **bleu d'anthracène** est une hexahydroxyanthraquinone qui prend naissance dans l'oxydation, par SO^4H^2 , très riche en SO^3 , ou SO^4H^2 et MnO^2 , de corps comme l'*o.*-dinitranthraquinone et ses isomères, ou l'anthrachrysonne. Selon les conditions de l'expérience, il se forme des mélanges plus ou moins complexes, qui teignent les mordants de chrome en bleus plus ou moins verdâtres. Les **bleus d'alizarine SNG, SNW et SWN** de la Badische Aniline und Sodafabrik, obtenus par l'action de SO^4H^2 fumant sur les nitroanthraquinones, et le **bleu d'alizarine à l'acide 2B** de Meister, Lucius & Brüning dérivant de l'action de SO^4H^2 fumant sur l'anthrachrysonne, renferment probablement, comme principal constituant, l'hexahydroxyanthraquinone appelée *bleu d'anthracène*. Il en est peut-être de même de l'**alizarine cyanine brillante 3G** de Bayer.

Dans l'oxydation des dérivés polyhydroxylés de l'anthraquinone, il arrive que s'il y a 2OH en position para, ils se quinonisent et forment de nouveaux corps appelés anthradiquinone ; ainsi se comporte l'alizarine cyanine R dans certaines conditions. Le **noir alizarine cyanine** et le **noir bleu d'alizarine** de Bayer doivent être des diquinones de ce genre.

IV. — *Action de SO^4H^2 sur les ac. carboxyliques aromatiques.* — Cette action qui a permis de préparer un grand nombre de dérivés hydroxylés de l'anthraquinone n'est employée industriellement que pour préparer le **brun d'anthracène** (V. p. 1344).

V. — *Préparation des anthraquinoléinequinones.* — **Bleu d'alizarine.** — On n'a pas publié d'autres renseignements techniques sur sa préparation que ceux que nous avons indiqués p. 1365.

Le dérivé bisulfite constitue le **bleu d'alizarine S**.

Vert d'alizarine à l'acide B [M.]. Il dérive de l' α -nitralizarine et se prépare comme le précédent avec lequel il est isomérique (p. 1369).

APPLICATIONS

Généralités.— La coloration des fibres textiles par les couleurs dites d'alizarine exige des procédés d'un genre tout à fait spécial. En effet, ces couleurs ne teignent directement aucun textile, sauf quelques exceptions ; il faut les combiner, sur la fibre même, avec certains oxydes métalliques, capables de former avec elles des laques insolubles. En général, les couleurs d'alizarine réagissent avec tous les oxydes métalliques, mais les composés qui en résultent ne sont pas tous susceptibles d'applications tinctoriales, les uns parce qu'ils sont solubles dans l'eau, les autres parce qu'ils n'ont pas la résistance voulue aux agents atmosphériques et aux agents chimiques, ou encore parce qu'ils manquent d'éclat. Quatre oxydes de métaux *polyvalents* sont employés à peu près exclusivement, ce sont les oxydes de chrome, de fer, d'aluminium et d'étain auxquels il faut joindre la chaux qui joue un rôle dans la teinture en rouge turc et l'urane employée quelquefois. Le principe de la teinture avec les couleurs d'alizarine consiste donc à fixer, sur les fibres, un ou plusieurs de ces oxydes métalliques dans un état convenable pour qu'ils puissent, en se combinant avec la couleur, produire une belle nuance résistant à la lumière, aux agents chimiques et atmosphériques. La façon d'arriver à ce résultat varie avec la nature de la fibre, de là une étude spéciale à consacrer aux applications des couleurs dites d'alizarine à la teinture du coton, à celle de la soie et à celle de la laine.

Couleurs d'alizarine sur coton.

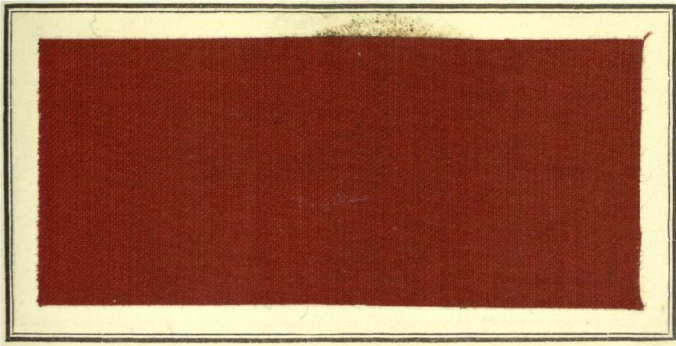
Alizarine V₁ [B.] (*alizerine*), **purpurine** [B.], **alizerine GD** [B.] (*isopurpurine*), **alizerine GI** [B.] (*flavopurpurine*). — Ces diverses couleurs sont désignées sous le nom générique d'alizarine ; les diverses marques du commerce sont des mélanges, à proportions variables, d'alizarine, d'isopurpurine et de flavopurpurine ; la purpurine n'a qu'un emploi industriel très restreint. Les procédés d'application de ces quatre couleurs sont les mêmes, le résultat ne diffère que par les nuances différentes que l'on obtient avec les divers mordants. C'est qu'en effet les mordants forment avec l'alizarine et les purpurines des laques de nuances diverses, ce qui offre un précieux avantage dans la teinture et l'impression. Nous résumons, dans un tableau, les différentes nuances obtenues avec les principaux mordants :

	ALUMINIUM	CHROME	FER	NICKEL	COBALT	ÉTAIN	URANE	CÉRIUM
Alizarine.	Rouge (1).	Puce.	1 ^{er} violet bleu 1/10 à 2/10 de rabat.	Puce faible.	Puce.	Rouge faible.	Violet gris.	Violet bleu.
Purpurine.			2 ^e violet bleu 3/10 de ra- bat, est ter- ne et grisâ- tre.	Rose pâle.	Rose pâle.	Rose pâle.	Violet faible.	Grenat.
Iso- purpurine.	4 ^e violet rouge.		Violet bleu 3/10 de ra- bat, moins vif que ce- lui d'aliza- rine.					
Flavo- purpurine.			2 ^e violet bleu 3/10 de ra- bat (cer- cles de Che- vreul).					

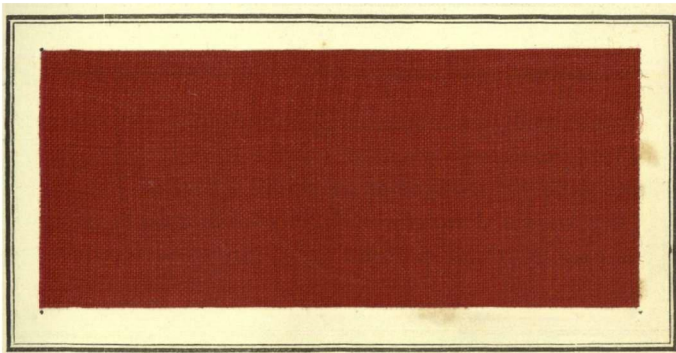
(1) D'après Rosenstiehl, cette couleur rouge plus ou moins bleuâtre serait due à la présence d'une faible quantité d'une trihydroxyanthraquinone. L'alizarine chimiquement pure teindrait en grenat (com. part.).

Industriellement, les mordants d'aluminium et de chrome sont les plus utilisés; certaines nuances comme le rouge sont formées par une laque double d'alumine et de chaux à laquelle s'ajoute parfois l'étain. Les violets d'alizarine exigent les mordants de fer. On emploie aussi les mordants d'urane qui donnent de fort jolis gris très solides.

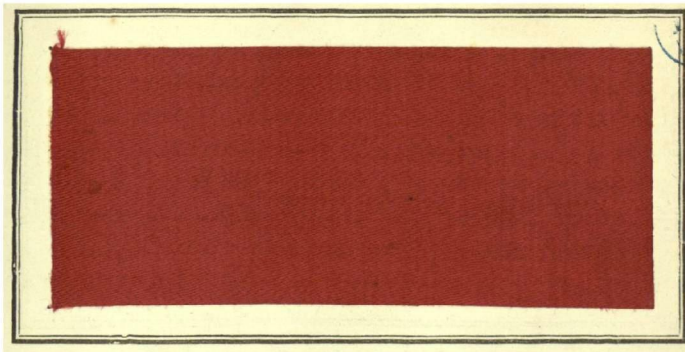
ALIZARINE SUR MORDANTS D'ALUMINE (*rouge d'alizarine, rouge turc, rouge d'Andrinople*). — La teinture en rouge d'alizarine porte encore aujourd'hui les noms de rouge turc ou rouge d'Andrinople qui désignaient autrefois le rouge obtenu avec les racines de garance. Ce rouge, importé en France par des Grecs qui vinrent à Rouen vers le milieu du xviii^e siècle, se fabriquait dans tout le Levant, particulièrement dans la Thessalie et la Thrace. Il venait de l'Inde, où il aurait été connu dès la plus haute antiquité et se serait ensuite répandu dans l'Asie Mineure, la Turquie et la Grèce. Il ne rentre pas dans notre cadre d'exposer ni l'historique, ni les modifications successives qu'a subies la teinture en rouge turc. On trouvera ces détails intéressants dans le travail de Chateau (42). Nous dirons seulement que cette teinture, qui demandait autrefois des semaines, fut perfectionnée peu à peu; on arriva à réduire à une semaine la durée des manipulations (1858, Cordier et Braun); actuellement elle est devenue courante et



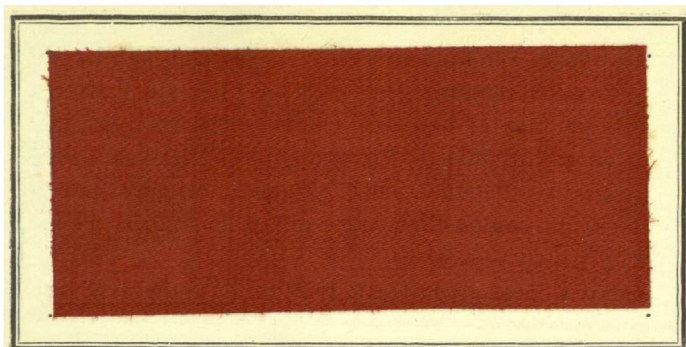
N° 191. — Alizarine sur alumine, sortant du bain de teinture.



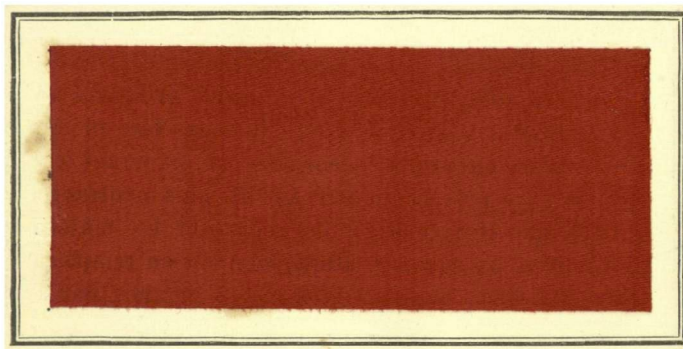
N° 192. — Alizarine sur alumine vaporisée et avivée.



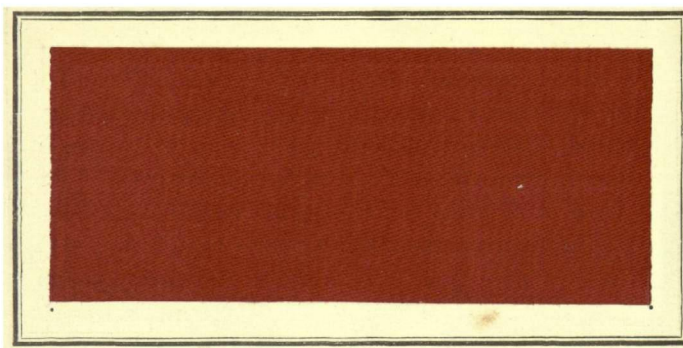
N° 193. — Purpurine sur alumine.



N° 194. — Flavopurpurine sur alumine.



N° 195. — Isopurpurine sur alumine.



N° 196. — Mélange de flavo et d'isopurpurine sur alumine.

s'effectue en une journée, en donnant d'aussi bons résultats que les vieux procédés, quoi qu'en puissent penser les esprits routiniers, amis des choses vénérables. Deux choses ont permis d'arriver à un progrès aussi remarquable : la substitution de l'alizarine artificielle à la garance et l'emploi, comme mordants gras, des ac. sulfoléique ou sulfuricinique. L'avantage de l'alizarine, produit d'une composition fixe et connue, sur la garance, mélange si complexe et si variable comme composition, n'est plus à démontrer ; l'expérience a prononcé.

L'usage des corps gras dans la teinture en rouge turc avait existé de tout temps, et on employait d'une façon courante les huiles dites tournantes (huile d'olives rance) que l'on émulsionnait de différentes façons et en particulier en les traitant par CO^2Na^2 . Dès 1830, Runge essaya, sans succès, d'employer, pour la teinture en rouge turc, l'huile d'olives traitée par SO^4H^2 (*Die Farben Chemie*, 1^{er} vol., p. 213, Berlin, 1834). D'autres essais aussi infructueux furent tentés par plusieurs autres industriels. En 1838, Cordier et Braun, imprimeurs à Déville-lès-Rouen, réussirent à faire du rouge turc en cinq jours — ce qui était alors un progrès énorme — en préparant les tissus en huile traitée avec précaution par AzO^3H , puis neutralisée. Mais ce fut en 1873, que Horace Kœchlin, reprenant les tentatives faites avant lui, obtint un succès pratique complet en remplaçant l'huile tournante par l'ac. sulfuricinique et la garance par l'alizarine. Il établit ainsi le procédé qui fut le point de départ de tous ceux que l'on emploie actuellement et qui ne diffèrent entre eux que par l'ordre des manipulations ou quelques détails sans grande importance ¹.

PROCÉDÉ A L'AC. SULFORICINIQUE. — On passe le coton, bien débouilli, dans un bain de sulforicinate alcalin (NaOH ou AzH^3), on fait sécher et vaporise, — on peut supprimer ce vaporisage, — puis on mordance dans un sel d'alumine (acétate, alun, sulfate), passe en bain de craie, lave et teint avec une eau suffisamment calcaire en commençant à froid et montant lentement au bouillon. Le coton sort du bain de teinture avec une nuance rouge brun terne ; si l'on n'a pas mis de sulforicinate dans le bain de teinture, on y passera le tissu

¹ M. H. Kœchlin était alors chimiste de la maison Gros-Roman et Mazoyeau, laquelle maison vendit le nouveau procédé à l'établissement anglais Walter Crum qui pria M. Kœchlin de ne rien publier pour le moment. Ceci explique l'absence d'un document précis sur un point historique accepté par tout le monde.

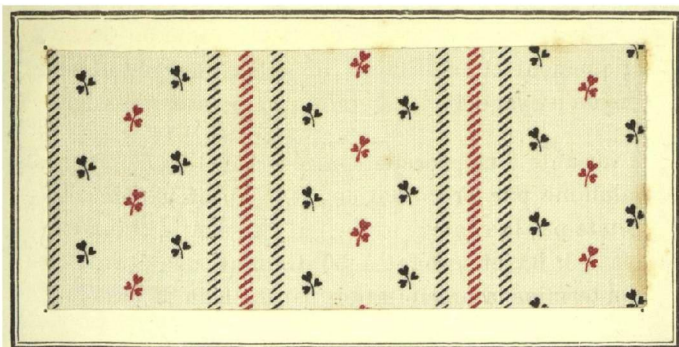
une 2^e fois avant de vaporiser. Le corps, soumis au vaporisage, prend immédiatement de l'éclat et de la vivacité. Après le vaporisage, on lave énergiquement et on termine par un savonnage, à 50-60° C., et quelquefois un avivage au sel d'étain avec ou sans pression.

Comme variante à ce procédé, on peut, au lieu d'opérer la fixation de l'alumine par précipitation, la réaliser par décomposition de son acétate par la chaleur seule, en passant le coton en acétate d'alumine à 4-5° B., et séchant à 50° C. dans une étuve fortement ventilée. On termine la précipitation par un bain de craie ou de silicate de soude à 3-4‰. On lave, teint, puis avive en passant en ac. sulfuricinique, séchant à l'étuve, vaporisant, lavant et savonnant. On a encore simplifié ce procédé en mettant l'acide sulfuricinique dans le bain de teinture, faisant sécher, vaporisant, lavant et savonnant.

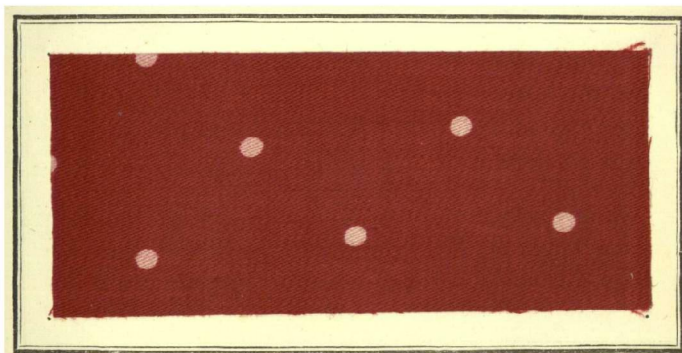
Il est très important que les mordants d'alumine que l'on emploie soient *absolument exempts* de fer; car la présence de celui-ci assombrit le rouge en le faisant passer au grenat plus ou moins foncé selon la quantité de fer.

Théorie de la teinture en rouge d'alizarine. — Le rouge turc est formé par une laque double d'alumine et de chaux, dans laquelle il entre parfois de l'étain, et qui est protégée par un enduit gras venant de l'huile employée. Chaux, alumine et huile sont indispensables pour obtenir un beau rouge. L'alumine seule ne fournit pas un rouge convenable, car, dans l'eau distillée, l'alizarine ne sature pas les sels d'alumine, mais si l'on ajoute de la chaux, la saturation a lieu, et l'affinité de la laque d'alumine pour le calcium est telle que le chlorure et le nitrate sont décomposés, les acides sont mis en liberté, le calcium se fixe sur le tissu, et il arrive un moment où l'acide libre produit l'inverse, il y a alors équilibre et la teinture s'arrête.

Pendant longtemps on ignora ce rôle important de la chaux, on ne se doutait pas qu'elle était apportée par l'eau dont on se servait pour la teinture, et on ne se rendait pas compte pourquoi, dans certains pays, on faisait des rouges magnifiques, tandis que, malgré tous les soins, on ne parvenait pas à les réussir dans d'autres. C'était uniquement une question d'eau. Pour produire un beau rouge, il faut qu'elle ne soit ni trop pauvre ni trop riche en calcaire soluble, c'est-à-dire en bicarbonate de chaux. Connaissant cette particularité,



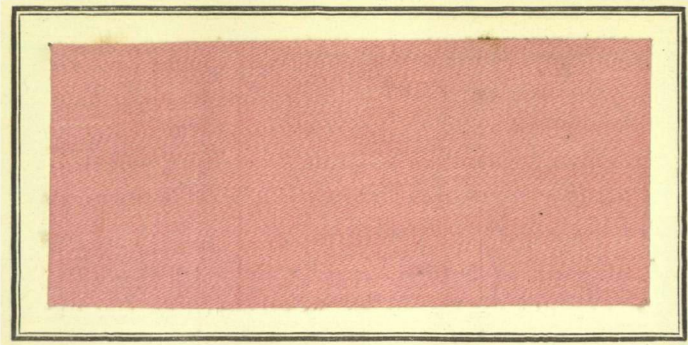
N° 197. — Rouge d'alizarine et noir d'aniline par impression.



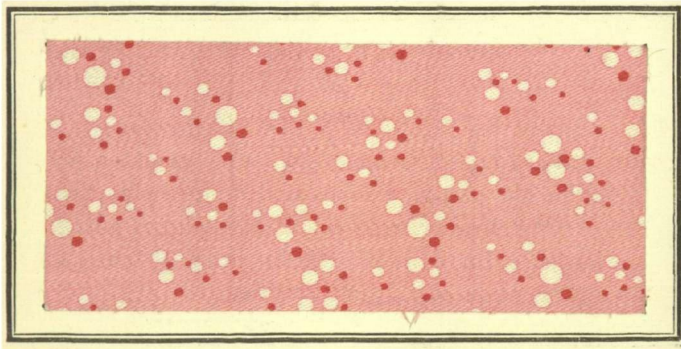
N° 198. — Enlevage blanc sur rouge d'alizarine.



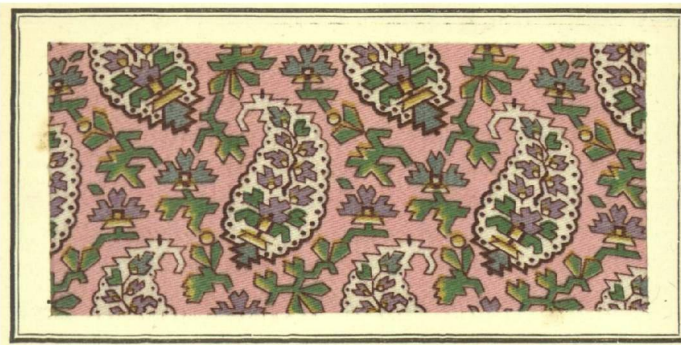
N° 199. — Enlevage multicolore sur rouge d'alizarine.



N° 200. — Rose d'alizarine uni.



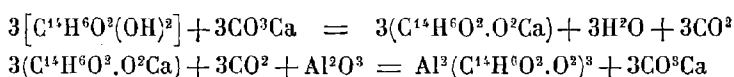
N° 201. — Réserve sur rose d'alizarine.



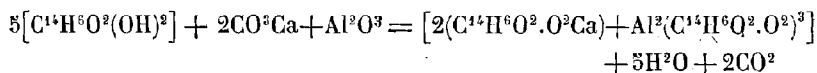
N° 202. — Impression avec fond en rose d'alizarine.

il est facile de corriger l'eau par l'acide acétique, si elle n'est pas trop dure, ou, au contraire, d'y introduire la chaux qui manque sous forme d'un sel aisément décomposable comme l'acétate.

Saget (*M. S.* 1883, 1086) a étudié la formation des alizarinates de chaux et d'alumine. L'alizarine, à froid et plus rapidement à chaud, décompose CO^3Ca en formant un alizarinate de chaux soluble, qui fait la double décomposition avec l'alumine fixée sur le tissu en régénérant CO^3Ca , lequel rentre en réaction :



Mais le rouge est une laque double renfermant 2 mol. d'alizarinate de chaux pour 1 mol. d'alizarinate d'alumine, la réaction complète se passe donc suivant l'équation :



Telles seraient les réactions qui se suivent dans la teinture en alizarine *sans huilage préalable*. La laque grenat que l'on obtient après teinture n'a pas la composition donnée plus haut, elle renferme un excès d'alizarinate de chaux et quelques autres impuretés qui concourent à lui donner son ton brun. Il faut l'aviver. C'est alors qu'intervient le corps gras.

Comme corps gras, on emploie les ac. sulfoléique et sulforicinique plus économique obtenus en traitant à froid l'ac. oléique ou l'ac. ricinique par SO^2H^2 . L'étude des corps qui prennent naissance dans cette réaction a été faite par Liechti et Suida (*B.* 16, 2453), Muller-Jacobs (*D.* 251, 499; 254, 302), Srabanchew (*B.* 19, ref. 239), Benedict et Ulzer (*B.* 20, 412), et en dernier lieu par Juillard (*Bl.* 1891, 6, 638) et Scheurer-Kestner (*Bl.* 1891, 6, 251); voir aussi Schmid, *D.* 254, 346; Lochtin, *D.* 275, 594; Wilson, *Soc.* 26, 1891). Naturellement la composition de ces huiles varie suivant leur mode de préparation, mais d'une façon générale Juillard les envisage comme un mélange, en proportions variables, d'anhydride diricinoléine sulfonique et des sels alcalins des ac. diricinoléine sulfoniques, mono et polyricinosulfoniques et enfin d'ac. mono et polyriciniques ainsi que de glycéride non transformé; les premiers forment la partie soluble de l'huile et les seconds la partie insoluble. Dans les huiles bien préparées les deux

sortes de produits s'y trouvent environ par moitié. La partie soluble donne un avivage jaunâtre et la partie insoluble un avivage bleuâtre (Scheurer-Kestner).

Dans la teinture en rouge turc, l'huile ne paraît jouer qu'un rôle physique, comme le démontrent les travaux de Saget.

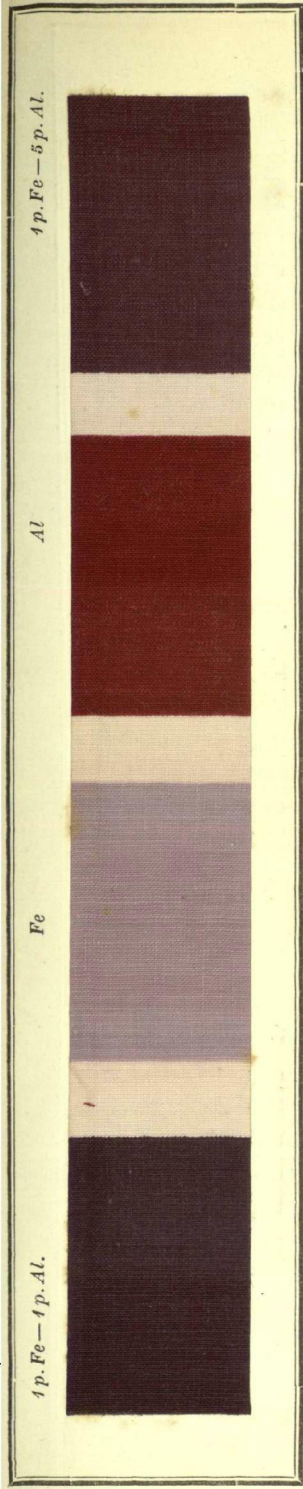
Pour lui, la saponification de l'huile par le vaporisage avive la laque et détruit les impuretés qui l'accompagnent. L'acide sulfurique formé dans la saponification décompose l'excès d'alizarate de chaux, et, en effet, on retrouve dans les eaux de lavage d'un tissu teint, huilé et vaporisé : SO^4Ca , pas d'alumine, un excès d'huile non saponifiée, et une matière grasse insoluble dans l'eau et dans AzH^3 , soluble dans l'éther et fusible au-dessous de 100°C . Le lavage après le vaporisage enlève donc le sulfate de chaux et un excès de matière grasse, tandis que le savonnage, à 60°C ., dissout l'alizarine mise en liberté, ainsi que quelques autres impuretés.

La matière grasse, produite par le vaporisage, ne se combinerait pas à la laque, elle lui donnerait seulement un aspect vif et brillant en même temps qu'elle la protège contre les agents destructeurs.

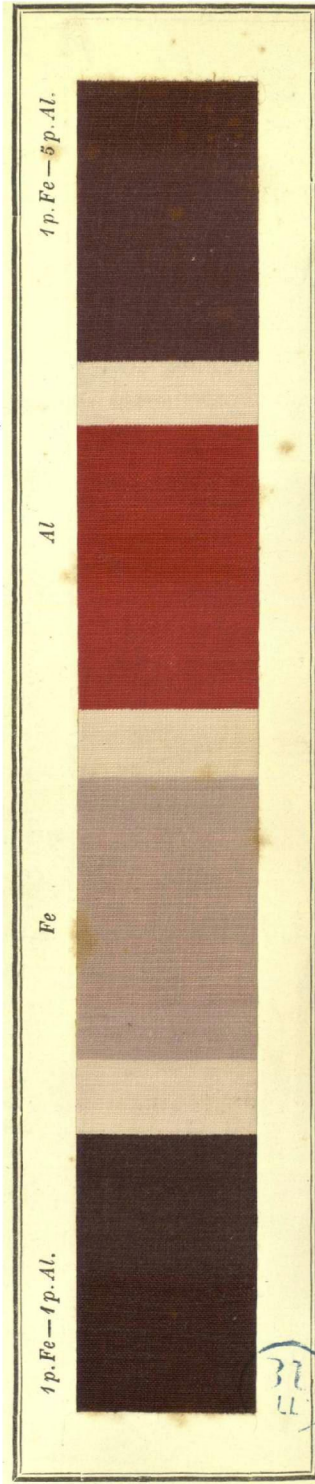
En effet, un rouge traité plusieurs fois à l'éther, perd de sa vivacité et de sa transparence, en même temps qu'il devient facilement attaqué par les acides auxquels il résistait avant le lavage; l'éther renferme la matière grasse fusible au-dessous de 100°C . Enfin, avant comme après le traitement à l'éther, la laque offre la même composition centésimale.

Si cette théorie est exacte, on s'expliquerait comment beaucoup d'autres teintures faites avec diverses matières colorantes teignant sur mordants métalliques, ont plus d'éclat quand elles sont faites avec un tissu huilé.

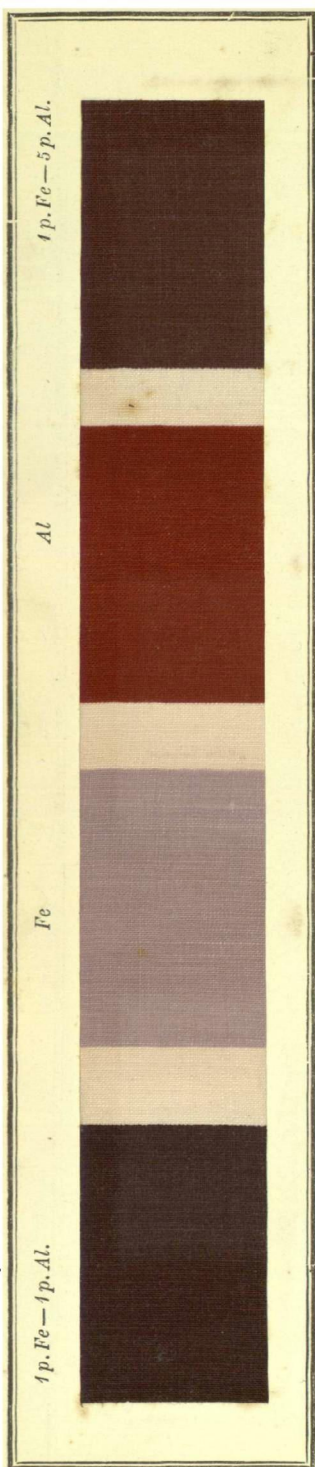
Fischli (*B. M.* 1888, 730) a confirmé ce fait important que la laque colorée est *exempte de corps gras* et il a trouvé que l'ac. ricinique et un sel d'alumine (sulfate ou acétate) forment un ricinate d'alumine qui, à chaud avec l'alizarine, engendre une laque d'un rouge vif soluble dans l'alcool, mais qui ne paraît pas jouer de rôle dans la formation du rouge. D'après l'auteur, l'huilage préalable avec séchage, à $50\text{-}60^\circ\text{C}$., ne provoquerait que partiellement la décomposition de l'acétate d'alumine, il faut un passage en craie pour achever la fixation de ce sel et le dépôt, sur la fibre, d'une certaine quantité de chaux. Il serait utile d'introduire de l'huile dans le bain de teinture,



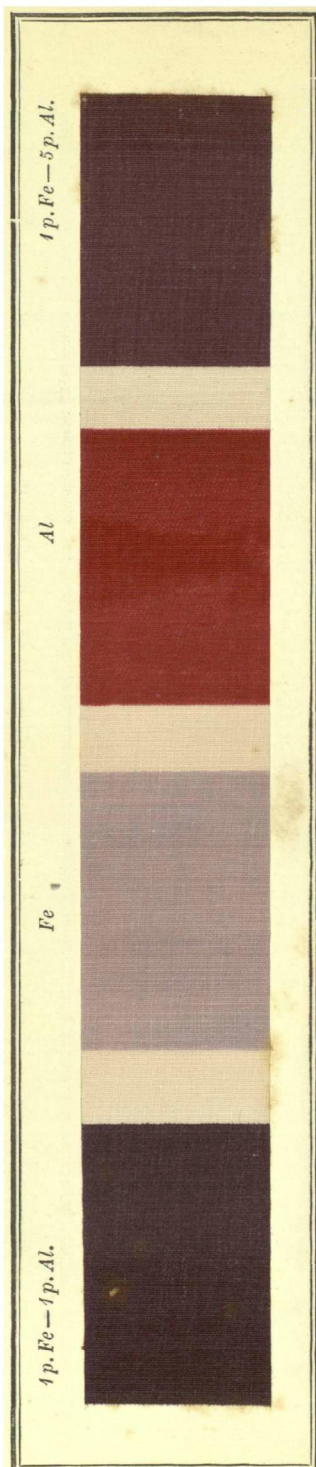
N° 203. — Alizarine sur mordants de fer et d'aluminium.



N° 204. — Purpurine sur mordants de fer et d'aluminium.



N° 205. — Flavopurpurine sur mordants de fer et d'aluminium.



N° 206. — Isopurpurine sur mordants de fer et d'aluminium.

ou d'huiler après teinture, car l'aspect brunâtre du tissu indique le manque de corps gras.

Le vaporisage est bien une saponification du corps gras, car l'air sec, à 105° C., n'a pas d'action, tandis qu'un chauffage dans l'eau à 120° C. suffit pour aviver le rouge (A. Scheurer, *B. M.* 1883; *proc.-verb.*, 30). D'après Fischli, le vaporisage favoriserait en outre la pénétration, par la matière colorante, de la fibre dont la perméabilité se trouve diminuée par le premier passage en huile.

L'avivage au sel d'étain n'est pas encore très bien expliqué. Les uns admettent que l'étain forme avec le corps gras un savon qui donne plus d'éclat, d'autres admettent que l'étain entre en combinaison avec la laque aluminocalcaire. Les deux hypothèses ne sont pas contradictoires, car on a constaté que l'avivage à l'étain était favorable aux teintures en alizarine et en isopurpurine et inutile à celle de la flavopurpurine qui acquiert toute sa beauté par un simple savonnage. D'un autre côté, dans le procédé nouveau et économique employé par Horace Kœchlin, l'étain paraît jouer un rôle important dans la formation de la laque. Ce que nous venons d'exposer résume l'état de la question, qui, selon nous, n'est pas complètement résolue. Sans doute les travaux de Saget et Fischli sont exacts en ce sens qu'ils expliquent bien ce qui se passe dans les cas particuliers où ces savants se sont placés, mais il ne faudrait pas croire que les procédés qu'ils ont étudiés soient les seuls qui permettent d'avoir de beaux rouges. D'autres procédés où l'ordre des opérations est différent, permettent d'arriver à un bon résultat, et il est alors probable que le sens des réactions n'est plus celui indiqué par Saget et Fischli.

PROCÉDÉ HORACE KŒCHLIN. — On passe les pièces dans une solution étendue de sel d'étain et de bichlorure d'étain, on les laisse enroulées, puis on les passe en sulfate d'alumine neutre et les laisse encore enroulées; on entre ensuite en craie et teint en alizarine avec addition de sulfocinate de soude. Après teinture, on lave, vaporise et sèche. Ce procédé a l'avantage de n'exiger qu'un seul séchage.

PROCÉDÉ ERBAN ET SPECHT. — Baldensperger a fait ouvrir, en 1891, un pli cacheté, déposé en 1886, dans lequel il recommande la dissolution de l'alizarine dans l'ammoniaque pour obtenir en teinture des nuances régulières (*B. R.* 1891, 399). Erban et Specht ont fait breveter

en 1890 (D. R. P. 54057) un procédé qui repose sur le même principe et qui consiste à passer le coton, à froid, dans une solution ammoniacale d'alizarine additionnée d'huile pour rouge; l'eau ne doit pas être calcaire. On sèche et passe à froid dans un bain de mordantage renfermant un mélange d'acétates d'alumine et de chaux, on sèche de nouveau et vaporise 1 h. sous pression, 1/2 h. à 1 atm. et termine par 1/2 h. à 2 atm. On lave, savonne au bouillon et avive sous pression avec savon, soude et sel d'étain. Ce procédé est évidemment plus simple que le procédé classique; il paraît donner d'aussi bons résultats que les précédents et est surtout avantageux pour la grande production, car le passage en alizarine et le mordantage peuvent marcher continuellement en maintenant les bains à la même concentration. Le tableau suivant permet de se rendre compte des différentes manipulations qu'exigent les trois procédés que nous venons de décrire :

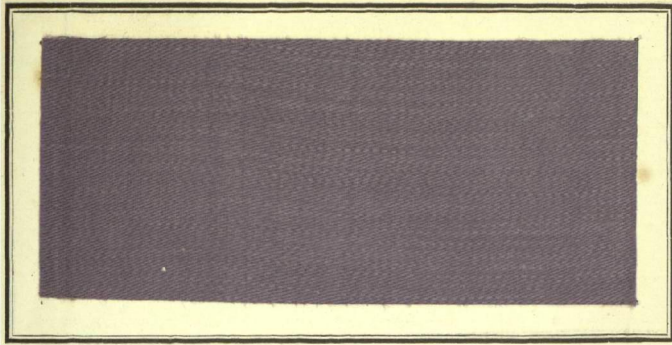
Procédé classique.	Procédé Erban et Specht.	Procédé Horace Kœchlin.
1. Huiler.	1. Passer en alizarinate.	1. Passer en sel d'étain.
2. Sécher.	2. Sécher.	↓
3. Vaporiser.	↓	2. Mordancer.
4. Mordancer.	3. Mordancer.	↓
5. Sécher.	4. Sécher.	3. Dégommer.
6. Dégommer.	↓	4. Laver.
7. Laver.	5. Vaporiser.	5. Teindre.
8. Teindre.	6. Laver.	6. Laver.
9. Laver.	7. Savonner et aviver.	↓
10. Sécher.	8. Sécher.	7. Vaporiser.
11. Huiler.		↓
12. Sécher.		8. Sécher.
13. Vaporiser.		
14. Laver.		
15. Savonner et aviver.		
16. Sécher.		

Le procédé Kœchlin a l'avantage sur le procédé Erban-Specht, d'éviter deux séchages.

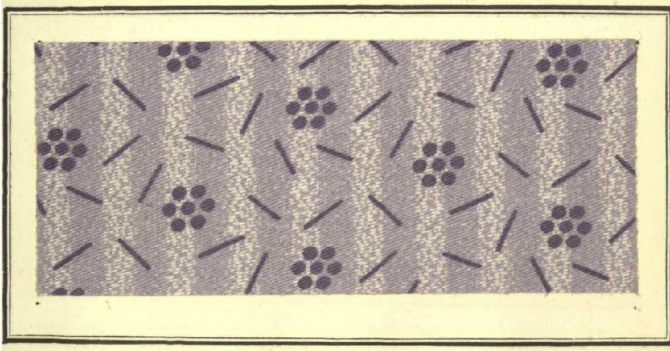
On trouve dans les ouvrages spéciaux un grand nombre d'autres procédés pour teindre ou imprimer en rouge turc, leur principe ne diffère pas de celui que nous venons d'exposer, seuls les détails s'en éloignent plus ou moins.

Nous allons préciser la théorie générale donnée plus haut, en indiquant quelques formules employées pour la teinture et l'impression du coton en rouge turc.

Teinture. — *Filés.* — Le coton, au préalable bien débouilli, est passé, en terrine, en bain d'ac. sulfuricinique à raison de 10-15 k.



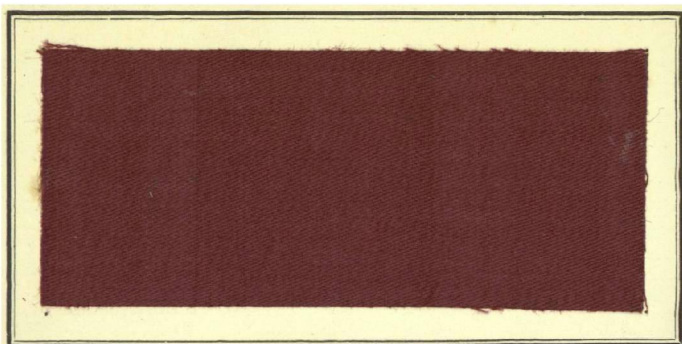
N° 207. — Violet d'alizarine uni sur fer.



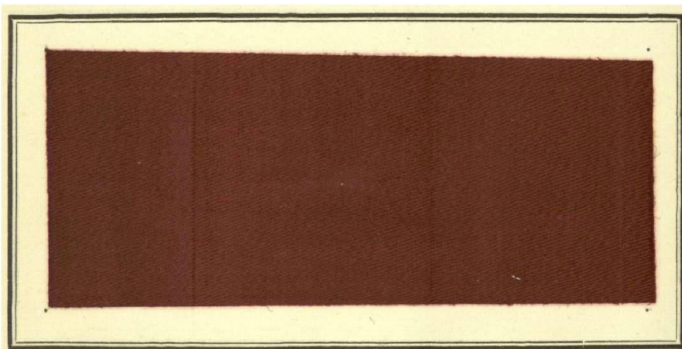
N° 208. — Violet d'alizarine par impression.



N° 209. — Impression avec fond en violet d'alizarine.



N° 210. — Puce d'alizarine sur chrome.



N° 211. — Grenat d'alizarine sur fer, chrome et aluminium.



N° 212. — Impression avec fond en grenat d'alizarine.

de cet acide à 50 % pour 100 lit. d'eau. Si l'eau est calcaire, on fait disparaître le trouble en ajoutant un peu de AzH^3 . Les échevaux tordus sont séchés à l'étuve, à 50-60° C., puis vaporisés pendant 1 h. 1/2. AzH^3 se dégage et l'ac. sulfuricinique reste fixé sur la fibre à l'état insoluble (le sulforicinate de soude est moins avantageux, car il n'est pas décomposable par la chaleur). Sans laver, on passe en acétate d'alumine à 4-5° B., avec ou sans addition d'un peu de sel d'étain, on lave, essore et teint.

Le bain de teinture est monté avec 4-8 k. d'alizarine 20 %, et 2-3 k. d'ac. sulfuricinique. On entre à froid et monte lentement à l'ébullition que l'on maintient 1/4 à 1/2 heure: on essore, vaporise une seconde fois et termine par un savonnage avec ou sans sel d'étain. Ce dernier donne un rouge plus vif et plus éclatant, mais toujours un peu jaunâtre (Renard, *Traité des mat. col.*, 111).

La couleur ainsi obtenue est remarquable par sa solidité et sa beauté. On peut naturellement rendre le procédé plus économique en supprimant quelques manipulations, mais c'est quelquefois aux dépens du résultat final.

Tissus. — Le tissu débouilli est passé, au foulard, en bain d'huile à 5-8 %, sèche à la hotte ou à la rame, plaque en acétate d'alumine, puis vaporise; on sèche à la chambre chaude, dégomme, à 30-50° C., à la continue, dans un bain de craie renfermant 4-5 k. craie par 1 000 lit. d'eau avec ou sans addition de AsO^3Na^3 ; après lavage, on procède à la teinture. L'eau du bain ne doit pas avoir plus de 4 à 6° hydrotimétriques de dureté, la quantité d'alizarine à 20 % varie de 10 à 12 % pour une nuance bien nourrie; on peut ajouter au bain moitié de la quantité d'alizarine, d'huile pour rouge, et quelquefois de l'acétate de chaux. On monte lentement à l'ébullition, la teinture demande environ deux heures. On essore, sèche et vaporise; mais pour les beaux rouges on donne un second huilage avant vaporisage. L'addition de sel d'étain au bain de teinture jaunît la nuance.

Le vaporisage se fait avec ou sans pression, et alors varie de 1 h. à 2 h. On lave et avive. L'avivage peut même être supprimé pour les genres bon marché; pour les unis ordinaires, on avive, dans la cuve à teindre, avec du savon de Marseille à 3-4 gr. par litre, avec ou sans sel d'étain (0 gr., 10 à 20 par litre d'eau). L'avivage dure de 1/2 à 3/4 h. Pour les beaux rouges on avive 1 h. 1/2 à 2 h. sous pression.

Il ne faut pas oublier que :

l'alizarine	seule	donne	dés	rouges	bleuâtres.
l'isopurpurine	—	—	—	jaune	mat.
la flavopurpurine	—	—	—	vif.	
la purpurine	—	—	—	vifs.	

Selon le résultat auquel on veut arriver, on mélange les trois premières couleurs en quantités variables; la purpurine n'est pas employée à cause de son prix trop élevé.

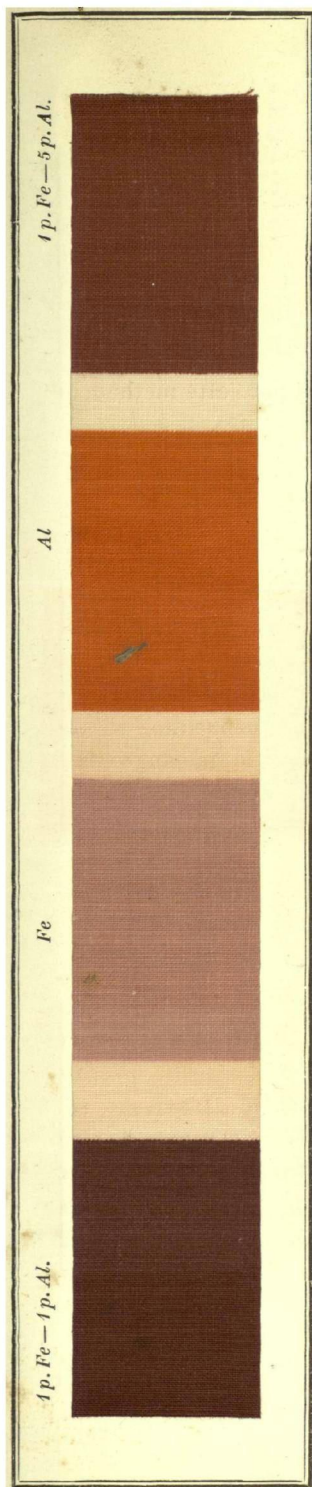
Nos échantillons n'ont pas été faits par cette méthode, ils ont été teints par le procédé H. Kœchlin. Dans ce procédé le tissu sort du bain de teinture avec presque autant d'éclat que les autres rouges après vaporisage. Les échantillons n^{os} 191 et 192 montrent la différence entre un rouge vaporisé et un rouge sortant du bain de teinture et non vaporisé. Ces rouges ont été faits avec de l'alizarine, ils sont donc un peu moins jaunes que les rouges ordinaires qui n'en renferment pas. L'échantillon n^o 192 a été fait avec l'alizarine 20% (10^{es} p. mèt. tissu).

—	n ^o 193	—	—	la purpurine.	—
—	n ^o 194	—	—	la flavopurpurine.	—
—	n ^o 195	—	—	l'isopurpurine.	—
—	n ^o 196	—	—	avec le mélange de ces deux dernières.	

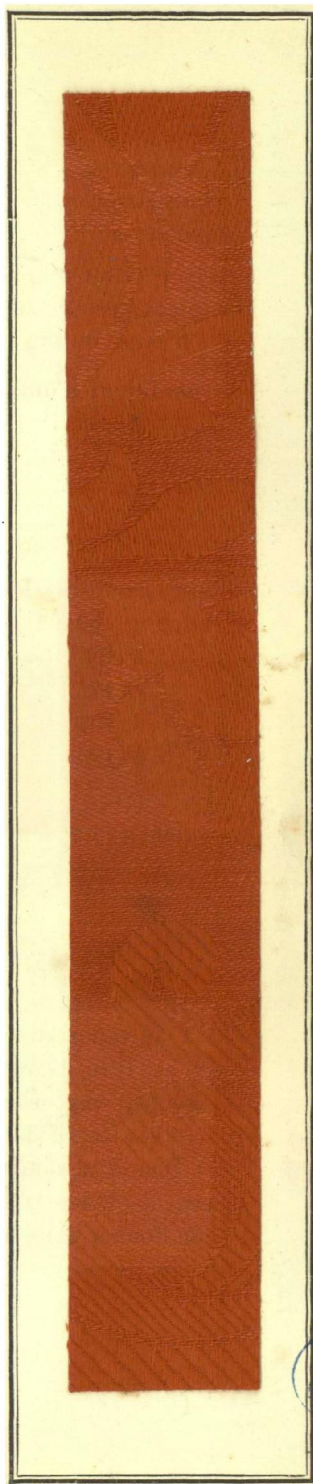
Impression. — Le genre le plus simple consiste à déposer le mordant sur l'étoffe par impression directe et à teindre ensuite en alizarine; si le rouleau est uni, on a un fond uni; s'il porte des dessins, ceux-ci viendront en blanc sur fond rouge. Pour un rouge bien nourri on imprime 400 gr. d'acétate d'alumine à 6° B. avec 600 gr. d'épaississant; on sèche et laisse 24 h. dans la chambre à oxyder, ou passe 2' au vaporisateur Mather et Platt, puis dégomme en craie, 5 à 10 gr., par litre d'eau, lave et teint. On sèche, passe en huile à 6-7 %, sèche, vaporise et lave à fond. L'avivage se fait vers 50-60° C., avec savon (1-2 gr. par litre) et stannate de soude (1-2 gr. par litre). Quand le rouge a atteint son maximum d'éclat, on sort les pièces, et on les lave. Pour avoir un beau rouge, mais cher, il est bon de donner deux huilages suivis de vaporisage, puis d'aviver.

Si l'on imprime plusieurs mordants, aluminium, fer, chrome, on peut réaliser des dessins variés toujours par teinture.

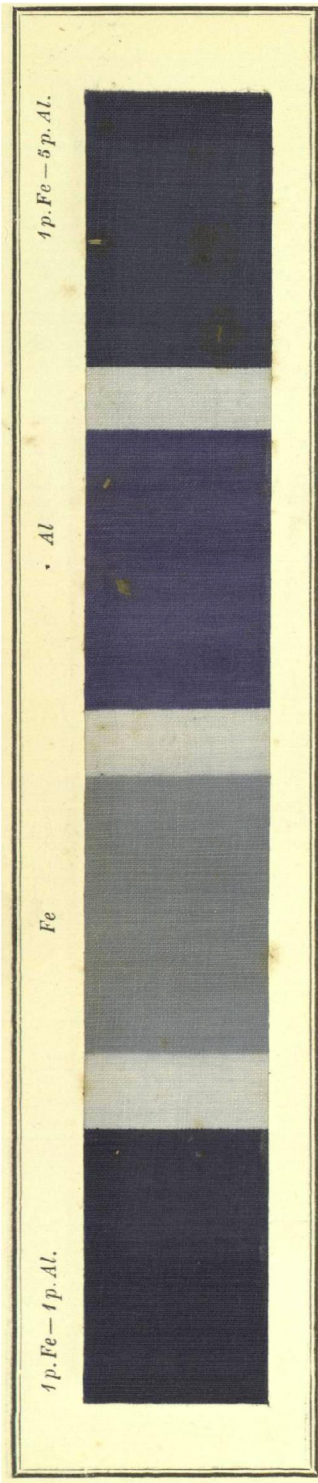
Impression vapeur. — Le tissu est foulardé dans un bain de sulfo-



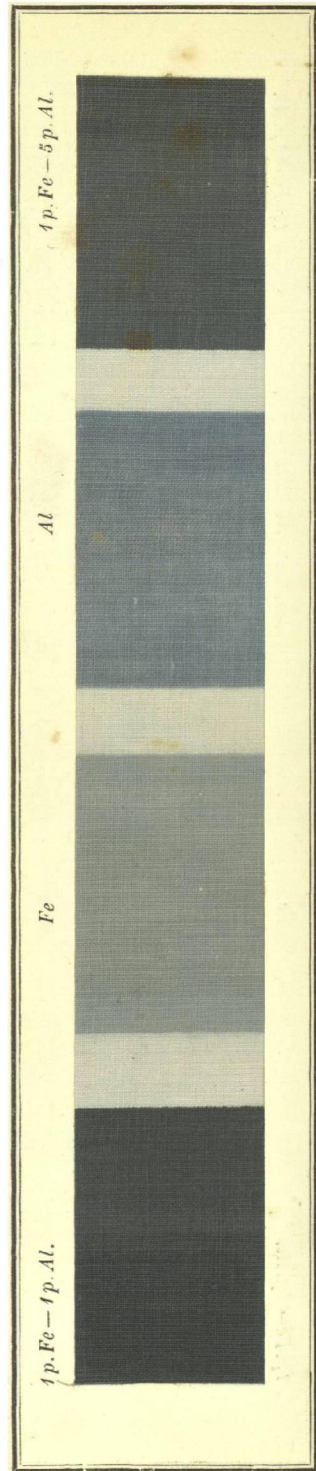
N° 213. — Orangé d'alizarine sur mordant de fer et d'aluminium.



N° 214. — Orangé d'alizarine uni.



N° 215. — Bleu d'alizarine sur mordants de fer et d'aluminium.



N° 216. — Bleu indigo d'alizarine sur mordants de fer et d'aluminium.

ricinate de AzH^3 , 70-75 gr. par litre d'eau, et mis à sécher. L'épaississant se fait à l'amidon pour les nuances foncées et à la gomme pour les nuances claires. Voici par exemple une formule : 1 k. amidon, 2 k. 50 gomme adragante à 60 ‰, 0 k. 5-à 0 k. 600 huile d'olives, pour 10 k. d'eau. On cuit en remuant. La couleur vapeur se prépare avec 150 gr. alizarine 20 ‰, 100 c. c. acétate de chaux à 10° B., 90 c. c. sulfocyanure d'aluminium à 20° B., 80 c. c. d'oxalate d'étain à 16° B. et 600 gr. d'épaississant [B.]. Après impression, le tissu sec est vaporisé, puis dégommé à 88° C. en craie, 25 gr. par litre, lavé et avivé au savon de Marseille (2 à 3 gr. par litre) et sel d'étain (1 à 2 gr.).

Les genres que l'on peut ainsi produire sont innombrables, car on peut allier l'alizarine à une foule de couleurs, en particulier avec le noir d'aniline et l'indigo. L'échantillon n° 197 représente une impression d'alizarine et de noir d'aniline qui a été faite de la façon suivante : pour 42 litres d'épaississant on a pris 33 lit. alizarine SX [B.] à 20 ‰, 12 lit. d'ac. acétique et 7 lit. d'huile d'olives, et on a ajouté par litre de couleur 1/8 de litre d'acétate de chaux, 1/3 de litre de nitrate d'alumine à 10° B. et 25 gr. sulfocyanure de potassium. Le noir est obtenu avec 100 gr. violet de Paris (il ne sert qu'à colorer la couleur pour que l'imprimeur puisse voir ce qu'il imprime), 900 AzH^3Cl , 1800 gr. $KClO^3$, 1800 gr. $NaClO^3$, que l'on fait cuire avec 44 lit. d'épaississant, puis, à froid, on ajoute 480 gr. sulfure de cuivre, 16 lit. chlorhydrate d'aniline à 10° B., et, par litre de couleur, 150 c. c. jaune de chrome en pâte. On vaporise 1 heure.

Enlevage sur rouge d'alizarine. — C'est un article courant qui donne de beaux résultats. Autrefois, on imprimait, sur le tissu teint ou imprimé en alizarine, une préparation d'enlevage renfermant des ac. citrique, oxalique et tartrique, puis on soumettait le tissu à l'action du chlore dégagé du chlorure de chaux. La couleur se trouvait attaquée aux endroits ayant reçu l'enlevage et le blanc du tissu apparaissait. Il fallait prendre de grandes précautions pour que la fibre ne fût pas altérée par Cl.

Ce procédé dit à la « cuve décolorante » a été abandonné pour le procédé Schmidlin qui consiste à imprimer un mélange de soude et de silicate de soude, vaporiser deux fois 2 minutes, savonner, passer en acide et savonner encore une fois. L'échantillon n° 198 a été fait en imprimant sur le tissu teint en rouge : soude à 40° B.

16 lit. ; silicate de soude à 45° B., 12 lit. ; épaississant 16 lit. ; on a vaporisé deux fois 2 minutes, savonné, passé en HCl à 2° B., lavé et savonné bouillant.

On fait également de cette façon des enlevages multicolores ; pour le jaune, on se sert de plombate de soude ; pour les bleus, on prend indigo et glucose, et le mélange des deux donne du vert. Après vaporisation, on savonne et on chrome (échantillon n° 199).

ROSE D'ALIZARINE. — Il s'obtient de la même façon que le rouge, mais le mordant doit être moins concentré et la quantité d'alizarine beaucoup diminuée ; toutefois il est bon de conserver la même quantité d'huile pour donner de la solidité à la couleur, car l'avivage et le rosage que l'on fait subir aux roses doivent être énergiques pour leur donner un maximum d'éclat.

Teinture. — *Filés.* — La difficulté est d'obtenir des teintes bien uniformes, surtout sur les cotons blanchis au chlorure de chaux. Dans les nuances tout à fait claires, le duvet du coton se teint en premier et le filé paraît moins coloré et quelquefois blanc. Une autre cause d'irrégularité réside dans la faible quantité de chaux que peut retenir le coton, si bien lavé qu'il soit, et qui attire rapidement l'alizarine. Enfin, il faut éviter à tout prix la formation d'oxycellulose. Aussi devra-t-on préférer le blanchiment à l'hypochlorite de soude ou à l'ozone.

Le procédé Erban et Specht donne de bons résultats. On prépare une solution d'alizarine (100 gr.) dans une eau non calcaire (1300 c.c.) renfermant 200 c.c. AzH³ à 20 ‰, et on passe le coton à froid dans un des bains suivants selon la couleur désirée :

Eau non calcaire.....	1910 c.c.	1885 c.c.	1835 c.c.	1735 c.c.	1635 c.c.
Sulfuricinate de AzH ³ à 80 ‰ dilué au 1/4.....	240	240	240	240	240
Solution d'alizarine.....	25	50	100	200	300

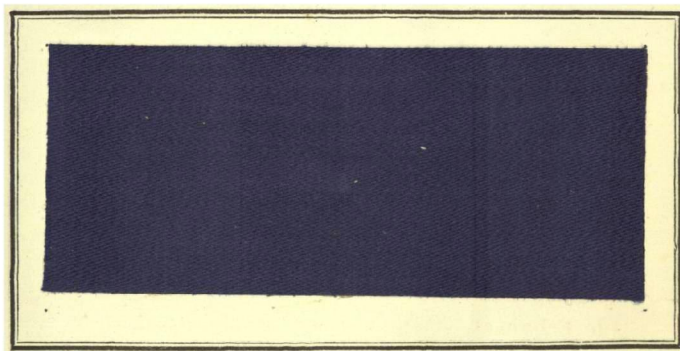
On essore, sèche à 50-60° C., et passe à froid dans un des bains suivants :

Eau.....	2170 c.c.	2165 c.c.	2160 c.c.	2150 c.c.	2135 c.c.
Ac. acétique à 8° B.....	3	3	3	3	3
Acétate d'alumine à 12° B.....	2.5	5.5	11	22	33
Acétate de chaux à 18° B.....	0.5	1	2	4	6

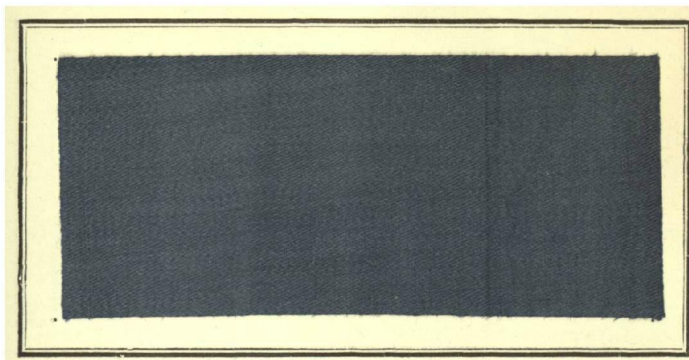
On essore, vaporise 1 h. sans pression ou 1/2 h. à 1/2 atm., puis avive, 2 h., à 2 atm. avec 0 gr. 5 soude, 0 gr. 1 sel d'étain et 0 gr. 5 savon par litre d'eau [M.].



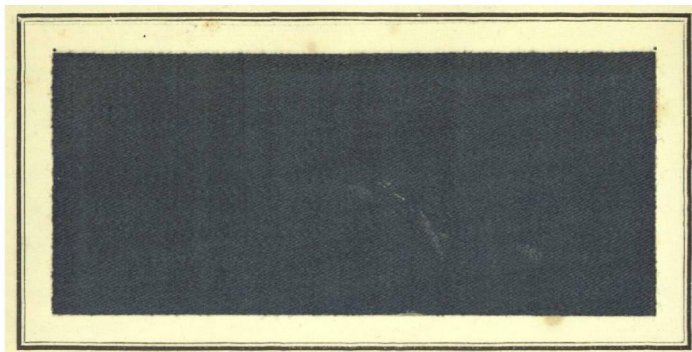
N° 217. — Impression avec fond en orangé d'alizarine.



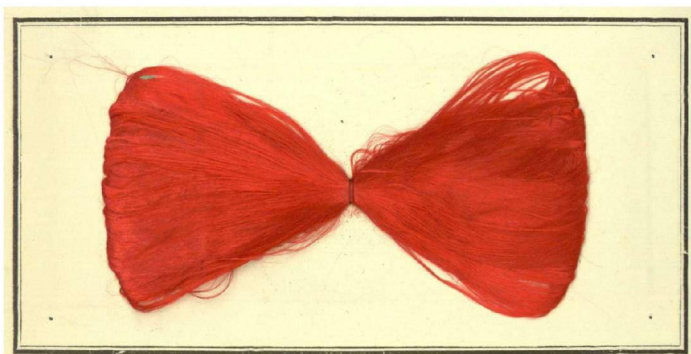
N° 218. — Bleu d'alizarine S sur chrome.



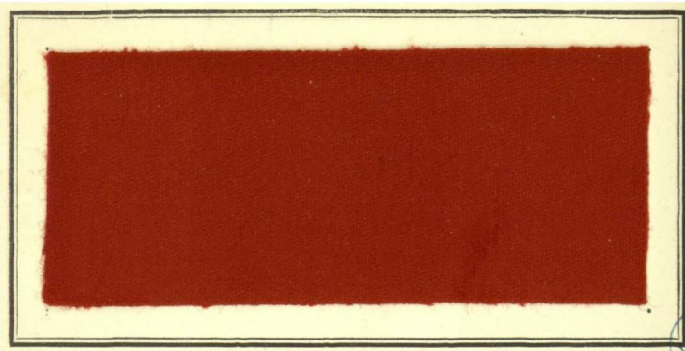
N° 219. — Vert d'alizarine sur chrome.



N° 220. — Bleu indigo d'alizarine sur chrome.



N° 221. — Rouge d'alizarine S X sur soie (25-0/0 pâte à 20 0/0).



N° 222. — Rouge d'alizarine S sur laine aluminée (4 0/0).

Tissus. — On opère comme pour les rouges, sous réserve de ce qui précède. Le procédé Kœchlin donne d'excellents résultats.

Impression. — Elle s'effectue comme celle du rouge. Les unis s'obtiennent en plaquant au rouleau avec la couleur et vaporisant 1 heure (échantillon n° 200).

On fait aussi beaucoup un genre qui consiste à imprimer en même temps du rouge d'alizarine et du citrate de soude qui formera réserve pour le rose. L'échantillon n° 201 a été fait de cette façon; on a imprimé une couleur renfermant, par litre d'épaississant, 250 gr. citrate de soude; puis la couleur rouge préparée avec: alizarine à 20 ‰, 30 lit.; épaississant, 50 lit.; huile d'olives, 10 lit.; acide acétique à 8° B., 50 lit.; et ajoutant, à froid, 100 c.c. d'acétate de chaux à 20° B.; 125 c.c. nitrate d'alumine à 19° B. et 25 gr. sel d'étain. Après l'impression de ces deux couleurs, on a plaqué en rose, vaporisé 1 h. et savonné.

On fabrique aussi des articles modes sur fond rose, l'échantillon n° 202 donnera une idée de ce genre de fabrication.

ALIZARINE SUR MORDANTS DE FER. — Teinture. — Filés. — On peut les faire sans huile, car pour cette teinture, l'huilage n'a pas l'importance qu'il a pour la teinture en rouge. On mordance le coton en sulfate ou acétate de fer à 1-2° B. et fixe en tannin à 1-3 gr. ‰. La quantité de fer précipitée, et par suite l'intensité du violet dépend surtout de la concentration du bain de tannin. L'emploi, comme fixateur, de silicate de soude (5-10 gr. ‰) donne des violets bleuâtres, mais ne permet pas d'obtenir des nuances aussi foncées qu'avec le tannin. Le coton, bien lavé, est teint avec 3-7 k. d'alizarine pour violet à 20 ‰; pour les lilas, on ne met que 2 à 3 k.; l'eau doit être suffisamment calcaire, sans quoi on additionnera le bain de teinture d'acétate de chaux. On entre à froid, et monte, en 2 ou 3 h., à l'ébullition que l'on maintient 1/4 à 1/2 h. On retire du bain, laisse refroidir, lave et savonne, à 50-60° C., avec 4-5 k. de savon pour 100 k. de coton. On lave, essore et fait sécher. Ces violets sont très résistants et sont aussi beaux que ceux obtenus sur coton huilé. Néanmoins, si on veut avoir un violet tout à fait supérieur, on passe en sulforinate de AzH^3 (100-150 gr. par litre), sèche, vaporise, passe en tannin, puis en acétate de fer, lave et teint (Renard, *Traité des mat. color.*, 121).

Tissus. — On foularde en acétate de fer plus ou moins concentré, 8° B., pour les tons nourris, et fixe à la chambre à oxyder. On dégomme en craie à 5-10 grammes par litre d'eau, rince et teint. On peut nuancer le violet en ajoutant, au bain de teinture, du violet d'aniline ou du bleu méthylène.

Impression. — Pour le genre uni, on plaque en acétate de fer, dégomme avec un mélange de silicate de soude et de AzH^3 , lave et teint. On peut aussi plaquer le mélange de mordant et de couleur, puis vaporiser 1 heure (échantillon n° 207).

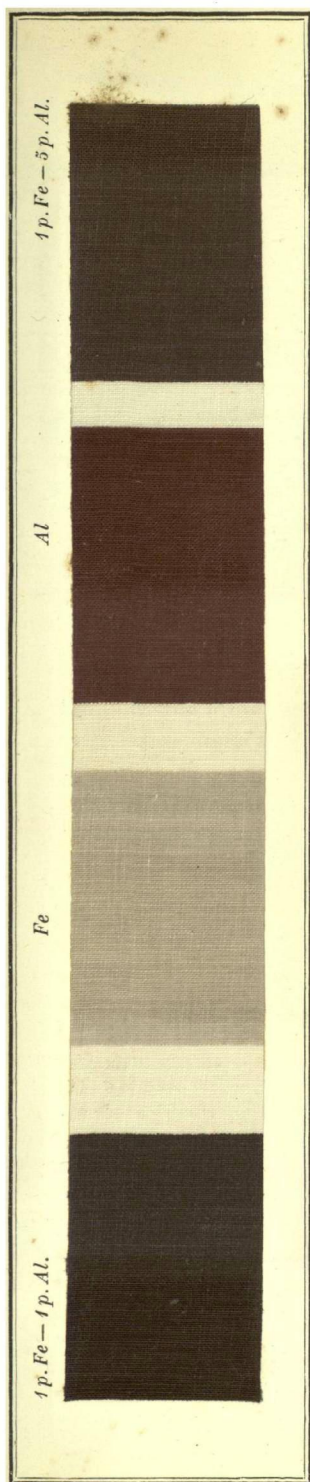
L'échantillon n° 208 a été imprimé avec la couleur suivante : 29 lit. d'épaississant, 20 lit. d'ac. acétique, 11 lit. d'alizarine pour violet à 20°/0, 4 lit. d'huile d'olives. Après cuisson et refroidissement, on ajoute par litre : 160 c. c. pyrolignite de fer à 10° B. et 160 c. c. d'acétate de chaux à 20° B. On vaporise 1 h., lave, savonne, etc.

Le violet d'alizarine s'emploie aussi comme fond; l'échantillon n° 209 est un spécimen de ce genre.

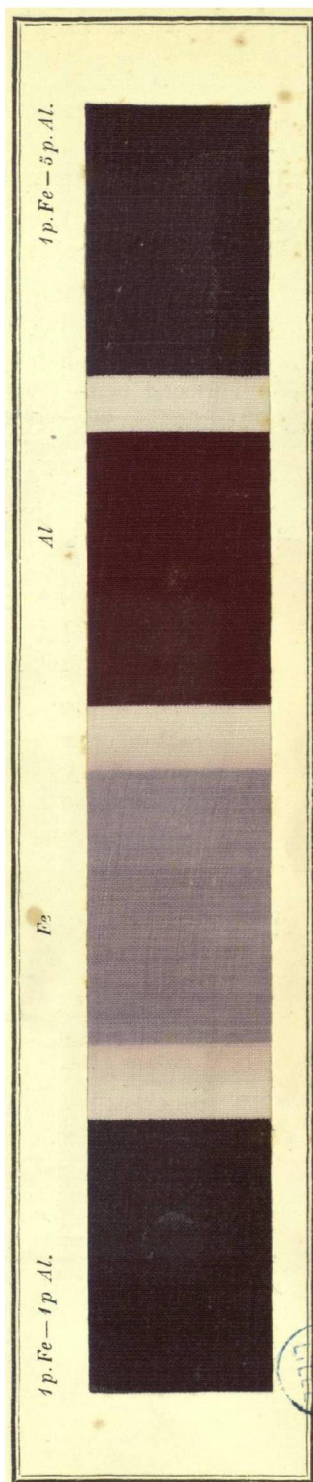
ALIZARINE SUR MORDANTS D'ALUMINIUM ET DE FER. — Nous avons dit plus haut qu'un des intérêts des couleurs d'alizarine était qu'un même colorant de ce groupe fournissait des nuances différentes selon le mordant employé. Ainsi l'alizarine donne un rouge avec les mordants d'alumine, un violet avec ceux de fer, un puce et un grenat avec le mélange des deux et selon leurs proportions, etc. Pour que l'on puisse se rendre compte de ces nuances différentes, nous avons fait teindre les principales couleurs d'alizarine sur un tissu à bandes mordancées au fer et à l'aluminium, ainsi qu'avec des mélanges de ces mordants. Le mordantage a été ainsi effectué :

<i>Al.</i>	4 lit. 500 d'eau.	<i>Fe et Al</i>	2 lit. d'eau.
	14 — acétate d'alumine à 12° B.	<i>1 p.-5 p.</i>	2 — ac. acétique.
	8 k. amidon grillé.		10 — acétate d'alumine à 12° B.
	Chauffer à 70° C., puis ajouter à froid :		1 — 500 acétate de fer à 14° B.
	0 k. 500 sel d'étain.		7 k. amidon grillé.
<i>Fe</i>	2 lit. d'eau.	<i>Fe et Al</i>	1 lit. d'eau.
	1 — ac. acétique.	<i>1 p.-1 p.</i>	2 — ac. acétique.
	7 — eau d'amidon grillé.		7 — acétate d'alumine à 12° B.
	2 — acétate de fer à 14° B.		6 — — de fer à 14°.
	1/2 — huile tournante.		6 k. amidon grillé.

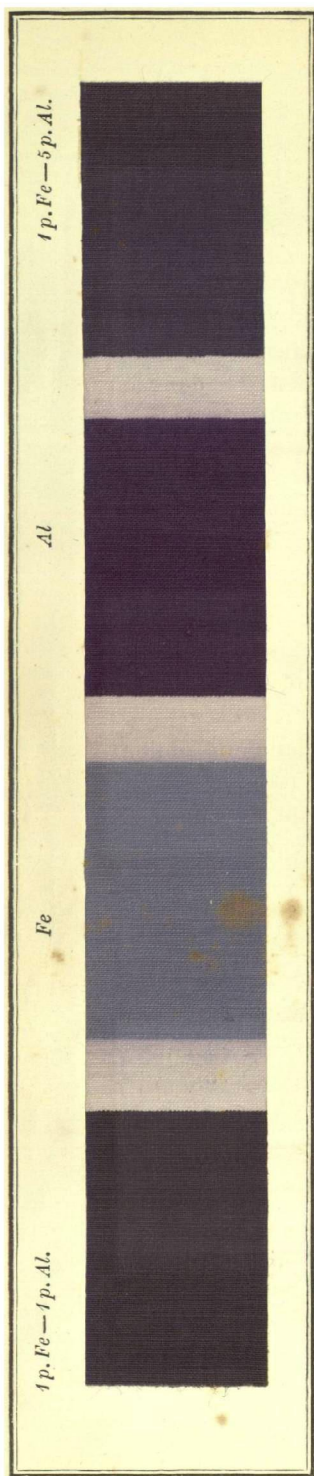
Les échantillons n°s 203, 204, 205 et 206 font voir ce que donnent, sur ces mordants, les quatre couleurs d'alizarine, de purpurine, de flavopurpurine et d'isopurpurine.



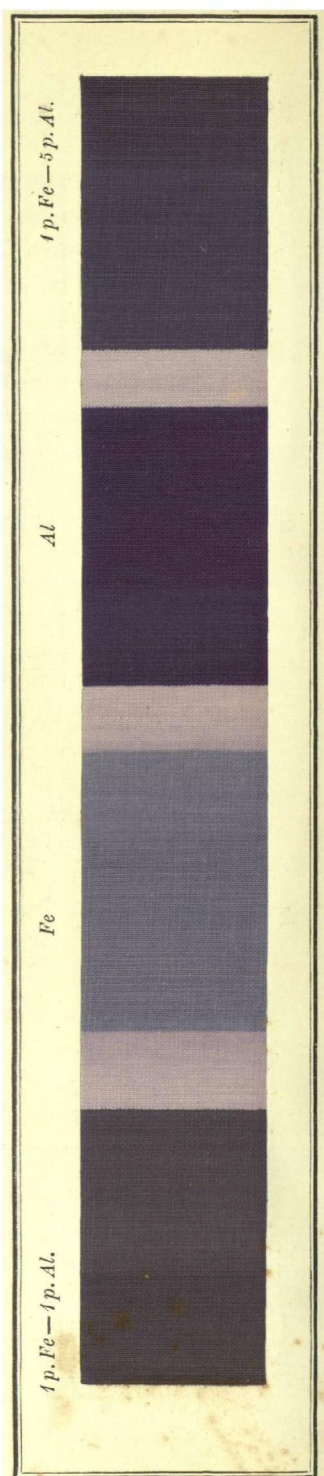
N° 233. — Brun d'antracène sur mordants de fer et d'aluminium.



N° 224. Bordeaux d'alizarine sur mordants de fer et d'aluminium.



N^o 225. — Alizarine cyanine R sur mordants de fer et d'aluminium.



N^o 226. — Alizarine cyanine G sur mordants de fer et d'aluminium.

En faisant varier le mélange d'acétate d'alumine et de fer en proportions convenables, on a toute une série de nuances : *puce, grenat, palliacat, mordoré, prune*, etc.

ALIZARINE SUR MORDANTS DE CHROME. — Les nuances obtenues sont des grenats plus ou moins bruns.

Teinture. — *Filés.* — Le coton huilé est séché et laissé 12 h. dans du chlorure de chrome à 20° B., on tord, rince et teint, sans sécher, avec addition d'acétate de chaux. Pour les nuances nourries, on répète le mordantage en laissant seulement 5 h. dans le chlorure de chrome; pour les nuances claires, on peut supprimer l'huilage. Pour les nuances foncées, on passe en extrait de sumac (1 p. d'extrait à 30° B. dans 100 p. d'eau [B.]).

L'acétate de chrome remplace avantageusement le chlorure de chrome. Enfin, l'emploi de mordants de chrome alcalin (p. 137) donne aussi de bons résultats.

Tissus. — On mordance soit en acétate, soit en sulfite de Cr, passe 2' au Mather et Platt, dégomme en craie ou en silicate (échantillon n° 210). L'emploi du mordant de Cr alcalin est plus commode, car il supprime le séchage. En mettant seulement la 1/2 du mordant voulu et complétant avec un sulfoléate alcalin, on obtient de fort jolies nuances lilas (Camille Kœchlin, *B. M.*, 1886, 271).

Impression. — On imprime, sur coton huilé, avec une couleur renfermant 100 gr. alizarine 20 ‰, 40 c. c. acétate de chaux 10° B., 50 c. c. ac. acétique à 6° B., 90 c. c. acétate de chrome à 20° B., 720 gr. d'épaississant. On sèche, vaporise, lave et savonne [B.].

En mélangeant les mordants de chrome, d'alumine et de fer, on obtient des grenats dont la nuance varie suivant les proportions employées. L'échantillon n° 211 a été plaqué avec une couleur renfermant par litre d'épaississant : 1/4 de lit. d'ac. acétique à 8° B., 1/8 de lit. d'acétate de fer à 10° B., 1/8 de lit. d'acétate de chrome à 20° B., et 1/8 de litre d'acétate d'alumine à 12° B. On vaporise 1 h.

Ce grenat peut être employé comme fond (échantillon n° 212).

Orangé d'alizarine. (β -nitralizarine.)

Sur alumine, il donne un bel orangé; sur fer, un violet; sur chrome, un brun; sur uranine, un gris; sur nickel, cobalt ou cuivre, des roses jaune terne. Seuls les mordants d'alumine et ceux de chrome ont de l'intérêt. La teinture des filés se fait exactement

comme la teinture en rouge, on peut se dispenser d'huile et fixer l'alumine en silicate ou arséniate de soude à 3-10 gr. par litre, mais les nuances sont un peu moins vives.

En impression on opère sur tissu huilé ou non avec orangé d'alizarine 15 %, 200 gr.; ac. acétique à 6° B., 50 c. c.; acétate d'alumine à 10° B., 200 c. c. (il est bon d'ajouter un peu de chlorate d'alumine); acétate de chaux à 10° B., 50 c. c.; épaississant 500 gr.

Pour le mordant de chrome, on remplace les deux acétates précédents par 100 c. c. acétate de chrome à 20° B. On vaporise, lave, savonne et sèche. L'échantillon n° 214 a été fait de cette façon.

L'échantillon n° 213 montre ce que donne l'orangé d'alizarine sur les mordants de fer et d'aluminium, et l'échantillon n° 217 est une impression dont le fond est un orangé d'alizarine.

Bleu d'alizarine SW [B.] (*dihydroxyanthraquinoléinequinone*).

Vert d'alizarine [B.] (*trihydroxy —*), **Bleu indigo d'alizarine** [B.] (*pentahydroxy —*).

Ces couleurs s'emploient surtout pour l'impression sur mordants de chrome. Pour les genres unis, on plaque au rouleau mille points avec la couleur suivante : 100 gr. bleu d'alizarine S en poudre; 1 lit. d'épaississant; 1/4 lit. d'ac. acétique et 1/8 lit. d'acétate de chrome à 20° B. On vaporise et lave (échantillon n° 218).

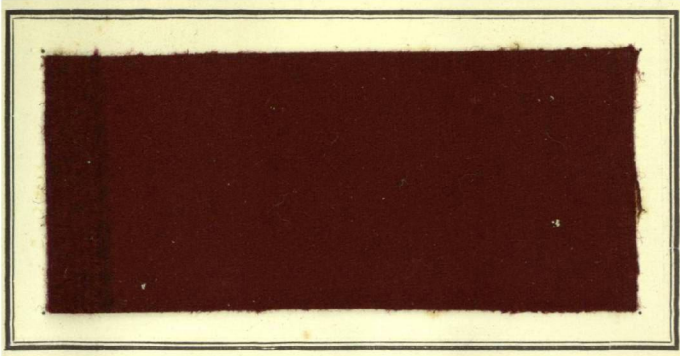
L'échantillon n° 219 a été fait de la même façon avec le vert d'alizarine et l'échantillon n° 220 avec le bleu indigo d'alizarine.

Les échantillons sur bandes mordancées à l'alumine et au fer, nos 215 et 216, montrent ce que donnent sur ces mordants le bleu d'alizarine et le bleu indigo d'alizarine.

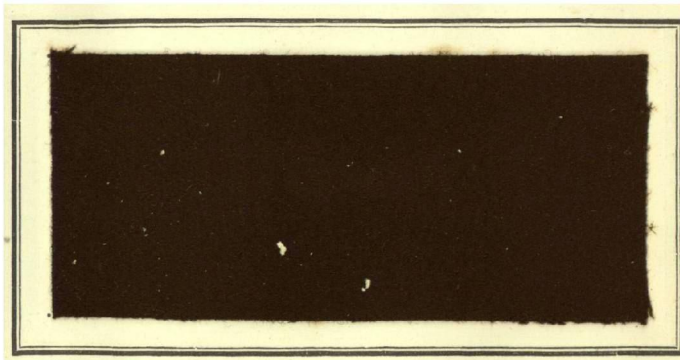
Couleurs d'alizarine sur soie.

On commence à appliquer les couleurs d'alizarine à la teinture de la soie; si les nuances obtenues n'ont pas tout à fait le brillant et l'éclat des couleurs d'aniline, elles ont, par contre, une solidité à la lumière et aux acides que n'ont pas celles-ci. Les mordants d'alumine, de chrome, et, pour les teintes foncées, ceux de fer sont les mordants que l'on emploie.

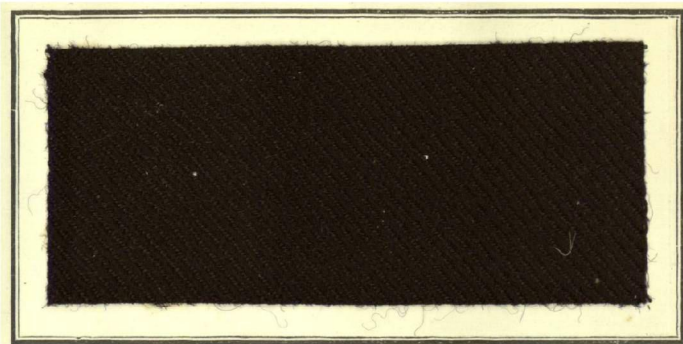
Mordants d'aluminium.—On lisse 1/4 h. la soie, décreusée et essorée, dans un bain tiède renfermant, par litre, 60 gr. d'alun et 6 gr. CO³Na². On laisse une nuit, tord, essore, puis lisse 1/4 h. en silicate de soude



N° 227. — Rouge d'alizarine S sur laine chromée (4 ‰).

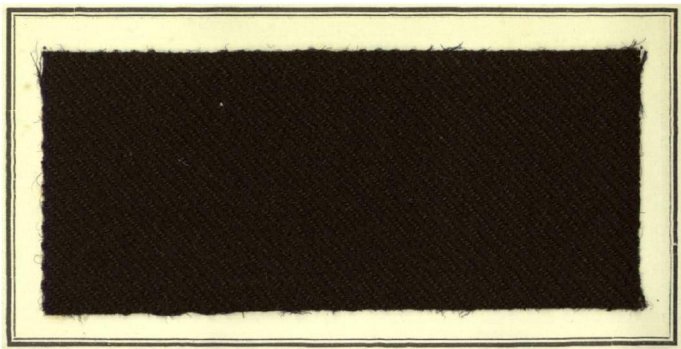


N° 228. — Brun d'anthracène sur laine chromée (15 ‰ de la pâte).



N° 229. — Alizarine cyanine R sur laine chromée (20 ‰ de la pâte).

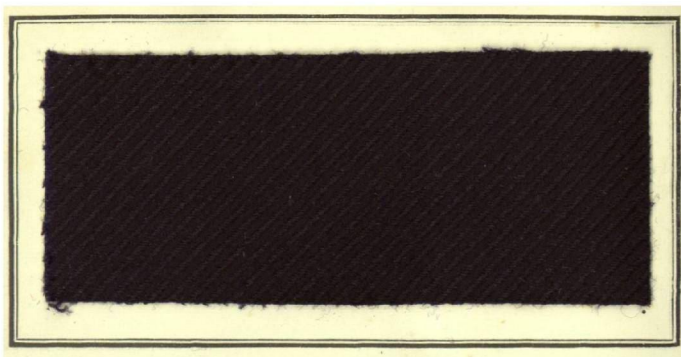
L. LEFÈVRE. — MAT. COLOR. — II.



N° 230. — Alizarine cyanine G sur laine chromée (20 % de la pâte).



N° 231. — Bleu d'alizarine SNG sur laine chromée (25 %)



N° 232. — Bleu d'alizarine SWN sur laine chromée (25 %).

à 1/2° B., lave à grande eau, tord et teint sans faire sécher. Le bain de teinture se monte avec 20-30 fois le poids de la soie mise en œuvre, il renferme 20 lit. savon de grès par 100 lit. d'eau et on coupe avec l'ac. acétique jusqu'à réaction acide pour les couleurs autres que le rouge, lequel se teint en bain neutre. On lisse à froid 1/4 h. puis monte au bouillon en 3/4 h., et on y reste 1 h. On tord, lave à l'eau pure, passe 1/4 h. en savon bouillant (2 gr. par litre) et avive en ac. acétique tiède (20-25 gr. d'acide à 6° B. par litre d'eau). Si l'eau n'est pas assez calcaire, il faut lui ajouter de l'acétate ou du carbonate de chaux [B.]. L'échantillon n° 221 a été fait avec 25 % d'alizarine SX à 20 %.

Ainsi se teignent le rouge et l'orangé d'alizarine de même que le brun d'anthracène.

Mordant de chrome. — On laisse la soie, de 6 à 12 h., dans une solution de chlorure de chrome à 20° B., puis lave à grande eau et lisse 1/4 h., à froid, en silicate de soude à 1° B., on tord, lave, tord et teint sans sécher. Ainsi se teignent le rouge, l'orangé, les bleus d'alizarine et le brun d'anthracène.

Couleurs d'alizarine sur laine.

L'emploi des couleurs d'alizarine pour la teinture de la laine s'est répandu lentement; non pas que cette teinture soit plus difficile qu'une autre, mais il fallait changer les habitudes des teinturiers et ce n'est pas chose commode. Il est cependant certain que les couleurs d'alizarine sur laine fournissent des nuances plus solides que les anciens colorants comme la gaude, le campêche, le bois jaune, le quercitron. Les bleus d'alizarine valent l'indigo, ils le surpassent même comme résistance au frottement. Dès que leur prix sera moins élevé, il est probable que leur emploi se développera beaucoup. Les mordants que l'on utilise sont les mordants de chrome et ceux d'alumine.

Mordants de chrome. — Nous avons expliqué p. 438 ce que l'on appelle laine *chromée*, c'est à peu près exclusivement de cette façon qu'on la prépare pour la teinture avec les couleurs d'alizarine. Le poids de bichromate à employer dépend de l'intensité de la nuance à obtenir; voici les quantités que l'on peut prendre :

Colorant :	Moins de 5 %	De 5 à 20 %	Plus de 20 %
Bichromate de potasse ou de soude.....	1 %	3 %	4 %
Ac. sulfurique à 66° B.		1	1.5
Ou ac. oxalique.....		1	1.5
Ou tartre.....	1	2.5	3
			89*

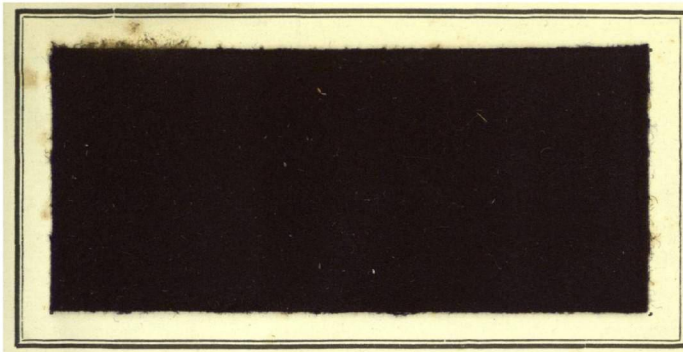
Malgré son prix plus élevé, le tartre est préférable, surtout pour les tons clairs ou moyens; il ne faut pas non plus oublier que certains colorants se comportent différemment selon que le mordantage a été fait au tartre ou à l'ac. oxalique. L'addition de sulfate de cuivre procure parfois plus de solidité au foulage. On entre la laine à froid, on monte au bouillon que l'on maintient 1 h. 1/2 à 2 h. puis on rince à froid. La laine est devenue verte par suite de l'oxyde de chrome fixé.

Le fluorure de chrome a été préconisé dans ces derniers temps; avec certaines couleurs il donne de bons résultats.

La teinture exige de l'eau *non calcaire*, aussi devra-t-on la corriger soigneusement avec de l'ac. acétique; un petit excès de cet acide favorise la teinture. Le deuxième point important pour la réussite de l'opération, c'est de monter la température avec une *extrême lenteur*, car la laque chromique se forme très rapidement dès 50° C., et cette précipitation de la couleur entraîne des défauts d'unisson. Il faut donc commencer la teinture à froid. Après avoir manœuvré 1/4 h., on chauffe doucement, en s'assurant, avec un thermomètre, de la marche de la température, de façon à arriver au bouillon en une heure; le bain est alors presque épuisé; mais pour fixer complètement la couleur, on *maintient l'ébullition* 2 h. à 2 h. 1/2; pour les tons clairs on réduit cette durée à 1 h. 1/2. Le poids du bain doit être d'environ 30 fois celui de la laine. Si l'on teint des tissus, il est préférable d'opérer avec des machines où la marchandise est immobile dans le bain de teinture, lequel est animé d'un mouvement de rotation; on évite ainsi le feutrage.

Mordants d'alumine. — Ils ne s'appliquent qu'à un certain nombre de couleurs. Leur fixation repose sur la décomposition d'un sel d'alumine par une ébullition prolongée avec la laine. Pour avoir un dépôt d'hydrate d'alumine bien régulier, on introduit, avec le sel d'alumine, certains sels ou acides organiques capables de former des composés aluminiques ne se décomposant que par une longue ébullition. Comme sels d'alumine on utilise l'alun et le sulfate d'alumine, et comme agents modérateurs le tartre et l'ac. oxalique. Les proportions à employer sont les suivantes :

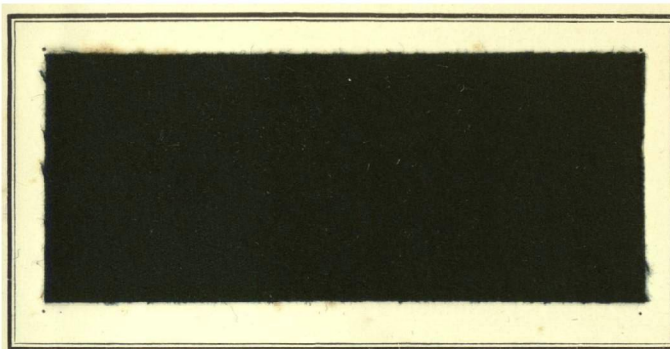
Colorant :	Au-dessous de 5 ‰	Au-dessus de 5 ‰
Alun.....	3 ‰	10 ‰
Tartre	1.5	3
Ac. oxalique.....	1	2



N° 233. — Bleu d'alizarine acide 2B sur laine chromée (3 %).



N° 234. — Bleu d'alizarine SW sur laine chromée (20 % de la pâte).



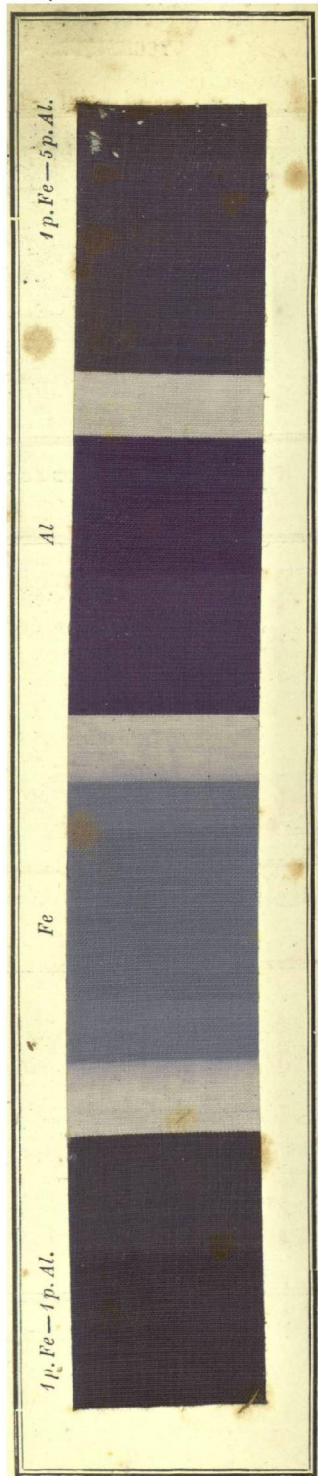
N° 235. — Vert d'alizarine acide G sur laine chromée (3 %).

On fait dissoudre séparément et on mélange ; on entre à froid et monte lentement à 100° C. ; on y reste 1 h. 1/2 à 2 h. Puis on *lave à fond*. Il est parfois avantageux d'ajouter un peu de sel d'étain.

La teinture sur mordant d'alumine s'effectue exactement comme celle sur mordant de chrome en ce qui concerne la température, la durée de l'ébullition et le volume du bain. Toutefois, pour le rouge d'alizarine, il faut ajouter au bain de teinture un corps gras et de l'acétate de chaux, pour former la laque aluminocalcaire et aussi du tannin, dont le rôle n'est pas bien défini, mais qui a son utilité. Le savon est surtout indispensable pour la laine en bourre, on peut s'en dispenser pour la teinture de la laine filée et des draps.

Observations. — La teinture en un seul bain n'est pas à recommander pour les nuances foncées, car le colorant, se trouvant en présence du sel de chrome ou d'alumine, forme une laque insoluble perdue pour la teinture, et cette perte compense, et au delà, l'économie de chauffage, de temps et de main-d'œuvre. Cependant, pour les teintes claires (au-dessous de 5%), on peut avoir intérêt à opérer ainsi. On prend 3% d'alun ou d'acétate de chrome à 20° B. et 1-5 à 2% d'ac. oxalique, on ajoute le colorant et on monte très lentement à 100° C. ; on s'y maintient 1 h. Les nuances sur alun sont plus fraîches et plus vives que sur chrome, mais elles résistent un peu moins à la lumière.

L'addition d'acétate d' AzH^3 au bain de teinture favorise l'unisson en ce



N° 236. — Bleu d'alizarine SNG sur mordants de fer et d'aluminium.

sens que l'excès de AzH^3 de ce sel dissout les couleurs et empêche un dépôt trop rapide sur la laine, mais cette ammoniacque se trouvant chassée par l'ébullition, l'ac. acétique mis en liberté fixe la teinture que l'on termine par addition, en plusieurs fois, d'acide acétique dilué. Si l'on emploie l'acétate d' AzH^3 , il faut se garder de mettre de l'ac. acétique au commencement de la teinture.

L'échantillon n° 222 a été teint avec le **Rouge d'alizarine S** [B.], (ac. sulfonique de l'alizarine), en mordantant avec 10 % alun, 3 % tartre et 2 % ac. oxalique, le bain de teinture renfermait 4 % de colorant en poudre, 2 % d'acétate de chaux, 0,5 % tannin ; comme nous teignons du drap, le savon a été supprimé. L'échantillon n° 227 a été teint avec 4 % du même rouge en mordantant au chrome (3 % bichromate, 2,5 % tartre).

Le **Brun d'anthracène W** [B.], (*trihydroxyanthraquinone*), (échantillon n° 228), a été teint avec 15 % de produit en pâte, sur mordant de chrome (3 % bichromate, 2,5 % tartre).

Dans l'importante série des bleus d'alizarine nous avons choisi :

l'**Alizarine cyanine R** [By.] } (*Pentahydroxyanthra-*) (Échant. n° 225
(20 % du produit en pâte). } *quinone.*) et 229.)

l'**Alizarine cyanine G** [By.] } (*Action de AzH^3 sur*) (Échant. n° 226
(20 % du produit en pâte). } *l'éther sulfurique du*
bordeaux.) et 230.)

le **Bleu d'alizarine SNG** [B.] } (*Hexahydroxyantha-*) (Échant. n° 231
(2,5 % du produit en poudre). } *quinone par l'action*
de SO^3 sur la dinitro-
anthraquinone.) et 236.)

le **Bleu d'alizarine SWN** [B.] } (*Hexahydroxyantha-*) (Échant. n° 232).
(2,5 % du produit en poudre). } *quinone par l'action*
de SO^3 sur l'antra-
chrysonne.)

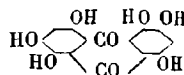
et le **Bleu d'alizarine acide** } (*Hexahydroxyantha-*)
2 B [M.] } *quinone par l'action* (Échant. n° 233).
(3 % du produit en poudre). } *de SO^3 sur l'antra-*
chrysonne.)

L'ancien **Bleu d'alizarine S W** [B.], (échantillon n° 234), est une dihydroxy- β -anthraquinoléinequinone. Son isomère le **Vert d'alizarine S en pâte** [M.], est une dihydroxy- α -anthraquinoléinequinone (échantillon n° 238).

Toutes ces couleurs ont été teintées sur mordant de chrome (4 % bichromate et 5 % tartre), sauf le *bleu d'alizarine acide 2 B* et le *vert d'alizarine à l'acide G* teints 1 h. 1/2 à l'ébullition avec 3 % de bleu, 2,5 % sulfate de soude et 3,5 % $SO^3 H^2$; la couleur a été développée par ébullition, pendant 1 h., avec 5 % fluorure de chrome (M.).

TABLEAUX DES COULEURS

NOM DES CORPS SOUIS À LA RÉACTION.	RÉACTIFS.	NATURE ET TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION.	FORMULE DES COULEURS FORMÉES.
PREMIÈRE			
I. — ANTHRA-			
<i>Couleurs dérivées de l'antra-</i>			
Anthracène.	SO ³ H ² à haute température puis soude à 150-250° C.		
Dichloro-anthracène (p. f. 209° C.).	SO ³ .	A 60° C.	
Dibromo-anthracène (p. f. 221° C.).	—	—	
Tribromo-anthracène (p. f. 160° C. environ).	—	—	
Tétrabromo-anthracène (p. f. 254° C.).	SO ³ .	A 60° C.	
<i>Couleurs dérivées de l'antraquinone et de</i>			
Anthraquinone.	Azotate de mercure.		
—	SO ³ .	A 60° C.	
Dichloro-antraquinone.	Soude ou potasse.	130-260° C.	
Dibromo-antraquinone.	—	130-260° C.	
β - dibromo - anthraquinone (p. f. 265° C.).	SO ³ .	60° C.	
Amino-antraquinone.	SO ³ H ² à 40 % SO ³ .		
Dinitro-antraquinone et ses isomères obtenus par nitration directe de l'antraquinone.	SO ³ H ² et BoO ³ H ³ .		
— —	SO ³ H ² à 40 % SO ³ .		
— —	5 à 10 p. — —	3 h. à 100-130° C., puis le produit formé est chauffé 5 h. à 130° C., avec 10 p. SO ³ H ² , à 66° B.	
— —	SO ³ H ² à 10 % SO ³ .	—	
— —	— —	A 160° C. Le produit isolé est chauffé 5 h. à 130° C., avec 10 p. SO ³ H ² , à 66° B.	
α-dinitro-antraquinone.	— —	— —	
— —	On réduit partiellement et traite ensuite par SO ³ H ² fumant, à 130° C.		



DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE.

NOM COMMERCIAL.	LITTÉRATURE.	PROPRIÉTÉS. — OBSERVATIONS.
PARTIE CÈNE. <i>cène et de ses dérivés.</i>		
	B. F. 102979. P. A. F. 5106. — — P. A. F. 5251.	} Il se forme des hydroxyanthraquinones.
<i>ses dérivés (sauf les dérivés hydroxylés).</i>		
Alizarine. Alizarine.	B. F. 85834. D. R. P. 65182. B. F. 83557. — P. A. F. 5251.	D'après le brevet il se forme de l'alizarine et de la purpurine. Il se forme des polyhydroxyanthraquinones.
Les couleurs qui se forment dans ces réactions portent le nom générique de bleus d'anthracène [B.]. Il existe plusieurs marques qui donnent en teinture des bleus plus ou moins verdâtres; ce sont : le bleu d'alizarine S N G [B.], le bleu foncé d'alizarine S N W [B.] et le bleu d'alizarine S W N [B.].	D. H. P. 6526. D. R. P. 79768. D. R. P. 6526. D. R. P. 67102. — D. R. P. 71435. D. R. P. 72685. D. R. P. 76262.	Avec SO^2H^2 à 60° B. il se forme l'hexahydroxyanthraquinone et son isomère l'hexacyanine; avec l'ac. à 66° B. on a l'hexahydroxyanthraquinone et une petite quantité de matière azotée ressemblant au produit de AzH^3 sur l'hexahydroxyanthraquinone; avec SO^2H^2 à 66° B., la quinone diminue et la matière azotée augmente; avec SO^2H^2 à 20 % SO^3 il se produit des ac. sulfoniques. La couleur est plus verdâtre que la précédente. Le produit, insoluble dans l'eau teint en bleu les mordants de chrome. On peut aussi réduire par un métal en milieu sulfurique fumant, en chauffant à 130° C. Les couleurs dérivées des D. R. P. 67102, 71435 et 76262, traitées, quelques heures à 175-180° C., par AzH^3 , deviennent moins solubles et teignent la laine chromée en nuances plus vertes (D. R. P. 77721).

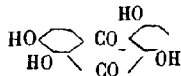
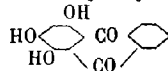
Sulfo-anthraquinone.	Soude.	180-260° C.	
Anhydride phtalique. Ac. phtalique.	Pyrocatechine. Vératrol.	AlCl ³ .	
<i>Couleurs dérivées des</i>			
<i>m.</i> -hydroxy-anthraquinone.	Soude.	180° C.	
—	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	On saponifie les éthers sulfuriques intermédiaires.	
<i>Couleurs dérivées des</i>			
I. — Ali-			
Alizarine.	Cl dans CS ² .	A froid.	<i>Dérivés chlorés.</i>
Alizarine sulfonique.	Cl.		
Alizarine.	SbCl ³ .	90-100° C.	
Alizarine disulfonique.	Cl.		
Alizarine.	SbCl ³ .	100° C.	
Alizarine.	Br dans CS ² .		<i>Dérivés bromés.</i>
Alizarine sulfonique.	Br.		
Alizarine.	Br.	Au bain-marie.	
Alizarine disulfonique.	Br.		
Alizarine.	Br et I.	A 180° C.	
β-nitralizarine.	AzH ³ et H ² S.		<i>Dérivés aminés.</i>
—	SO ⁴ H ² , érythrite ou glucose.	A 90-100° C.	
—	HCl et méthylaniline.	A 150° C.	
α- —	On réduit.		
Alizarine.	Vapeurs nitreuses.		<i>Dérivé β-nitré.</i>
Dinitro-hydroxyanthraquinone.	Soude à 20 %.	A l'ébullition.	
Alizarine.	SO ⁴ H ² et BoO ³ H ³ .	AzO ³ H.	
—	Ac. acétique.	AzO ³ H.	
—	SO ⁴ H ² à 66° B.	—	
Diacétylizarine.	AzO ³ H (d = 1.5).	0° C.	<i>Dérivé α-nitré.</i>
Mono ou dibenzoylizarine	SO ⁴ H ² à 66° B.	AzO ³ H (quant. théor.).	
—	SO ⁴ H ² fumant.	AzO ³ H, à 5-10° C.	
—	SO ⁴ H ² et AsO ⁴ H ³ .	AzO ³ H.	
Alizarine.	SO ⁴ H ² fumant.	A 130-140° C.	<i>Dérivés sulfoniques.</i>
Anthraquinone α-disulfo.	KOH.	180° C.	
Alizarine.	3 p. SO ⁴ H ² à 20 % SO ³ .	100-150° C.	
	15 p. SO ⁴ H ² à 66° B., puis 10 p. SO ⁴ H ² et 1/2 p. AzO ³ H.	120-170° C.	

Alizarine V ₁ nouvelle [B.], alizarine n° 1 [M.], alizarine 1 ^{re} [By.].	s. f. 83557, add. et B. f. 88621.	Pâte ocreuse insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool en jaune rouge), et dans NaOH en violet. La solution sulfurique rouge jaune foncé précipite en jaune orangé par dilution. Teint les mordants métalliques.
Alizarine.	157.	Le rendement est très faible.
Alizarine.	281.	Le rendement atteint 50 %.
<i>monohydroxyanthraquinones.</i>		
Alizarine.		
	D. R. P. 67063.	
<i>dihydroxyanthraquinones.</i>		
Alizarine.		
	206.	Donne en teinture nuances plus orangées que celles d'alizarine.
	D. R. P. 77179.	Cl remplace SO ³ H.
	206.	Le dérivé dichloré formé teint les mordants en orangé.
	D. R. P. 78612.	2Cl remplacent 2SO ³ H.
		Il se forme un dér. tétrachloré qui ne teint plus les mordants.
	D. R. P. 77179.	Sur mordants d'alumine le bromo-alizarine donne des rouges moins violets que ceux d'alizarine et sur fer des violets moins bleus.
		Br remplace SO ³ H.
	D. R. P. 78642.	Le dérivé dibromé qui prend naissance teint en orangé les mordants d'alumine et en bleu ceux de fer.
		2Br remplacent 2SO ³ H.
		La tétrabromalizarine ne teint pas.
Marron d'alizarine [B.].	247.	Teint en marron les mordants d'alumine et en brun foncé ceux de chrome. (N'est pas dans le commerce.)
Grenat d'alizarine [M.].	28.	N'est pas dans le commerce.
	75.	
	6, 9, 55.	
Orangé d'alizarine A [D.], alizarine OR ou OB [By.].	231.	Pâte brun jaune insoluble dans l'eau, soluble en rouge fuchsine dans NaOH et en jaune brun dans SO ⁴ H ² . Teint en orangé les mordants d'aluminium et en brun rouge ceux de chrome.
	D. R. P. 74562.	
	218, 219.	
	D. R. P. 74431.	
	75, 218.	
	D. R. P. 66811.	
	D. R. P. 74431.	
	D. R. P. 69933, 74598.	
	86, 217.	Il se forme deux isomères α et β; l'ac. β correspond à la purpurine.
	87, D. R. P. 74212.	Il est peut-être identique à l'ac. α.
	D. R. P. 3565.	Poudre jaune orangé soluble dans l'eau en jaune rouge, teignant les mordants métalliques.
Alizarine S [B.], Alizarine WS [M.], Alizarine en poudre W [By.], carmin d'alizarine.	D. R. P. 15616.	D'après le brevet il se formerait un dérivé nitré qui par SO ⁴ H ² , remplacerait AzO ² par SO ³ H.

Alizarine sulfonique benzoylée.	SO ⁴ H ² et PhO ² H. SO ⁴ H ² à 20-40 % SO ³ . AzO ² H.	130-170° C.
Alizarine.	SO ⁴ H ² et MnO ² .	
—	1 p. SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	24-48 h., à 35-40° C., puis saponification avec HCl ou SO ⁴ H ² dilués.
—	20 p. SO ⁴ H ² à 80 % SO ³ .	30-50° C.
—	Electrolyse en milieu sulfurique. SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	— Le produit isolé est mis à digérer avec AzH ³ .
Xanthopurpurine carbonique.		
Xanthopurpurine.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	A 30-40° C.
Quinizarine.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	L'éther sulfurique intermédiaire est saponifié.
Anthrarufine.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	L'éther intermédiaire est saponifié.
Ac. anthraflavique.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	—
Ac. isoanthraflavique.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	—
Anthragallo.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	24-48 h., à 35-40° C., puis saponification de l'éther sulfurique — Le produit isolé est mis à digérer avec AzH ³ .

Dérivé nitrosulfonique.

Dérivés hydroxylés.



II. — Xantho-

Dérivé carbonique.

Dérivé hydroxylé.

III. — Qui-

Dérivé hydroxylé.

IV. — Anthra-

Dérivé hydroxylé.

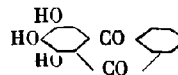
V. — Ac. anthra-

Dérivé hydroxylé.

VI. — Ac. isoan-

Dérivé hydroxylé.

Couleurs dérivées des
I. — Brun d'antra-

	D. R. P. 19721. D. R. P. 56952. D. R. P. 74212.	Il se forme un mélange d'ac. disulfoniques isomères. Il se forme une α -nitrosulfo-alizarine.
purpurine.	B. F. 104146.	
Bordeaux d'alizarine (By.), alizarine cyanine 3R (By.).	D. R. P. 60855. D. R. P. 64418. D. R. P. 74353. D. R. P. 61919.	Il se forme une hexahydroxyanthraquinone. — la même —
purpurine.		
Bordeaux de xanthopurpurine.	D. R. P. 63693.	Produit naturel, existant dans la garance et teignant les mordants d'alumine en orangé et ceux de fer en brun faible.
nizarine.		
Bordeaux de quinizarine.	D. R. P. 63693.	
rufine.		
Bordeaux d'anthrurufine.		
flavique.		
Bordeaux anthrurufinique.	D. R. P. 69842.	
thraflavique.		
Bordeaux isoanthrurufinique.	D. R. P. 69842.	
trihydroxyanthraquinones. cène (<i>anthragallol</i>).		
Bordeaux d'anthragallol.	D. R. P. 60855. D. R. P. 61919.	Le brun d'anthracène  est une pâte brun foncé insoluble dans l'eau, soluble en jaune dans l'alcool, et en bleu vert dans NaOH. La solution sulfurique est rouge brun, elle précipite en brun par dilution. Teint les mordants de chrome en brun.

	SO ⁴ H ² à 20 % SO ³ . SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	100-150° C. 24-48 h., à 35-40° C. puis saponification. L'éther sulfurique intermédiaire est mis à digérer avec AzH ³ .
Flavopurpurine.	SO ⁴ H ² et BoO ³ H ³ .	AzO ³ H.
—	— AsO ³ H ³ .	AzO ³ H.
Benzoylflavopurpurine.	SO ⁴ H ² à 20 % SO ³ .	AzO ³ H.
Flavopurpurine.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	100-150° C. 24-48 h., à 35-40° C., puis saponification.
—	Electrolyse en milieu sulfurique.	—
—	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	le produit intermédiaire isolé est mis à digérer avec AzH ³ .
—	SO ⁴ H ² et MnO ² .	En présence d'ac. arsénieux.
—	— —	—
β-nitroflavopurpurine.	— —	—
Isopurpurine disulfoniq.	Cl.	AzO ³ H.
—	SO ⁴ H ² et AsO ³ H ³ .	100-150° C.
Isopurpurine.	SO ⁴ H ² à 20 % SO ³ .	24-48 h., à 35-40° C. puis saponification.
—	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	—
—	Electrolyse en milieu sulfurique.	le produit intermédiaire isolé est mis à digérer avec AzH ³ .
—	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	En présence d'ac. arsénieux.
—	SO ⁴ H ² et MnO ² .	—
β-nitro-isopurpurine.	SO ⁴ H ² et MnO ² .	—
Hydroxyflavopurpurine.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ . SO ⁴ H ² et MnO ² . — et As ² O ³ , puis MnO ² .	L'éther sulfurique est saponifié.

II. — Pur-

Dérivé sulfonique.
Dérivés hydroxylés.

III. — Flavo-

Dérivé nitré.
Dérivé α-nitré.

Dérivé sulfonique.
Dérivés hydroxylés.

IV. — Isopurpu-

Dérivé chloré.
Dérivé nitré.
Dérivé sulfonique.

Dérivés hydroxylés.

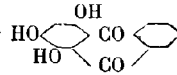
Couleurs dérivées des

I. — Hydroxyfla-

purine.

bordeaux de pur-
purine.

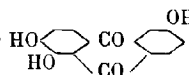
D. R. P. 3565.
D. R. P. 60855.
D. R. P. 61919, 69842.

La *purpurine*  est une pâte rouge brun soluble en rouge fuchsine dans NaOH et en rouge dans SO³H². Par dilution cette dernière solution précipite en rouge brun. Teint les mordants métalliques.

purpurine.

Alizarine 3 S [B.].
bordeaux de flavo-
purpurine.

D. R. P. 74562.
D. R. P. 74598.
D. R. P. 70515.
D. R. P. 3565.
D. R. P. 60855.

La *flavopurpurine*  est en pâte jaune brun insoluble dans l'eau, soluble en violet dans NaOH et en brun dans AzH³. La solution sulfurique jaune brun précipite en orangé jaune par dilution. Teint les mordants métalliques.

D. R. P. 74353.

Il se forme l'hexahydroxyanthraquinone de la D. R. P. 64418.

D. R. P. 61919.

D. R. P. 69842.

D. R. P. 69933.

—

Il se forme une anthraquinone.

rine (*anthrapurpurine*).

Alizarine 2 S [B.].

D. R. P. 78642.
D. R. P. 74598.
D. R. P. 3565.

Les 2SO³H sont remplacés par 2Cl.Il se forme l' α -dérivé.Teint la laine chromée en bordeaux jaunâtre, sur mordant d'alumine; le rouge qu'elle donne est un peu plus jaune que celui de l'*alizarine S*.

bordeaux d'isopur-
purine.

D. R. P. 60855.

D. R. P. 74353.

Il se forme l'hexahydroxyanthraquinone de la D. R. P. 66155.

D. R. P. 61919.

D. R. P. 69842.

D. R. P. 69933.

Il se forme une anthraquinone.

tetrahydroxyanthraquinones.

vopurpurine.

D. R. P. 67061.

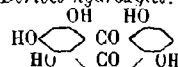
D. R. P. 69842.

D. R. P. 69933.

Hydroxyisopurpurine.	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ . SO ⁴ H ² et MnO ² . — et As ² O ³ , puis MnO ² .	
Bordeaux d'alizarine.	SO ⁴ H ² et Bo ³ H ³ . — AsO ⁴ H ² .	AzO ³ H.
—	SO ⁴ H ² et MnO ² .	—
—	SO ⁴ H ² et MnO ² .	On traite par AzH ³ les produits interméd.
—	SO ⁴ H ²	On traite l'éther sulfu- rique par AzH ³ , puis oxyde par MnO ² .
—	Persulfate en présence de AzH ³ .	A froid en solution aqueuse. Sulfite de AzH ³ .
—	SO ⁴ H ² .	A 100-150° C.
—	20 p. SO ⁴ H ² .	A 200° C.
—	—	le produit intermé- diaire isolé est mis à digérer avec AzH ³ .
—	Electrolyse en milieu sulfurique.	
—	3 p. AzO ³ H (d = 1.5), puis 10 p. ac. acét.	12 à 18 h.
Anthrachrysonne disulfo.	Cl.	On réduit.
Dinitro-anthrachrysonne.		Sulfure de sodium.
Tétranitro-anthrachry- sonne.		Chlorure d'étain.
Dinitro-anthrachrysonne disulfonique.	SO ⁴ H ² ou HCl.	10 h., à 130-160° C.
Anthrachrysonne.	4 à 5 p. SO ⁴ H ² fumant.	A 100° C.
Dinitro-disulfo-anthra- chrysonne.		Sulfure de sodium.
		Chlorure d'étain.
Anthrachrysonne disulfo- nique.		AzO ³ H.
Anthrachrysonne.		—

II. — Hydroxyiso-

III. — Bordeaux

*Dérivés nitrés.**Dérivés hydroxylés.*

IV. — Antrha-

*Dérivé chloré.**Dérivés aminés.**Dérivés nitrés.**Dérivé sulfonique.**Dérivés aminosulfoniques.**Dérivés nitrosulfoniques.*

purpurine.

D. R. P. 67061.
D. R. P. 69842.
D. R. P. 69933.

l'alizarine.

D. R. P. 74562.
D. R. P. 74598.

Il se forme le β -dérivé.
Il se forme l' α -dérivé.

princyanine R
yl.

D. R. P. 62018.

Poudre rouge brun soluble dans l'ac. acétique glacial en orangé avec fluorescence vert mousse. La solution alcoolique est bleue, la solution sulfurique bleu pur avec fluorescence rouge. Teint en violet la laine aluminée et en bleu la laine chromée.

princyanine G
yl.

D. R. P. 62019.

Teint plus bleu que la précédente. Les alcalis à l'ébullition lui font perdre AzH^3 en redonnant le bordeaux.

P. A. F. 5011.

La leucobase se dissout en bleu violet dans AzH^3 , en bleu indigo dans NaOH et en bleu dans SO^4H^2 . Teint en violet bleu les mordants d'alumine et en bleu vert ceux de chrome. La nouvelle couleur teint en vert, les mordants de chrome.

D. R. P. 79680.

Il se forme une couleur amino-sulfonée.
Il se forme un ac. sulfonique soluble.
Il se forme une hexahydroxyanthraquinone.

D. R. P. 82346.
D. R. P. 62505, 63692.
D. R. P. 64418.
D. R. P. 66917.

D. R. P. 74353.

Il se forme l'hexahydroxyanthraquinone de la D. R. P. 64418.

D. R. P. 70782.

Il se forme une nitropentahydroxydiquinone.

chryson.

Le bleu d'alizarine à l'acide 2 [M.] est un dérivé hydroxylic de l'anthrachryson; et le vert d'alizarine à l'acide G [M.] doit dériver des nitro-anthra-chrysones, mais il a beaucoup moins d'intérêt que le bleu ci-dessus.

D. R. P. 78642.

Les $2SO^3H$ sont remplacés par $2Cl$.

D. R. P. 81741.

La couleur teint en vert les mordants de chrome.

D. R. P. 72552.

La couleur teint en bleu la laine chromée.

D. R. P. 71964.

Les groupes sulfo sont enlevés. Le produit formé teint la laine chromée en brun et en brun orangé les mordants d'alumine.

D. R. P. 70803.

L'ac. disulfo formé teint directement la laine en jaune, la laine chromée en jaune pur et la laine aluminée en rouge orangé.

D. R. P. 73684.

Teint en vert les mordants de chrome. En traitant le produit de réduction par un ac. minéral jusqu'à insolubilisation, on a un nouveau colorant qui sur mordants de chrome teint la laine et le coton en vert gris allant au noir bleuté (D. R. P. 77720).

D. R. P. 70806.

Teint en bleu la laine chromée. En le faisant bouillir avec les alcalis on a une nouvelle couleur soluble dans l'eau et teignant en bleu pur les mordants de chrome (D. R. P. 75490).

D. R. P. 73605.

Il se forme un ac. dinitrodisulfonique de l'anthrachryson qui teint en brun. Ce corps chauffé avec HCl ou SO^4H^2 perd ses deux groupes sulfo (D. R. P. 71964).
Il se forme un tétranitro teignant les mordants de chrome en brun, et ceux d'alumine en brun rouge.

Couleurs dérivées des

I. — Bordeaux

Bordeaux de purpurine.	SO ⁴ H ² et MnO ² ou AsO ⁴ H ³ .	A 15° C.
— —	SO ⁴ H ² fumant faible.	A 100-150° C.
— —	20 p. SO ⁴ H ² à 80 % SO ³ .	A 30° C.
— —	20 p. SO ⁴ H ² à 66° B.	A 200° C.

II. — Bordeaux

Bordeaux de flavopurpurine.	SO ⁴ H ² et MnO ² .	A 15° C.
— —	SO ⁴ H ² et MnO ² .	Le produit intermédiaire est traité par AzH ³ .
— —	SO ⁴ H ² fumant faible.	A 100-150° C.
— —	20 p. SO ⁴ H ² à 80 % SO ³ .	A 30° C.
— —	20 p. SO ⁴ H ² à 66° B.	A 200° C.

III. — Bordeaux

Bordeaux d'isopurpurine.	SO ⁴ H ² et MnO ² .	Le produit intermédiaire est traité à l'ébullition par l'eau ou les ac. étendus.
— —	SO ⁴ H ² et MnO ² .	Le produit intermédiaire est traité par AzH ³ .
— —	SO ⁴ H ² fumant faible.	A 100-150° C.
— —	SO ⁴ H ² à 80 % SO ³ .	A 30° C.
— —	— 66° B.	A 200° C.

IV. — Alizarine

Alizarine cyanine R.	AzO ² H (d=1.5) dans ac. acétique.	
— —	SO ⁴ H ² à 70 % SO ³ .	
— —	Persulfate en présence de AzH ³ .	
Alizarine cyanine G.	SO ⁴ H ² fumant faible.	A 90-150° C.

Couleurs dérivées des

I. — Rufi-

Ac. rufgallique.	SO ⁴ H ² à 70-80 % SO ³ .	On saponifie avec SO ⁴ H ² à 60° B., à 160-180° C.
— —	— —	Le produit non saponifié est isolé et mis à digérer avec AzH ³ .

pentahydroxyanthraquinones.

de purpurine.

purpurine-cyanine. D. R. P. 62506.
D. R. P. 63692.
D. R. P. 64418.

Il se forme un ac. sulfonique soluble.
Il se forme des produits plus hydroxylés.

de flavopurpurine.

flavopurpurine - cyanine. D. R. P. 62504, 62505.
D. R. P. 62019.
D. R. P. 63692.
D. R. P. 64418.

Mêmes propriétés que l'alizarine cyanine.

Il se forme un ac. sulfonique soluble.

Il se forme des dérivés plus hydroxylés.

d'isopurpurine.

isopurpurine-cyanine. D. R. P. 62504, 62505.
D. R. P. 62019.
D. R. P. 63692.
D. R. P. 64418.

Teint la laine chromée en nuances plus verdâtres que l'alizarine cyanine.

Il se forme un ac. sulfonique soluble.

Il se forme des dérivés plus hydroxylés.

cyanine R.

D. R. P. 70782.
P. A. F. 5814.
D. R. P. 79680.
P. A. F. 5128.

Il se forme une nitropentahydroxyanthradiquinone.

Il se forme une hexahydroxyanthraquinone.

La couleur semble être identique à celle résultant de l'action de AzH^3 sur l'anthradiquinone de la cyanine (D. R. P. 68112).

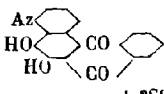
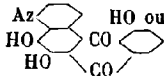
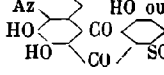
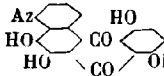
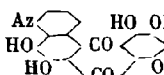
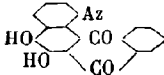
Poudre noire soluble dans l'eau en violet bleu rougissant par les acides, bleuisant par AzH^3 et verdissant par les alcalis. Teint les mordants d'alumine en nuances plus bleues que celles de la cyanine non sulfonée; teint en bleu vert les mordants de chrome.

hexahydroxyanthraquinones.

gallol.

bordeaux de rufigallol. D. R. P. 62531.
D. R. P. 61919.

Le rufigallol $(HO)^3HC \begin{matrix} < CO \\ > CO \end{matrix} C^3H(OH)^3$ obtenu par l'action de SO^2H^2 sur l'ac. gallique (1, 83, 84, 143, 167, 181, 185, 198) est une poudre brun rouge insoluble dans l'eau, soluble en bleu dans NaOH et en rouge dans SO^2H^2 .
— Le bordeaux de rufigallol teint la laine chromée en bordeaux brun.

NOM DES CORPS SOUIS A LA RÉACTION.	RÉACTIFS.	FORMULE DES COULEURS FORMÉES.
DEUXIÈME PARTIE. — Couleurs		
I. — 5 ANTHRAQUINOLÉINEQUI-		
o-nitranthraquinone. β-nitralizarine.	Glycérine et HCl. Glycérine et SO ⁴ H ² .	 <p style="text-align: center;">— + 2SO³HNa</p> <p style="text-align: center;"><i>Dérivés nitrés.</i></p>
Bleu d'alizarine.	Bisulfite de soude.	
Bleu d'alizarine.	4 p. 5 SO ⁴ H ² à 20 °/o SO ² , 1 p. 5 ac. nitrique à 47° B., entre 0 et 20° C.	
Bleu d'alizarine nitré.	NaOH et glucose à 70-80° C.	<i>Dérivé sulfonique.</i>
Bleu d'alizarine.	SO ⁴ H ² fumant faible à 50° C.	
Amino et nitralizarine α-sul-	Glycérine et SO ⁴ H ² .	
fonique	— —	
Amino et nitralizarine β-sul-	— —	
fonique.		
§ 2. — Dérivés		
Amino-flavopurpurine.	7 p. SO ⁴ H ² , 1/2 p. glycérine, 1/2 p. nitrobenzène 8 h. à 110° C.	 <p style="text-align: center;">HO ou 5</p> <p style="text-align: center;"><i>Dérivés sulfoniques.</i></p>
Amino-isopurpurine.	—	
Bleu vert d'alizarine.	HCl à 160° C.	
Bleu d'alizarine.	SO ⁴ H ² à 70 °/o SO ² .	 <p style="text-align: center;">HO ou 5</p> <p style="text-align: center;">SO³H ou 2</p>
Bleu vert d'alizarine.	10 p. SO ⁴ H ² concentré à 120° C.	
Vert d'alizarine.	Bisulfite.	
§ 3. — Dérivés		
Nitroquinizarine.	Glycérine et SO ⁴ H ² .	 <p style="text-align: center;">HO</p>
Bleu indigo d'alizarine.	Sublimation.	
Vert d'alizarine.	HCl à 180° C.	
§ 4. — Dérivés		
Bleu d'alizarine.	SO ⁴ H ² à 80 °/o.	 <p style="text-align: center;">HO OH ou 4</p>
Bleu indigo d'alizarine.	Bisulfite de sodium.	
II. — 6 ANTHRAQUINO-		
α-nitralizarine.	SO ⁴ H ² à 66° B., glycérine et ac. picrique.	
α-aminalizarine sulfonique.	— —	
α-nitro-flavopurpurine.	Glycérine et SO ⁴ H ² .	
α-nitro-isopurpurine.	— —	

COMMERCIAL.	LITTÉRATURE.	PROPRIÉTÉS. — OBSERVATIONS.
<i>dérivées des anthraquinoléinequinones.</i>		
NONE. — § 1^{er}. — Dérivés dihydroxylés.		
m d'alizarine M., bleu d'a- zarine R et G W By. l.	D. R. P. 26197. 119, 207, 214, 221, B. M., 1884, 327.	Teint en jaune la laine et la soie. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool en bleu. Par HCl cette dernière solution devient jaune rouge, par NaOH verte. La solution sulfurique est rouge cramoisi, par dilution elle devient jaune rouge.
m d'alizarine S B.	235, D. R. P. 17695, 23008, 54340. D. R. P. 59190. — D. R. P. 46654. D. R. P. 50164. D. R. P. 50708.	Poudre chocolat, soluble dans l'eau en jaune brun, inso- luble dans l'alcool et soluble en bleu violet dans NaOH. La solution sulfurique jaune foncé précipite en brun par dilution. Peu soluble dans l'eau en bleu rouge, soluble dans les alcalis en vert bleu. On solubilise par le bisulfite.
trihydroxylés.		
m d'hydroxyali- zarine. m vert d'aliza- zine. rt d'alizarine ... rt d'alizarine S B.]	D. R. P. 54624. — 89, 129, 280. D. R. P. 46654, 89. 89, 129, D. R. P. 46654, 47252. D. R. P. 46654, 47252.	Teint la laine et sa combinaison bisulfite se s'imprime sur coton. C'est un isomère du précédent. La solution aqueuse se décompose à chaud en laissant dé- poser du vert. La solution sodique est violette.
tetrahydroxyles.		
	89, D. R. P. 58480. 129. 280.	Ce dérivé existe en petite quantité dans le vert d'alizarine dont on peut l'extraire par le nitrobenzène bouillant.
pentahydroxylés.		
m indigo d'aliza- zine B.] m indigo d'aliza- zine S [B.]	89, 129, 280, D. R. P. 47752. D. R. P. 47752.	Pâte brun noir soluble en rouge dans l'eau froide, à chaud il y a format. de bleu indigo. La solut. sodique est bleue.
LEINEQUINONE.		
rt d'alizarine S m pâte [M.]	D. R. P. 67470. D. R. P. 74212. D. R. P. 70665.	Sert, comme son isomère, à l'impression du coton.

LITTÉRATURE DES COULEURS D'ANTHRACÈNE

1^{re} PARTIE. — BIBLIOGRAPHIE

1. ROBIQUET.....	C. R.	1836	49	204	46. ROBIQUET & COLLIN.....	B. M.	1826	1	126
2. GERHARDT.....		1849		222	47. KUHLMANN.....				146
3. DE LALANDE...		1874	79	669	48. SCHUTZENBERGER & H. PARAF.....			31	503
4. ROSENSTIEHL..				680	49. SCHUTZENBERGER & SCHIFFERT.....			34	70
5. —				764	50. SCHUTZENBERGER & MATHIEU PLESSY.....			27	346
6. —		1876	82	86	51. ROSENSTIEHL..		1874	44	444
7. —				1394	52. —		1875	45	55
8. —				1455	53. STROBEL.....				631
9. —			83	73	54. ROSENSTIEHL..		1876	46	117
10. —				827	55. —				160
11. —		1877	84	559	56. —				247
12. —				1092	57. —				286
13. GIRARD & PABST		1880	91	570	58. ROSENSTIEHL..			1877	47
14. COLIN et ROBIQUET.....	A. ch.	1826	34	225	59. —				484
15. GAULTIER DE CLAUDRY & PERSOZ	(2)		8	64	60. ROSENSTIEHL..				595
16. LAURENT.....	(3)	1835	60	220	61. H. KOEHLIN & PRUD'HOMME..		1878	48	667
17. —			61	113	62. KOPP.....				949
18. —			66	148	63. ROSENSTIEHL..		1879	49	409
19. ROSENSTIEHL..	(5)	1877	12	519	64. CARO.....			60	137
20. —		1878	15		65. SCHUNCK.....	C. N.		23	257
21. SCHÜTZENBERGER.....	Bl.	1862	4	12	66. PERKIN.....	Soc.	1870		133
22. ROSENSTIEHL..		1875	23	153	67. —		1871		15
23. WIDMANN.....			24	359	68. —		1871		133
24. PRUDHOMME...		1877	28	62	69. —				1109
25. ROSENSTIEHL..		1878	29	400	70. —		1873		19
26. —			—	434	71. —				415
27. BERTHELOT...		1886	45	78	72. —				425
28. LAUTH.....		1891	6	836	73. —		1874		401
29. PRUDHOMME et RABAUT.....		1893	9	131	74. —		1876		578
30. TRILLAT.....				565	75. —				851
31. Alizarine artificielle.....	M. S.	1869		873	76. —			30	578
32. —				913	77. AUERBACH.....			35	800
33. BOLLEY.....				1065	78. —			47	679
34. KOPP.....				1138	79. HABERMANN... M.			5	228
35. MEISTER & LUCIUS.....		1870		61	80. GEORGEVICS.. M.	1885	6	754	
36. KOPP.....				157	81. RUNGE..... J. pr.	1835		374	
37. CALVERT.....				551	82. HIGGIN.....	1849		1	
38. REVERDIN.....		1877		679	83. LÖVE.....	1868	107	206	
39. AUERBACH.....		1872		43	84. —.....			345	
40. —				686	85. v. PERGER....	1878(2)	13	131	
41. KOPP.....		1875		486	86. —.....			174	
42. CHATEAU.....		1876		[7, 152, 301, 401]	87. SCHMIDT.....	1891	43	232	
43. GRAEBE & LIEBERMANN.....		1879		394	88. SCHMIDT et GATTERMANN.....			—	246
44. ROSENSTIEHL..				564	89. —			44	103
45. PERKIN.....				971					

BIBLIOGRAPHIE.

1431

90. SCHIEL.....	A.	1846	60	79	NECKL.....	1887	241	266
91. SCHUNCK.....		1848	66	174	127. —		240	300
92. DEBUS.....				197	128. NOAH.....		241	270
93. WOLFF & STRECKER...		1850	75	1	129. GRAEBE & PHILIPS.....		276	21
94. STRECKER....				12	130. GRAEBE.....	B.	1868	1 36
95. ROCHLEDER...			80	324	131. GRAEBE & LIEBERMANN.			49
96. SCHUNCK.....		1852	81	336	132. — —			104
97. ANDERSON....		1856	98	51	133. — —			106
98. —			122	294	134. — —			186
99. STENHOUSE...		1864	130	325	135. — —		2	14
100. —				343	136. — —			332
101. MARTIUS & GRIESS.....			134	375	137. CARSTANJEN..			632
102. BAEYER.....			140	291	138. GRAEBE & LIEBERMANN			678
103. STENHOUSE & MULLER....		1867	142	86	139. CARO, GRAEBE &LIEBERMANN.	1870	3	359
104. GRAEBE.....			146	1	141. —			360
105. GRAEBE.....			149	1	142. GRAEBE & LIEBERMANN.			634
106. — & LIE- BERMANN....	(Sup.)	1870	7	241	143. JAFFÉ.....			694
107. PERKIN.....		1871	158	319	144. LIEBERMANN..	1871	4	108
108. BARTH & SEN- HÖFER.....		1871	159	217	145. BÖTTGER & PETERSEN...			226
109. GRAEBE & LIE- BERMANN....		1871	160	121	146. LIEBERMANN..			230
110. BÖTTGER & PETERSEN...				145	147. AGUIAR & BAEYER.....			251
111. MARTHA.....			161	305	148. PETERSEN....			301
112. LIEBERMANN & CHOJNACKI..			162	321	149. SCHUNCK.....			359r.
113. BARTH & SEN- HÖFER.....			164	113	150. AUERBACH...			979
114. FAUST.....		1873	165	231	151. LIEBERMANN..	1872	5	868
115. BÖTTGER & PE- TERSEN.....		1873	166	147	152. ZINCKE.....	1873	6	317
116. BARTH & SEN- HÖFER.....			—	170	153. GRIMM.....			506
117. LIEBERMANN & GIESEL.....		1876	183	145	154. SCRUNCK....			573r.
118. — TROSCHE & FISCHER..				213	155. KÉKULÉ & FRANCHIMONT		5	906
119. BRUNCK & GRAEBE.....			201	333	156. LIEBERMANN..	1874	7	805
120. CARO.....			201	353	157. BAEYER & CARO.....			968
121. BAEYER & CARO		1880	202	135	157 a. KUNDT....			972
122. LIEBERMANN & GIESEL.....		1882	212	10	158. WEITH & BINDSCHEDLER			1785
123. LIEBERMANN SIMON.....				25	159. PICCARD....			1875
124. LIEBERMANN & SEIDLER..				36	160. BAEYER & CARO.....	1875	8	152
125. BAEYER & DREWSSEN...				346	161. LIEBERMANN & TROSCHE...			379
126. LIEBERMANN & V. KOSTA-					162. — —			381
					163. CLAUS & WILL- GERODT....			530
					164. CLAUS.....			532
					165. FUCHS.....			625
					166. FITZ.....			631
					167. KLOBUKOWSKI & NOELTING.			931

168. LIEBERMANN & FISCHER.....			207. BRUNCK.....		522
169. — —	974		208. SCHUNCK & RÖMER.....		431
170. — —	1102		209. — —		969
171. AUERBACH & GESSERT (E. P.).....	1105		210. — —		1176
172. SCHARDINGER..	1369		211. VOCEL.....		1366
173. SCHUNCK & RÖMER.....	1487		212. LIEBERMANN..		1610
174. LIEBERMANN & GIESEL.....	1628		213. LIEBERMANN..		1618
175. ULLRICH & PERGER.....	1643		214. GRAEBE.....		1646
176. PERKIN.....	1876	9	215. LIEBERMANN..	1879	12 182
177. SCHUNCK & RÖMER.....	131		216. FRAUDE.....		241
178. ULRICH & PERGER.....	281		217. GRAEBE.....		571
179. SCHUNCK & RÖMER.....	379		218. SCHUNCK & RÖMER.....		583
180. — —	574		219. — —		1008
181. WIDMANN....	678		220. LIEBERMANN & DEHNST....		1287
182. ROSENSTIEHL..	680		221. GRAEBE.....		1416
183. PLATH.....	856		222. JACKSON & WHITE.....		1965
184. BAYER.....	946		223. V. PECHMANN.		2124
185. KLOBUKOWSKY	1204		224. V. PECHMANN.		2127
186. — —	1232		225. SCHUNCK & RÖMER.....	1880	13 42
187. LIEBERMANN & WALDSTEIN..	1256		226. LIEBERMANN & SIMON.....	1881	14 464
188. V. LEPEL....	1641		227. RÖMER.....		1259
189. SEUBERLICH..	1775		228. LIEBERMANN & SIMON.....		1264
190. VOGEL.....	1845		229. BRUNNER....	15	174
191. SCHUNCK & RÖMER.....	1877	10	230. — —		175
192. KLOBUKOWSKY	38		231. SIMON.....		692
193. SCHUNCK & RÖMER.....	157		232. RÖMER.....		694
194. LIEBERMANN & GIESEL.....	172		233. RÖMER & SCHWARZER..		1040
195. LIEBERMANN..	290		234. CLAUS.....		1514
196. PLATH.....	550		235. BRUNCK & GRAEBE.....		1783
197. SCHUNCK & RÖMER.....	606		236. LIEBERMANN & HAGEN.....		1794
198. KLOBUKOWSKY	611		237. NOELTING & SALIS.....		1863
199. — —	614		238. LIEBERMANN..	1883	16 54
200. SCHUNCK & RÖMER.....	790		239. RÖMER.....		363
201. REHS.....	880		240. CLAUS & ENGELSING.....		902
202. LIEBERMANN & PLATH.....	881		241. RÖMER.....		1631
203. CARO.....	1225		242. LIECHTI & SUIDA.....		2453
204. SCHUNCK & RÖMER.....	1252		243. GRAEBE.....	1884	17 170
205. NIETZKI.....	1618		244. DRALLE.....		376
206. DIEHL.....	1760		245. LIFSCHÜTZ...		891
	1821		246. — —		899
	2011		247. BRUNNER & CHUARD.....	1885	18 445
	1878	11	248. RÖMER.....		1666

BREVETS.

1433

249. V. KOSTANECKI & NIEMEN-TOWSKI.....	2138	JULIUS.....	2588
250. LIEBERMANN & V. KOSTANECKI	2142	265. V. KOSTANECKI	3137
251. LIEBERMANN & V. KOSTANECKI.	2148	266. HOOKER.....	3259
252. — —	1886 19 329	267. LIEBERMANN..	1888 21 435
253. NOAH.....	332	268. LIEBERMANN..	445
254. — —	751	269. BEHREND.....	451
255. CAHN.....	755	270. — —	452
256. LIEBERMANN & V. KOSTANECKI.....	2327	271. LIEBERMANN & JELLINEK.....	1164
257. CAHN.....	2333	272. — —	1172
258. NOAH.....	2337	274. LIEBERMANN..	2501
259. BOTT.....	1887 20 4812	275. SCHOELLER...	2503
260. LIEBERMANN & WENSE.....	862	276. JELLINEK.....	2524
261. WENDE.....	867	277. LIEBERMANN..	2527
262. BIROUKOFF...	870	277a. SCHOELLER...	1889 22 683
263. BORN & GRAEBE	2327	278. GRAEBE.....	1890 23 3739
264. JACOBSEN &		279. BRASCH.....	1891 24 1610
		280. GRAEBE & PHILIPS.....	2297
		281. LAGODZINSKI & BUGEAC.....	1895 28 116
		282. LAGODZINSKI..	1422
		283. — —	1427

II^e PARTIE. — BREVETS

I. — ANTHRACÈNE ET SES HOMOLOGUES

A. — Brevets français.

B. F.

77000. — 9 juill. 1867. MARTIN.
Transformation en alizarine des diverses matières colorantes contenues dans la garance. — *M. S.* 1868, 92.
76834. — 27 juin 1867. KOPP.
Perfectionnements à la fabrication des extraits de garance. — *M. S.* 1868, 94.
83557. — 14 déc. 1868. GRAEBE & LIEBERMANN.
Préparation de l'alizarine artificielle. — *M. S.* 1869, 384, 465. — Add. du 3 nov. 1869. — *M. S.* 1870, 447.
85834. — 29 mai 1869. BROENNER & GUTZKOW.
Fabrication de l'antracène ou autres matières similaires et leur application pour la production de deux matières colorantes nouvelles. — *M. S.* 1869, 851, 865.
88198. — 17 déc. 1869. SIEGLE HEINRICH.
Procédé d'extraction de matières colorantes. — *M. S.* 1870, 448.
88621. — 18 janv. 1870. H. CARO, CH. GRAEBE & LIEBERMANN.
Perfectionnements apportés dans la préparation des matières colorantes. — *M. S.* 1870, 444.
102979. — 13 avril 1874. AUERBACH & T. GESSERT.
Méthode de fabrication d'alizarine et d'isopurpurine. — *M. S.* 1874, 783.

104146. — 6 juil. 1874. F. DE LALANDE.
Préparation de matières colorantes dérivées de l'anthracène. — *M. S.* 1874, 1149.
224740. — 5 oct. 1892. FARBENFABRIKEN.
Préparation de matières colorantes tirant sur mordants métalliques au moyen de la dinitroanthraquinone. — *M. S.* 1893, 152. — 1^{re} add. du 25 fév. 1893; *M. S.* 1893, 277. — 2^e add. du 11 sept. 1893; *M. S.* 1894, 91. — 3^e add. du 14 fév. 1894; *M. S.* 1895, 25.

B. — Brevets et demandes de brevets allemands.

- D. R. P.
3565. — 4 avril 1878-août 1879. OSTERREICHISCHE ALIZARINFABRIK GESELLSCHAFT, PRZIBRAM & Co.
Préparation d'alizarine et de purpurine sulfurique pour la teinture et l'impression. — *F. I.*, 310.
4570. — 28 juil. 1878-nov. 1880. HEINZEMANN.
Préparation de l'anthraquinone par oxydation de l'anthracène avec l'ac. chromique et régénération de ce dernier. — *F. I.*, 306.
6526. — 16 juil. 1878-déc. 1879. OSTERREICHISCHE ALIZARINFABRIK GESELLSCHAFT, PRZIBRAM & Co.
Préparation de couleurs rouges violettes et bleues au moyen de la monodiamino ou de la dinitranthraquinone. — *M. S.* 1880, 790; 1881, 766.
12933. — 16 juil. 1880-sept. 1883. C. M. WARREN.
Procédé d'extraction de l'anthracène du goudron. — *F. I.*, 303.
12938. — 11 août 1880-nov. 1882. DOMEYER & MARZELL.
Préparation d'alizarine artificielle pure. — *M. S.* 1881, 849.
15616. — 28 janv. 1881-juin 1882. PRUDHOMME.
Fabrication de matières colorantes pour coton, laine et soie. — *M. S.* 1882, 60.
17627. — 14 mai 1881-sept. 1883. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Nouveau procédé de préparation de l'alizarine. — *F. I.*, 308.
19721. — 28 nov. 1881. KALLE & Co.
Préparation des dérivés sulfoniques des rosanilines, de l'anthraquinone, de l'alizarine, etc., par l'emploi simultané de SO^2H^2 et d'ac. métaphosphorique. — *M. S.* 1882, 396.
26432. — 25 août 1883-mai 1884. H. ENGELSGO.
Couleurs, essences de fruits, vanilline, étheréthylique de l'aldéhyde dioxybenzoïque préparées à l'aide de la nitro et de l'amino anthraquinone ou de ces ac. sulfoniques correspondants. — *M. S.* 1884, 40.
36289. — 2 déc. 1885-mars 1888. L. HEFFTER.
Préparation d'alizarine sèche reprenant au contact de l'eau la consistance et les propriétés de l'alizarine en pâte. — *M. S.* 1886, 437.
38417. — 19 janv. 1886. REMY & ERHART.
Préparation d'anthracène riche au moyen des brais qui en renferment. — *M. S.* 1886, 1236.
38454. — 7 fév. 1886. LEVERKUS & SÖHNE.
Préparation d'une alizarine sèche susceptible d'être facilement remise en pâte. — *M. S.* 1886, 1240.

38926. — 9 sept. 1881. MULLER JACOBS.
Préparation de laques de rouge turc et poudres colorantes d'alizarine.
— *M. S.* 1882, 389.
40388. — 5 janv. 1887. H. J. WALDER.
Préparation d'une couleur avec l'anthraquinone disulfonique. — *M. S.*
1887, 716.
42053. — 15 avril 1887. CHEMISCHE FABRIK ACTIENGESSELLSCHAFT.
Purification de l'anthracène brut. — *M. S.* 1882, 1237.
54057. — 3 fév. 1890. ERBAN & SPECHT.
Procédé pour teindre et imprimer avec l'alizarine ou d'autres pigments
analogues en solutions alcalines. — *M. S.* 1890, 1201.
56952. — 7 mai 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'acides alizarine-disulfoniques. — *M. S.* 1891,
443.
60855. — 21 août 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Nouveaux dérivés de l'alizarine et des pigments de la même famille. —
M. S. 1891, 443.
61919. — 19 mars 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs azotées du groupe de l'alizarine.
— *M. S.* 1892, 46.
62018. — 11 juin 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'une couleur dérivée du bordeaux d'alizarine.
— *M. S.* 1891, 776.
62019. — 20 mars 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs azotées du groupe de l'alizarine. —
M. S. 1892, 12.
62504. — 25 juil. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Matières colorantes dérivées des pigments analogues au bordeaux
d'alizarine. — *M. S.* 1891, 777. — Add. à D. R. P. 62018.
62505. — 13 août 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs dérivées du bordeaux d'alizarine
et de ses analogues. — *M. S.* 1892, 11. — 2^e add. à D. R. P. 62018.
62506. — 4 oct. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'une alizarine cyanine. — *M. S.* 1892, 11. —
3^e add. à D. R. P. 62018.
62531. — 25 juil. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogues. — *M. S.* 1892, 46.
62703. — 13 janv. 1891. ORTH, cédé à FARBWERKE VORM. MEISTER,
LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d'une couleur bleue d'alizarine par condensation d'amina-
lizarine avec l'aldéhyde formique ou l'acroléine. — *M. S.* 1892, 75.
63692. — 25 juil. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de sulfoconjugués du bordeaux d'alizarine et de
ses analogues. — *M. S.* 1892, 141. — Add. à D. R. P. 60355.
63693. — 4 oct. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de dérivés d'oxydation de l'alizarine et de ses
analogues et des éthers sulfuriques correspondants. — *M. S.* 1892, 141.

64418. — 4 oct. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs hydroxylées du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1892, 205.
65182. — 7 nov. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Matières colorantes hydroxylées du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1892, 206. — 1^{re} add. à D. R. P. 64418.
65375. — 22 mai 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'une couleur polyhydroxylée du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1892, 319. — Add. à D. R. P. 64418.
65453. — 21 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'un éther sulfurique de l'hexa-hydroxy-anthraquinone. — *M. S.* 1892, 319.
65650. — 13 déc. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs azotées du groupe de l'alizarine. — Add. à D. R. P. 61919.
66153. — 20 fév. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs dérivées de l'alizarine bordeaux. — *M. S.* 1892, 274. — 4^e add. à D. R. P. 62018.
66811. — 4 mars 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de l' α -nitralizarine. — *M. S.* 1893, 40.
66917. — 12 nov. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Matières colorantes azotées de la série de l'alizarine. — *M. S.* 1893, 41. — 2^e add. à D. R. P. 61919.
67061. — 7 nov. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Produits d'oxydation de l'alizarine et de ses analogues et éthers sulfuriques correspondants. — *M. S.* 1893, 42. — Add. à D. R. P. 60855.
67063. — 10 mars 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de produits d'oxydation de l'alizarine et de ses analogues et d'éthers sulfuriques correspondants. — *M. S.* 1892, 142. — Add. à D. R. P. 60855.
67102. — 4 nov. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de couleurs bleues teignant sur mordants au moyen de la dinitro-anthraquinone. — *M. S.* 1892, 323.
68112. — 27 fév. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs azotées du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1893, 104. — Add. à D. R. P. 62019.
68113. — 26 fév. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs dérivées du bordeaux d'alizarine et de ses analogues. — *M. S.* 1893, 42. — Add. à D. R. P. 62018.
68114. — 3 mars 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'alizarine-cyanine et de quinones correspondantes au moyen de l'hydroxychrysazine. — *M. S.* 1893, 42. — Add. à D. R. P. 62018.
68123. — 2 déc. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs de la série de l'alizarine-cyanine. — *M. S.* 1892, 273. — 7^e Add. à D. R. P. 62018.

68474. — 19 mars 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de purification de l'anthracène et de l'anthraquinone. — *M. S.* 1893, 132.
68649. — 23 mai 1891. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d'une couleur bleue par condensation de la β -aminalizarine avec l'aldéhyde formique. — Add. à d. r. p. 62703.
68775. — 27 nov. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'une nouvelle couleur d'alizarine. — 4^e add. à d. r. p. 64418.
69013. — 7 nov. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de produits d'oxydation de l'alizarine et de ses analogues ainsi que d'éthers sulfuriques dérivés. — *M. S.* 1893, 169.
— 6^e Add. à d. r. p. 60855.
69835. — 26 fév. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs hydroxylées du groupe de l'alizarine. — 6^e add. à d. r. p. 64418.
69842. — 22 janv. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs de la classe des alizarines-cyanines. — *M. S.* 1893, 203; 1892, 346. — 8^e add. à d. r. p. 62018.
69933. — 5 fév. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Nouveaux colorants de la classe des alizarines-cyanines. — *M. S.* 1893, 202. — 9^e add. à d. r. p. 62018.
69934. — 27 fév. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs de la classe des alizarines-cyanines ou des hydroxyanthradiquinones. — *M. S.* 1893, 203. — 10^e add. à d. r. p. 62018.
70234. — 15 avril 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Couleurs teignant sur mordants dérivées de la combinaison des anthradiquinones avec les phénols. — *M. S.* 1893, 229.
70515. — 18 juil. 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation des α -nitro-anthropurpurine et α -nitro-flavopurpurine. — *M. S.* 1893, 231. — Add. à d. r. p. 66811.
70782. — 26 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Couleurs solubles dérivées des nitro-hydroxy-anthraquinones. — *M. S.* 1893, 232.
70803. — 19 déc. 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs jaunes et rouges brunes pour laine dérivées de l'antrachryson. — *M. S.* 1893, 262.
70806. — 27 déc. 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs brunes acides dérivées de l'acide antrachryson disulfonique. — *M. S.* 1893, 262.
70861. — 30 juil. 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de couleurs pour laine avec les ac. sulfoniques des couleurs d'alizarine.
71306. — 3 juil. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs teignant sur mordants avec des anthradiquinones et des phénols. — Add. à d. r. p. 70234.

71435. — 1^{er} juin 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs bleues teignant sur mordants dérivées de la dinitroanthraquinone. — *M. S.* 1893, 268. — Add. à *D. R. P.* 67102.
71964. — 13 janv. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la dinitro-anthrachrysonne. — *M. S.* 1893, 299.
72204. — 15 avril 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs d'alizarine aminées obtenues par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés des poly-oxy-anthraquinones. — *M. S.* 1893, 299.
72226. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE SAINT-DENIS.
Préparation d'anthraquinones sulfoniques par oxydation de l'anthracène β -disulfonique.
72552. — 28 janv. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs teignant sur mordants par réduction de la tétranitroanthrachrysonne. — *M. S.* 1893, 303.
72685. — 4 juin 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs bleues teignant sur mordants dérivées de la dinitro-anthraquinone. — *M. S.* 1893, 303. — 2^e add. à *D. R. P.* 67102.
73605. — 26 oct. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de la tétranitro-anthrachrysonne.
73684. — 2 avril 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs par réduction de l'acide dinitro-anthrachrysonne disulfonique. — *M. S.* 1894, 84.
73691. — 4 juil. 1893. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE SAINT-DENIS.
Préparation de l'anthraquinone β -disulfonique par oxydation de l'anthracène disulfonique. — Add. à *D. R. P.* 72226.
73860. — 2 avril 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de nitro-oxy-anthraquinone. — *M. S.* 1894, 85.
73942. — 20 janv. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs du groupe des alizarines cyanines. — 11^e add. à *D. R. P.* 62018.
73961. — 4 juil. 1893. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.
Procédé de préparation d'un acide anthracène disulfonique fournissant par oxydation l'acide anthraquinone β -disulfonique. — *M. S.* 1894, 85. — Add. à *D. R. P.* 72226.
74212. — 5 janv. 1895. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BÜRING.
Préparation d'un ac. sulfonique de l' α -nitro-alizarine. — *M. S.* 1894, 129.
74353. — 18 juin 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Couleurs de la classe des alizarines-cyanines. — *M. S.* 1893, 268; 1894, 129. — 12^e add. à *D. R. P.* 62018.
74431. — 21 août 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation d' α -nitroalazarine. — *M. S.* 1894, 129; 1889, 3229.
74562. — 31 janv. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de dérivés β -nitrés des hydroxy-anthraquinones. — *M. S.* 1894, 99.

74598. — 31 janv. 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation de dérivés α -nitrés des oxyanthraquinones. —
M. S. 1894, 99.
75054. — 16 mai 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation de l'éther méthylique de l' α -oxyanthraqui-
none. — *M. S.* 1894, 130.
75076. — 25 fév. 1893. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.**
Préparation de couleurs alcoylées du groupe de l'alizarine.
75288. — 5 oct. 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation de β -chloro-anthraquinone. — *M. S.* 1894, 132.
75490. — 7 sept. 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation d'une couleur bleue teignant sur mordants, du
groupe des couleurs d'anthracène. — *M. S.* 1894, 148.
76262. — 9 juin 1892. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation d'une couleur bleue teignant sur mordants avec la dini-
tro-anthraquinone. — 3^e add. à D. R. P. 67102. — *M. S.* 1894, 167.
76280. — 24 nov. 1893. **SOC. ANON. DES MAT. COL. DE SAINT-DENIS.**
Préparation d'ac. anthracène-disulfonique. — *M. S.* 1894, 166.
76941. — 14 juin 1892. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Couleurs teignant sur mordants dérivées de la dinitro-anthraquinone.
M. S. 1895, 23. — 4^e add. à D. R. P. 67102.
77179. — 13 août 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation d'alizarine bromée ou chlorée. — *M. S.* 1895, 9.
77720. — 10 avril 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de couleurs vertes et noires teignant sur mordants et
appartenant au groupe de l'anthracène. — *M. S.* 1895, 67.
77721. — 24 juil. 1892. **BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.**
Préparation d'une couleur bleu vert teignant sur mordants et apparte-
nant au groupe de l'anthracène. — *M. S.* 1895, 67.
77818. — 18 juin 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation des éthers de l'anthrarufine et de la chryszine.
78642. — 27 févr. 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de dérivés halogénés des couleurs d'alizarine. — *M. S.*
1895, 100 — Add. à D. R. P. 77179.
78772. — 7 août 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS ET BRÜNING.**
Couleurs dérivées de l'action du bisulfite sur la dinitroanthraquinone.
— *M. S.* 1895, 215.
79680. — 15 sept. 1893. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.**
Préparation de couleurs azotées du groupe de l'alizarine. — 4^e add. à
D. R. P. 62019. 1^{er} add. à D. R. P. 68112. — *M. S.* 1895, 144.
79768. — 20 juil. 1893. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.**
Préparation de couleurs teignant sur mordant, par l'action, sur la dini-
troanthraquinone, de SO^2H^2 en présence d'ac. borique. — *M. S.* 1895, 162.
80407. — 19 nov. 1894. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Préparation de l'anthraquinone carboxylée.

81214. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs par l'action de SO^4H^2 sur l'aminanthraquinone en présence d'ac. borique.
81230. — 23 fév. 1894. FARBWERKE VORM. MESTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d'alizarine sèche en morceaux. — *M. S.* 1895, 215.
81244. — 10 déc. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'une couleur teignant sur mordants avec les nitroanthraquinones. — *Add. à D. R. P.* 79768. — *M. S.* 1895, 215.
81245. — 15 déc. 1895. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé pour hydroxyler l'anthraquinone par l'action de SO^4H^2 en présence d'ac. nitreux et d'ac. borique. — *M. S.* 1895, 215. — 2^e *add. à D. R. P.* 79768 et 1^{re} *add. à D. R. P.* 81244.
81481. — 19 déc. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Introduction de groupes OH dans les dérivés de l'anthraquinone par l'action de SO^4H^2 en présence d'ac. borique.
81583. — 23 fév. 1894. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d'alizarine sèche.
81694. — 3 janv. 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Couleurs dérivées de la réduction de la dinitroanthraquinone.
81741. — 11 fév. 1895. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs teignant sur mordants préparées par réduction de la dinitroanthrachrysonne.
81960. — 28 déc. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Introduction de groupes OH dans les dérivés de l'anthraquinone. — 2^e *add. à D. R. P.* 81481.
81961. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Introduction de groupes OH dans les dérivés de l'anthraquinone. — 3^e *add. à D. R. P.* 81481.
81962. — 14 août 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Introduction de groupes OH dans les dérivés de l'anthraquinone, à l'aide de SO^4H^2 en présence d'ac. borique. — 4^e *add. à D. R. P.* 81481.
81965. — 18 août 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'un produit d'oxydation de la bromoalizarine avec les éthers de l'a. sulfonique.
82346. — 18 nov. 1893, accordé le 21 mars 1895. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation d'un ac. aminosulfonique des bordeaux d'alizarine. — (Couleurs azotées du groupe de l'alizarine) 5^e *add. à D. R. P.* 62019.
83055. — 28 déc. 1893, FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER ET Co.
Préparation de couleurs teignant sur mordant et dérivées de nitro et amino-anthraquinone.
83068. — 20 nov. 1894. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation, avec l'anthrachrysonne, d'une couleur brun noir teignant sur cuve.

83085. — 21 juin 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER ET C^o.
Préparation de couleurs teignant sur mordants avec la dinitroanthraquinone.
- P. A. B.
13590. — 12 août 1892. D^r BUEB.
Procédé de purification de l'anthracène — *M. S.* 1893, 167.
- P. A. F.
5011. — 4 oct. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de couleurs azotées du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1892, 256. — Add. à D. R. P. 62019.
5064. — 7 nov. 1890 (retirée). FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de l'oxyflavopurpurine et de l'oxy-anthrapurpurine. — *M. S.* 1891, 385.
5106. — 26 nov. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Nouveaux colorants du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1893, 168. — Add. à D. R. P. 64418.
5128. — 12 déc. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation d'acides sulfoconjugués de la couleur d'alizarine azotée du brevet 62019 — Addition audit brevet. — *M. S.* 1892, 316.
5251. — 25 fév. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Perfectionnements à la préparation des couleurs polyhydroxylées du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1893, 203. — Add. à D. R. P. 64418.
5691. — 12 déc. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation d'un acide sulfoconjugué de la matière colorante azotée du groupe de l'alizarine décrite dans la D. R. P. 61919. — Add. audit brevet. — *M. S.* 1892, 321.
5814. 19 janv. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Couleurs polyhydroxylées du groupe de l'alizarine. — *M. S.* 1893, 170. — Add. à D. R. P. 64418.
7153. 26 avr. 1894. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs polyhydroxylées du groupe de l'alizarine.
7264. — 9 mai 1895. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER ET C^o.
Couleurs dérivées des amino, nitro-amino, nitrohydroxy et amino-hydroxy-anthraquinone.
7588. — 11 mars 1895. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d' α -aminalizarine sulfonique.
- P. A. S.
7097. — 30 janv. 1893. SOC. ANON. DES MAT. COLOR. A SAINT-DENIS.
Procédé de préparation d'acides anthracène-sulfoniques. — *M. S.* 1893, 300.

II. — ANTHRAQUINOLÉINE-QUINONE

- P. A. O.
1535. — 22 mai 1891. D^r ORTH.
Couleur bleue obtenue en condensant la β -amino-alizarine avec l'aldéhyde formique. — *M. S.* 1893, 165. — Add. à D. R. P. 62703.
- L. LEFÈVRE. — MAT. COLOR. — II. 91

D. R. P.

17695. — 14 août 1881. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une combinaison soluble du bleu d'alizarine pour la teinture et l'impression. — *M. S.* 1883, 329.
23008. — 5 sept. 1882. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation avec les sulfites d'un dérivé soluble à l'eau du bleu d'alizarine. — *M. S.* 1883, 329.
26197. — 24 juil. 1883-avril 1884. W. MAJERT.
Préparation d'une couleur jaune par la transformation de l'antraquinone en dérivés quinoléiques. — *M. S.* 1883, 1127.
46654. — 19 août 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs bleues et vertes par l'action de l'ac. sulfurique sur le bleu d'alizarine. — *M. S.* 1889, 180.
47752. — 20 oct. 1888. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs bleues et vertes par l'action de SO^4H^2 sur le bleu d'alizarine. — *M. S.* 1889, 460. — Add. à D. R. P. 46654.
50164. — 21 oct. 1888. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Préparation d'un bleu d'alizarine monosulfonique avec l'antraquinone α -disulfonique. — *M. S.* 1889, 922.
50708. — 11 nov. 1888. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Préparation d'un bleu d'alizarine monosulfonique avec l'antraquinone β -disulfonique. — *M. S.* 1889, 1478. — Add. à D. R. P. 50164.
54390. — 30 avril 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la transformation du bleu d'alizarine en une combinaison soluble. — *M. S.* 1890, 1088. — Add. à D. R. P. 17695.
54624. — 10 avril 1890. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Matières colorantes noires dérivées de l'aminoflavopurpurine et de l'aminanthrapurpurine. — *M. S.* 1891, 203.
59190. — 16 janv. 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Bleu d'alizarine nitré et aminé. — *M. S.* 1892, 13.
67470. — 5 mars 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation d'une alizarine quinoléine. — *M. S.* 1893, 39.
70665. — 18 juil. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation des dérivés α -quinoléiques de l'antrapurpurine et de la flavopurpurine. — *M. S.* 1893, 231. — Add. à D. R. P. 67470.
71306. — 2 juil. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Couleurs teignant sur mordants dérivées des anthradiquinones et des phénols. — *M. S.* 1893, 267. — Add. à D. R. P. 70234.
74212. — 5 janv. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation d'un acide sulfonique de l' α -nitro-alizarine. — *M. S.* 1894, 129.
58480. — 15 janv. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Procédé de préparation de nouveaux dérivés de l'alizarine. — *M. S.* 1891, 889.

B. F.

206564. — 11 août 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Procédé de fabrication de nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogues. — *M. S.* 1892, 187. — Add. du 14 déc. 1891; *M. S.* 1892, 258. — Add. du 16 janv. 1894; *M. S.* 1894, 142.

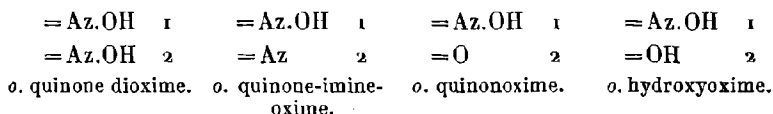
CHAPITRE XVIII

COULEURS ISONITROSÉES (*o.* QUINONOXIMES)

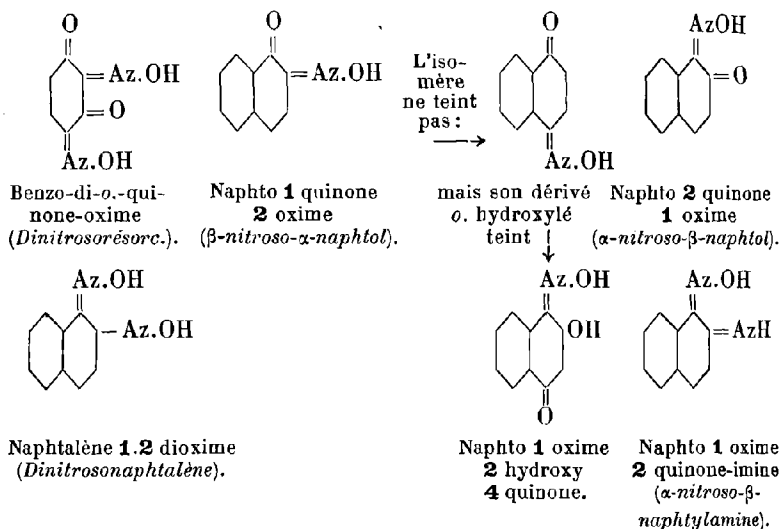
Généralités. — La dinitrosorésorcine a été découverte en 1875 par Fitz (4), les nitrosonaphtols par Fuchs également en 1875 (3, 5) et les nitrosonaphtols sulfoniques par Meldola (6, 7). Mais la propriété remarquable de certains de ces corps de teindre les mordants métalliques n'a été signalée qu'en 1884 par O. Hoffmann (15, D. R. P. 28065).

Goldschmidt et ses collaborateurs (9, 11, 12, 13, 17, 19, 21) ayant préparé certains nitrosophénols par l'action de l'hydroxylamine sur les quinones, et ayant pu combiner ces nitrosophénols avec cette hydroxylamine, en ont conclu que ces corps n'étaient pas de véritables dérivés nitrosés, mais qu'ils renfermaient un groupe oxime et ils les appelèrent des quinone-oximes. V. Kostanecki (23) fit voir que seules les *o.*-quinone-oximes teignent les mordants, et que l'intensité de la coloration obtenue est fonction du nombre de ce groupement en ortho qu'il appelle *tinctorène*. Ainsi la mononitrosorésorcine teint les mordants en nuances beaucoup moins foncées que la dinitrosorésorcine.

Le groupe *o.*-quinone-oxime n'est pas le seul qui communique aux corps la propriété de teindre les mordants; v. Kostanecki (26) l'a observée également pour le groupe *o.*-quinonedioxime, le groupe *o.*-hydroxyoxime et aussi pour l'*o.*-quinone-imine-oxime.

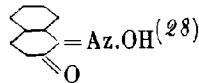


Comme exemples de corps renfermant ces groupes nous citerons :

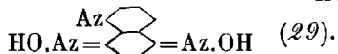


Quand il y a deux groupes tinctogènes, les propriétés tinctoriales augmentent : la dinitrosorésorcine a un pouvoir colorant plus grand que la nitrosorésorcine ; on constate un fait analogue pour les nitrosonaphtolrésorcine (25).

La propriété de teindre les mordants se trouve également dans les o.-quinone-oximes de la quinoléine comme :

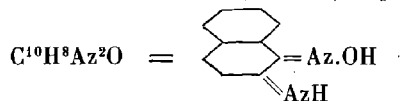


et même dans le corps :  (27), ainsi que dans celui-ci :

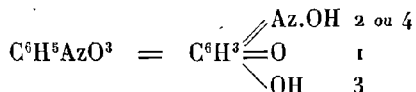


§ 1^{er}. — QUINONIMINEOXIMES (Isonitrosamines).

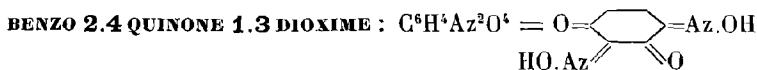
NAPHTO 2 QUINONE-IMINE 1 OXIME (nitroso-β-naphtylamine) :



On chauffe, à 60° C., sous pression, 1 p. du sel du nitroso-β-naphtol, ou de son ac. 6 sulfonique, avec 1 p. AzH³ à 25 % (P. A. K. 8520). Les sels de la nitroso-β-naphtylamine teignent les mordants métalliques (D. R. P. 58851).

§ 2. — QUINONEOXIMES (*Isonitrosophénols*).BENZO 1 QUINONE 2 ou 4 OXIME 3 HYDROXYLÉ (*mononitrosorésorcine*):

On traite la résorcine, en solution alcoolique sodique, par 1 mol. de nitrite de soude (en solution acide on a toujours la dinitroso, quelle que soit la quantité de nitrite employée). La mononitrosorésorcine cristallise, dans l'eau, avec H²O, en aiguilles jaune d'or, brunissant à 112° C. et noircissant à 148° C. Elle colore les mordants de fer en vert mais d'une façon moins intense que le dérivé dinitrosé (Fèvre, 1).



Dinitrosorésorcine. — Vert solide en pâte [P.] [M.], vert russe [L.], chlorine [D. H.], vert foncé [B.], [C.], vert d'Alsace (fab. de Thann). — Elle a été découverte par Fitz (4) en traitant, en refroidissant, une solution aqueuse de résorcine par un nitrite alcalin, en présence d'un acide. Le rendement s'élève à 80 % de la théorie.

C'est une poudre cristalline peu soluble dans l'eau froide, l'alcool, facilement soluble à chaud. Elle déplace CO² et C²H⁴O²; ses sels de Na, K, AzH³ et de Ca sont cristallisés, les autres sont amorphes. L'ac. nitrique la change en trinitrosorésorcine. Le permanganate et le ferri-cyanure de K la détruisent. Les réducteurs la transforment en diamino-résorcine. Avec l'hydroxylamine elle donne l'anhydride de la téroxime correspondante, ce qui confirme son caractère quinonoxime (21). Sa formule a été établie par v. Kostanecki (22). Sèche elle détone facilement, aussi la conserve-t-on en pâte.

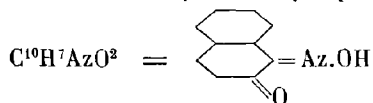
Elle teint les mordants de fer en vert foncé, et est employée pour la teinture et l'impression du coton principalement sous les formes suivantes :

Essaïne. — On l'obtient en mettant en contact 3 p. de dinitrosorésorcine en pâte avec 1 p. d'hydrosulfite de Schützenberger. Il se produit une vive réaction et la matière colorante qui se forme est soluble dans l'eau ou l'alcool. Ses laques de chrome sont brunes (D. R. P. 54615); elle s'imprime sur coton et teint en brun rouge la laine chlorée (B. M. 1891, 275, 278).

Il est en belles aiguilles jaunes fusibles à 152° C., solubles en jaune dans l'alcool, peu solubles dans l'eau chaude, l'éther, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone. Les alcalis les dissolvent en brun, et l'ac. sulfurique en rouge intense. Avec l'hydroxylamine en solution acide, le β -nitroso- α -naphтол donne une oxime $C^{10}H^8Az^2O^2$; en solution alcaline, il paraît se transformer en amino-naphтол (13, 14). Avec AzH^3 , vers 110° C., il se forme du nitroso-amino- α -naphтол. A 100° C., la potasse alcoolique élimine le groupe AzO à l'état de AzH^3 (10).

Le β -nitroso- α -naphтол teint les mordants de fer en vert et ceux de chrome en brun acajou (*B. M.* 1891, 280). Son isomère α -nitrosé ne les teint pas (22).

NAPHTO 2 QUINONE 1 OXIME (α -nitroso- β -naphтол) :



Vert d'Alsace (fab. de Thann), **Gambine Y**. — Il a été découvert par Fuchs (δ). On le prépare en versant dans une solution bouillante de 1 p. β -naphтол et 0 p. 75 $ZnCl^2$ dans 6 p. d'alcool, une solution aqueuse concentrée de nitrite de sodium. On laisse 24 h. en repos, et le sel de zinc qui s'est déposé, recueilli, lavé à l'alcool, est mis en suspension dans 10 p. d'eau renfermant 1 p. $NaOH$. Le sel de sodium formé est décomposé par HCl . Avec 100 p. β -naphтол on a 110-115 p. d' α -nitroso- β -naphтол (18).

Industriellement, on dissout 30 p. de β -naphтол dans 30 p. $NaOH$ à 38° B. diluée dans 200 p. d'eau, et on ajoute 16 p. AzO^2Na . On refroidit à 4-5° C. et on verse, en remuant, 27 p. SO^4H^2 étendu dans 100 p. d'eau. Le précipité est recueilli, lavé et mis en pâte (*B. M.* 1891, 280).

L'ammoniaque aqueuse, au bain-marie, remplace O par AzH^3 et donne le corps $C^{10}H^6AzO.AzH^2$ ou $C^{10}H^6.AzH.AzOH$ (10, 15, 20).

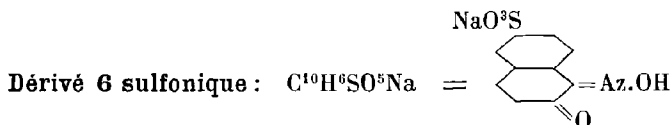
A 100° C., la potasse alcoolique élimine AzO à l'état de AzH^3 (10). En solution acide, l'hydroxylamine donne une oxime $C^{10}H^8Az^2O^2$ qui se transforme facilement en anhydride $C^{10}H^6Az^2O$, lequel se forme directement si l'on fait agir l'hydroxylamine en solution alcaline (14).

Sels (15, 20) *K* : $C^{10}H^6AzO^2K$, lamelles vertes solubles dans l'eau

ou l'alcool; Na : $C^{10}H^6AzO^2Na$, est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ou la soude faible; AzH^3 : est instable; Ag : poudre brun rouge, insoluble dans l'eau, l'alcool. L'*ether méthylique*: $C^{10}H^6AzO^2CH^3$, est en belles aiguilles jaunes (p. f. $75^\circ C.$), solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante.

Avec les sels de fer ou de cobalt, il se forme des précipités insolubles (16).

Dérivé 3 carbonique. — Il s'obtient par l'action de l'ac. nitreux sur le β -naphтол 3 carbonique. Il est en tables rouges fusibles à $185^\circ C.$; en se décomposant il se dissout en brun jaune dans SO^2H^2 , et teint les mordants de fer en vert.



Vert naphтол B. [C.]. — Le produit commercial est une laque de fer soluble préparée en ajoutant à une solution froide de 25 p. 5 nitroso- β -naphтол 6 sulfonique, une autre solution de 5 p. Fe^2Cl^6 dans 20 p. d'eau. La liqueur, d'abord jaune brun, vire au brun foncé, puis au brun noir. Après quelques heures on ajoute un excès d'alcali, on filtre et évapore à sec la liqueur vert clair. Le résidu est mis à cristalliser dans l'alcool (p. r. p. 28065).

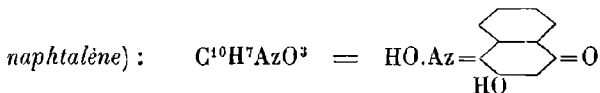
Les alcalis ne précipitent pas le fer que contient cette couleur. O. Hoffmann (15) en a trouvé 7,7 %/0. La formule $(C^{10}H^6SO^3Na)^2Fe$ exige 10,7 %/0 Fe, et la formule $(C^{10}H^6SO^3Na)^3Fe$ exige 7,18 %/0 Fe.

Sur bain acide, le vert naphтол B teint la laine et la soie en vert solide. Les sels de cobalt donnent des couleurs brunes et les sels de nickel des couleurs jaunes.

Dérivé bisulfiteque. — **Naphtine S** [P.]. — Une partie de nitroso- β -naphтол en pâte fine est additionnée de 2 p. de bisulfite de soude, et le tout est chauffé à $20 - 30^\circ C.$ Quand la réaction commence, on arrête le chauffage, la température se maintient par la chaleur dégagée. La masse se prend en cristaux blancs que l'on recueille. Le nouveau corps est soluble dans l'eau, il régénère le nitroso- β -naphтол sous l'influence de la soude. Avec les mordants de fer, on a un beau vert, avec ceux de cobalt un orangé qui est complémentaire du vert précédent, — propriété intéressante et unique dans les couleurs, — les

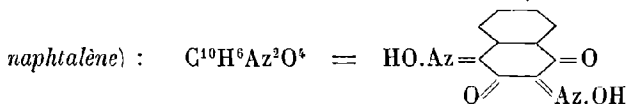
mordants de chrome donnent un brun, ceux de nickel un jaune, ceux d'urane un gris (B. F. 239100). La naphatine S a de l'intérêt pour l'impression.

NAPHTO 1 QUINONE 4 OXIME 3 HYDROXYLÉ (*nitroso 1.3 dioxy-*



On dissout 1 mol d'oxynaphtoquinone dans 2 mol. NaOH étendu, et on ajoute 1 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le précipité formé est filtré, lavé, pressé, dissous dans $C^2H^4O^2$ et précipité par l'eau. Le corps est en aiguilles qui se décomposent vers $180^\circ C.$, très peu solubles dans l'eau, donnant une laque verte avec les sels ferreux, une laque brun foncé avec les sels ferriques, un précipité vert foncé avec le sulfate de cobalt, et un précipité rouge écarlate avec le sulfate de nickel. Cette couleur teint les tissus mordancés (25).

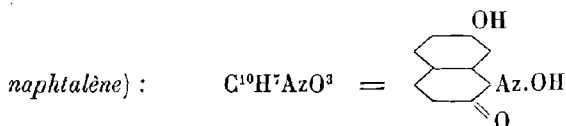
NAPHTO 1.3 DIQUINONE 2.4 DIOXIME (*dinitroso 1.3 dioxy-*



On fait agir le nitrite de sodium sur le mononitroso en solution dans un alcali. Le corps, précipité par un acide, est mis à cristalliser dans l'alcool. On a ainsi des feuilletés jaunes qui commencent à se décomposer vers $165^\circ C.$ Le pouvoir colorant de ses laques est plus considérable que celles du dérivé précédent (25).

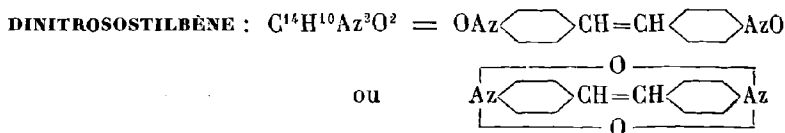
On a également préparé les dérivés nitrosés d'autres dioxy-naphthalènes : ceux du **1.7** teignent en noir le coton mordancé au chrome, et en brun rouge les mordants d'alumine (D. R. P. 53915), ceux du **1.8** teignent de la même façon (D. R. P. 51478); ceux du **2.6** donnent, sur chrome, des nuances brunes (D. R. P. 55126, 59268).

NAPHTO 2 QUINONE 1 OXIME 7 HYDROXYLÉ (*nitroso 2.7 dioxy-*



Dioxine [*L.*]. — Dans une solution de 1 p. 2.7 dioxynaphtalène (p. f. 186° C.) dans 200 p. d'eau froide et 3 p. SO⁴H² à 66° B., on verse, en remuant, une dissolution de 0 p. 400 AzO²Na dans 10 k. d'eau froide. Il se forme un précipité orangé que l'on recueille.

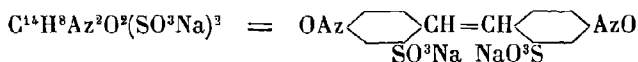
La dioxine est une poudre brun rouge soluble en rouge foncé dans les carbonates alcalins, et en vert intense dans SO⁴H². Elle teint en nuances vert clair la laine mordancée au fer, et en brun foncé les mordants de chrome. Sur les fibres végétales la laque métallique se forme mal (D. R. P. 55204).



En faisant agir sur le *p.*-nitrotoluène une solution *concentrée* de soude caustique dans l'alcool méthylique, Fischer & Hepp (30) ont obtenu du *p.*-dinitrobenzyle, du *p.*-dinitrostilbène et un nouveau corps qu'ils appellent *p.*-dinitrosostilbène. Il cristallise dans l'éther benzoïque et fond à 263° C. ; il est insoluble dans les acides ou les alcalis ; l'ac. sulfurique le colore en rouge cerise. Réduit, il donne du *p.*-diaminostilbène.

Si l'on opère avec une solution étendue de soude, on a un corps rouge amorphe, insoluble dans l'éther benzoïque.

DINITROSOSTILBÈNE DISULFONIQUE :



Jaune direct G et 3G [*K.*]. — En chauffant, à 80° C., 1 p. de *p.*-nitrotoluène *o.*-sulfonate de Na en solution dans 5 p. lessive de soude à 17° B., on obtient le sel de sodium du dinitrosostilbène disulfonique (30 ; D. R. P. 79241). Ce corps se dissout en rouge dans SO⁴H².

Oxydé il donne du dinitrostilbène disulfonique, couleur d'un brun jaune (P. A. K. 10657) qui constitue probablement l'**orangé direct 2R** de Kalle.

Si on fait agir la soude à plus de 80° C., ou si on la prend plus étendue, on a le **jaune soleil**.

Le jaune direct et l'orangé direct teignent le coton sans mordant.

commence, on arrête le chauffage; le nitroso- β -naphtol se dissout et peu après la masse se prend en cristaux gris blanc. Cette combinaison, traitée par la soude, régénère le nitroso- β -naphtol; elle se dissout dans l'eau et teint les mordants de fer en vert, ceux de chrome en brun, ceux de nickel en jaune, et ceux de cobalt en orangé.

Elle se combine aux diazoïques et engendre par exemple, avec le diazo- α -naphtylamine, une nouvelle couleur soluble dans l'eau et qui constitue le *brun naphline*. Ce colorant teint la laine chromée en brun rougeâtre très solide au foulon (B. F. 239100, D. R. P. 79583).

II. Combinaison des isonitroso-phénols avec les polyphénols.

NITROSO-NAPHTOLS ET AC. GALLIQUE.

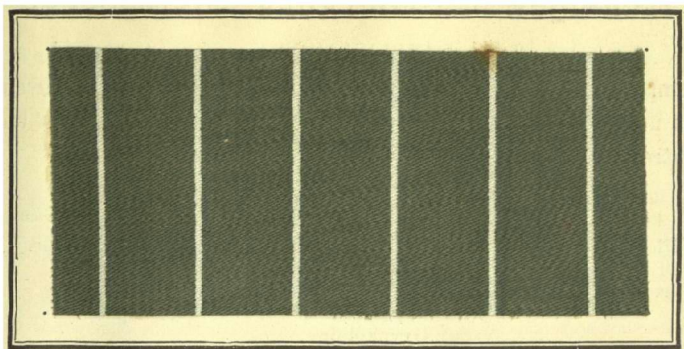
Oxynaphtine [*P.*], **cachou d'anthracène** [*K. S.*]. — On condense, en présence de SO_4H^2 , des quantités moléculaires d'ac. gallique avec l' α -nitroso- β -naphtol, ou mieux le β -nitroso- α -naphtol; la réaction commence à 15° C., on chauffe légèrement pour la terminer. Si on emploie le tannin au lieu d'ac. gallique, la nuance ne change pas, mais le pouvoir colorant diminue. La couleur teint les mordants de chrome en brun se rapprochant du brun d'anthracène.

Avec l' α -nitroso- β -naphtol les nuances sont un peu plus jaunâtres que si l'on emploie le β -nitroso- α -naphtol. Les bruns que donne celui-ci sont remarquables par leur résistance au foulon et leur intensité (B. F. 231633; D. R. P. 75633).

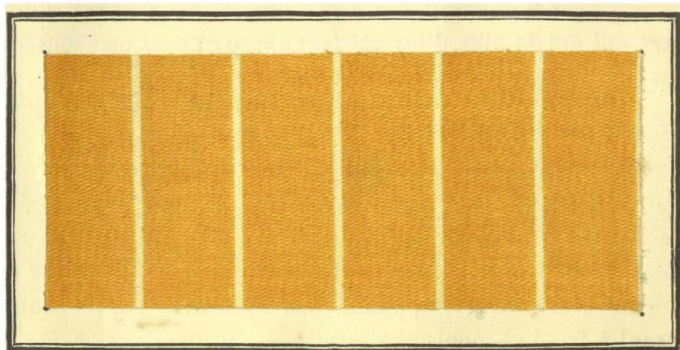
Dahl a obtenu des couleurs vertes teignant seulement la laine mordancée au chrome, en traitant, par une solution alcaline bouillante, la couleur préparée par l'action du bisulfite de sodium sur le nitroso β -naphtol.

Pour fixer ces couleurs, le fluorure de chrome est le meilleur mordant à employer, les nuances étant plus fournies et plus pures que si l'on employait le bichromate de potasse. Ces couleurs seraient solides, au foulon, au frottement, à la lumière et au soufrage.

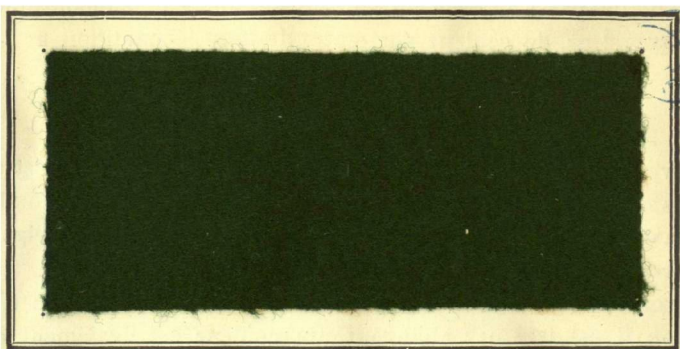
Le **vert d'alizarine G** [*D.*] correspond au brevet D. R. P. 82097 et le **vert d'alizarine B** [*D.*] au brevet D. R. P. 82740.



N° 237. — Vert solide sur fer.



N° 238. — Jaune direct sur coton.



N° 239. — Vert naphtol B sur laine.

TECHNIQUE DES COULEURS ISONITROSÉES**APPLICATIONS**

L'emploi de ces couleurs pour la teinture de la laine et du coton a pris une grande extension. Les unes teignent seulement la laine, les autres seulement le coton, et d'autres les deux.

COULEURS pour laine.	COULEURS pour coton.	COULEURS teignant la laine et le coton.
Dioxine.	Essaine.	Dinitrosorésorcine.
Brun naphline.	Jaune direct.	Gambine R.
Oxynaphline.	Orangé direct.	— Y.
	Naphline S.	Vert naphtol.
	Oxynaphline.	

Le grand avantage de ces couleurs, c'est qu'elles fournissent différentes nuances selon le mordant employé, et qu'elles sont solides aux agents chimiques et à la lumière. Nous avons choisi les couleurs qui ont le plus d'intérêt technique et sont par conséquent les plus employées.

Chlorine, vert solide.

(*Dinitrosorésorcine*).

Avec les mordants de fer ce produit engendre des verts. Pour teindre le coton, on mordance en extrait de sumac et sulfate de fer, en passant plusieurs fois dans les bains et laissant entassé 12 h. dans l'intervalle de chaque passage. On teint avec 2 % de chlorine en entrant à froid et montant à 80° C.

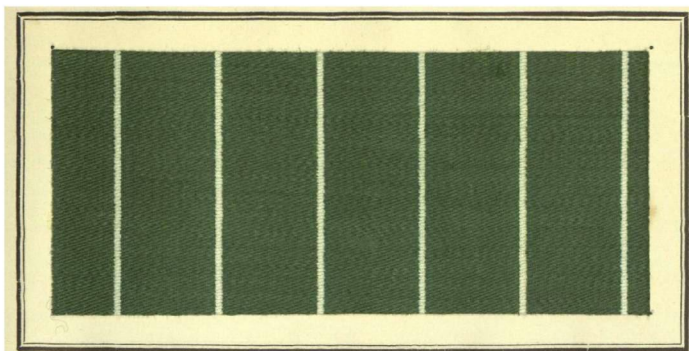
Pour les tissus, on fixe le mordant de fer par impression, par exemple en prenant 6 lit. d'épaississant et 10 lit. pyrolignite de fer à 90° B., on passe ensuite en silicate de soude et ammoniaque et teint avec 2 gr. de couleur par mètre de tissu (échantillon n° 237).

Vert naphtol [C.].

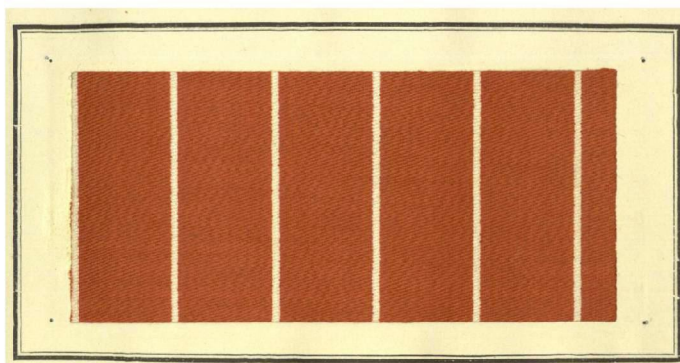
(*Sel de fer du nitroso-β-naphtol sulfonique*).

Le vert naphtol, sur laine, est très résistant à la lumière et aux agents chimiques, on l'obtient en mordançant la laine au bouillon 1 h., avec 10 % d'ac. tartrique et 5 % sulfate de fer, puis teignant en nitroso-β-naphtol (échantillon n° 239).

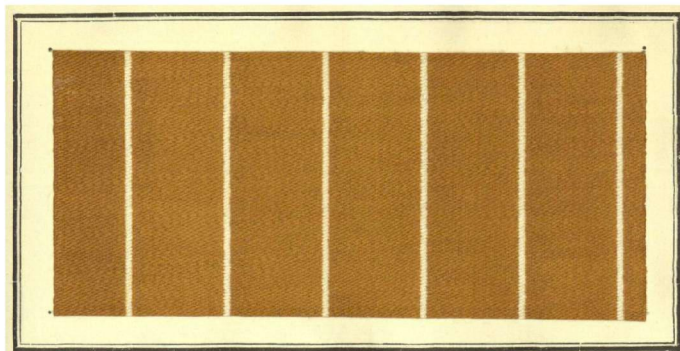
Le vert naphtol est très solide à la lumière, après 18 jours d'exposition il est très peu changé. Cette couleur est également employée à la coloration du papier.



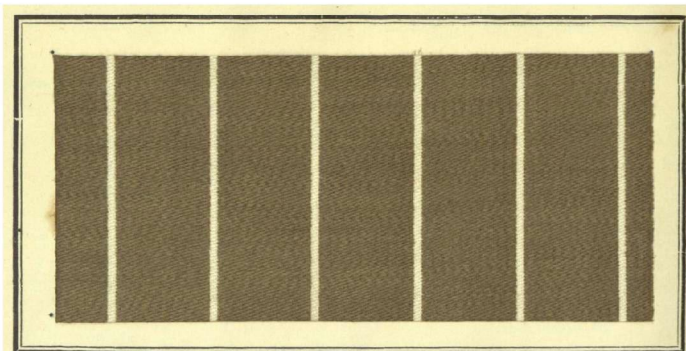
N° 240. — Naphtine S sur fer.



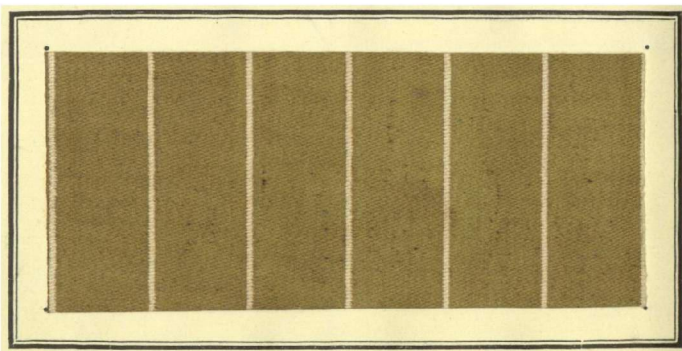
N° 241. — Naphtine S sur cobalt.



N° 242. — Naphtine S sur nickel.



N° 243. — Naphtine S sur chrome.



N° 244. — Naphtine S sur uranium.



N° 245. — Naphtine S sur divers mordants et leur mélange.

Jaune direct [K.].*(Dinitrosostilbène disulfonique).*

On teint directement le coton, à l'ébullition, en ajoutant 8-10 gr sel marin par litre d'eau. Après 1 h. de bouillon on laisse refroidir dans le bain pour l'épuiser presque complètement. L'échantillon n° 239 a été fait avec ce colorant.

Naphtine S [P.].*(Dérivé bisulfite du nitroso-β-naphtol).*

Cette couleur, qui se vend en pâte, est une des plus intéressantes de ce groupe par la propriété remarquable qu'elle possède de teindre les différents mordants en teintes différentes, solides au lavage, au savon, à la lessive et au chlore.

Les principaux mordants que l'on emploie sont ceux de fer, chrome, cobalt, nickel et urane.

Nous avons dit que la naphtine était la seule couleur teignant les mordants qui donne des nuances complémentaires avec les mordants de fer et ceux de cobalt.

Voici les proportions qui ont servi à imprimer les échantillons n° 241, 242, 243, 244, 245 et 246 :

Mordant de fer.

Épaississant.....	1 lit.
Ac. acétique à 7° B.....	1/4 —
Acétate de fer à 10° B.....	1/8 —
Naphtine S.....	1/4 —

Mordant de cobalt.

Épaississant.....	1 lit.
Ac. acétique à 7° B.....	1/4 —
Acétate de cobalt à 10° B.....	1/8 —
— de magnésie à 30° B.....	1/16 —
Naphtine S.....	1/4 —
Sulfocyanure de K.....	1 gr.

Mordant de nickel.

Épaississant.....	1 lit.
Ac. acétique.....	1/4 —

Sulfocyanure de K à 7° B..... 1/8 lit.

Naphtine S..... 1/4 —

Mordant de chrome.

Épaississant..... 1 lit.

Ac. acétique..... 1/4 —

Acétate de chrome à 20° B..... 1/8 —

Naphtine S..... 1/4 —

Mordant d'urane.

Épaississant..... 1 lit.

Ac. acétique..... 1/4 —

Acétate d'urane..... 1/8 —

Naphtine S..... 1/4 —

On vaporise 1 h. sans pression, lave et savonne 1/4 h. à 50° C.

En combinant les mordants ci-dessus on arrive à produire une infinité de tons ce qui permet, avec une *seule couleur*, d'imprimer de forts jolis dessins comme le montre l'échantillon n° 246 qui a été fait avec la naphtine S et les différents mordants et leurs mélanges ci-dessous indiqués :

La couleur du *fond* a été obtenue sur mordant de chrome.

—	<i>mode</i>	—	—	—
—	<i>verte</i>	—	—	fer.
—	<i>jaune</i>	—	—	nickel.
—	<i>capucine foncé</i>	—	—	cobalt.
—	— <i>clair</i>	—	—	—
—	<i>cuivre</i>	—	—	— et fer.

On voit à quelle variété de nuances on peut arriver avec cette couleur en variant et mélangeant les mordants.

LITTÉRATURE DES COULEURS QUINONOXIMES

1^o PARTIE. — BIBLIOGRAPHIE

1. FÉVRE.....	Bl.	1883	39	585	11. GOLDSCHMIDT....	801
2. STENHOUSE & GROVES.....	A.	1877	189	145	12. — & SCHMID.....	2060
3. FUCHS.....	B.	1875	8	625	13. GOLDSCHMIDT & SCHMID.....	2066
4. FITZ.....				631	14. ILINSKI.....	2581
5. FUCHS.....				1022	15. O. HOFMANN....	1885 18 46
6. MELDOLA.....		1880	43	1994	16. —	47
7. —.....		1881	14	532	17. GOLDSCHMIDT & SCHMID.....	B. 1885 18 568
8. WORMS.....			15	1813		
9. GOLDSCHMIDTS....		1884	17	213		
10. ILINSKI.....				391		

BIBLIOGRAPHIE. — BREVETS.

1459

18 HENRIQUES & ILINSKI.....	704	24. —	1888	21	3109
19. GOLDSCHMIDT & SCHMID.....	2224	25. —	1889	22	1342
20. ILINSKI.....	1886 19 340	26. —			1347
21. GOLDSCHMIDT & STRAUSS.....	1887 20 1607	27. NOELTING & TRAUTMANN....	1890	23	3654
22. V. KOSTANECKI..	3133	28. V. KOSTANECKI..	1891	24	150
23. —	3146	29. — & REICHER.			156
		30. FISCHER & HEPP.	1893	26	2231
		31. V. KOSTANECKI..			2897

II^e PARTIE. — BREVETS.

A. — Brevets français.

- B. F.
 226635. — 24 déc. 1892. KALLE & Co.
 Production de nouvelles matières colorantes. — *M. S.* 1893, 181.
 231633. — 19 juil. 1893. ANSWORTH & SANDOZ.
 Procédé de fabrication de matières colorantes nouvelles brunes, se
 fixant sur mordants métalliques. — *M. S.* 1894, 26.
 239100. — 6 juin 1894. ASHWORTH & BERGER.
 Préparation de nouvelles matières colorantes en traitant le nitroso-
 β -naphтол par les bisulfites, et combinant ces matières colorantes avec
 les composés diazoïques. — *M. S.* 1895, 92.

B. — Brevets et demandes de brevets allemands.

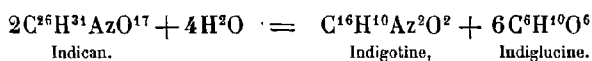
- D. R. P.
 2869. — 19 janv. 1882. CH. SELTZER.
 Préparation de l'ac. disulfonique du nitroso- α -naphтол. — *M. S.* 1882, 497.
 25469. — 31 mai 1883-oct. 1884. H. KOEHLER.
 Préparation directe de nitrosophénols avec les nitrites. — *M. S.* 1883, 923.
 28065. — 19 janv. 1884 (expiré). FRANKFURTER ANILINFARBENFABRIKEN
 GANS & Co.
 Préparation de couleurs vertes, brunes et jaunes par l'action des mé-
 taux sur les nitrosonaphтол sulfoniques. — *M. S.* 1884, 837.
 28901. — 16 mars 1884. FRANKFURTER ANILINFARBENFABRIKEN GANS & Co.
 Perfectionnements dans la préparation et l'application des couleurs
 résultant de l'action des métaux sur les ac. nitrosonaphтол sulfoniques. —
M. S. 1884, 855. — Add. à D. R. P. 28065.
 40897. — 5 janv. 1887-mai 1889. Dr H. WALDER.
 Préparation de couleurs brunes par l'action des nitrites alcalins sur le
 phénol monosulfonique. — *M. S.* 1887, 963.
 48491. — 13 nov. 1888. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
 Préparation de couleurs vertes nitrosées. — *M. S.* 1889, 710.
 51478. — 1^{er} sept. 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
 Teinture et impression avec le nitroso 1.8 dioxynaphталène. — *F. II*, 222.
 53203. — 17 sept. 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
 Procédés de teinture et d'impression avec le nitroso 2.8 dioxynaphталène. — *M. S.* 1890, 546. — Add. à D. R. P. 51478.
 53915. — 15 sept. 1889, FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
 Préparation d'un mononitrosodioxynaphталène. — *F. II*, 224.
 54615. — 6 juin 1889. H. D. KENDALL.
 Couleur brune préparée avec le dinitrosorésorcine. — *M. S.* 1890, 1296.

55126. — 18 avril 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de teinture et d'impression avec le nitroso 2.6 dioxynaphtalène. — *F. II*, 223. — Add. à D. R. P. 55478.
55204. — 26 oct. 1889. LÉONHARDT & Co.
Préparation d'un mononitrosodioxynaphtalène. — *M. S.* 1891, 204.
58851. — 5 fév. 1891. KALLE & Co.
Teinture avec les sels métalliques de la nitroso-β-naphtylamine. — *M. S.* 1892, 79.
59268. — 18 avril 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation du nitroso 2.6 dioxynaphtalène. — *M. S.* 1891, 1227. — Add. à 53915.
65049. — 16 mars 1891. BINDER.
Procédé de préparation d'une couleur brunbistre. — *M. S.* 1892, 273.
71442. — 23 oct. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs teignant sur mordant par la condensation de la nitrosorésorcine et des diazoïques des ac. amino carboxyliques.
75633. — 18 juil. 1893. ASHWORTH & SANDOZ.
Couleurs brunes à mordants préparées avec les o.-nitrosonaphtols. — *M. S.* 1894, 147.
79241. — 28 nov. 1892. KALLE & Co.
Préparation d'ac. dinitrosostilbène-disulfoniques. — *M. S.* 1893, 302, 1895, 102.
79583. — 8 mai 1895. DAHL & Co.
Procédé de préparation de couleurs mono-azoïques au moyen de la combinaison bisulfite du nitroso-β-naphtol. — *M. S.* 1895, 165.
82097. — Fév. 1895. DAHL & Co.
Préparation d'une couleur verte teignant sur mordants.
82740. — 19 fév. 1895. DAHL & Co.
Préparation d'une couleur verte teignant sur mordant.
- P. A. A.
2953. — 25 nov. 1891. ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Teinture du coton avec les nitrosonaphtols et la dinitrosorésorcine. — *M. S.* 1892, 175.
- P. A. F.
4726. — 18 avril 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé pour teindre et imprimer avec le nitroso 2.6 dioxynaphtalène. — *M. S.* 1891, 653 — Add. à D. R. P. 51478.
- P. A. K.
8520. — 9 mars 1891. KALLE & Co.
Préparation d'un acide nitroso-naphtylaminesulfonique. — *M. S.* 1892, 49.
10657. — 3 oct. 1893. KALLE & Co.
- P. A. L.
6067. — 30 mai 1890. A. LÉONHARDT & Co.
Procédé pour teindre la laine en nuances vertes avec le nitroso 2.7 dioxynaphtalène du brevet 55204. — *M. S.* 1892, 50.

CHAPITRE XIX

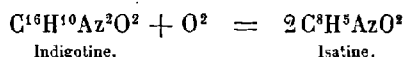
INDIGOS ARTIFICIELS

Nous ne nous occuperons ici que des indigos obtenus par synthèse. Le plus intéressant de ces corps est l'indigotine ou bleu d'indigo ou simplement indigo, qui est le colorant le plus important contenu dans l'indigo du commerce. L'indigotine prend naissance par dédoublement, sous l'influence des acides ou de la fermentation, d'un glucoside compliqué appelé indican, dont la formule brute a été donnée par Schunck (*Phil. Magaz.* **10**, 73; **15**, 29; **117**, 283).



La formule de l'indigotine a été établie par de Sommaruga (11), par la détermination de sa densité de vapeur.

En 1841, Laurent (1, 2), et en même temps Erdmann (14, 15, 16), en oxydant l'indigotine, eurent l'isatine :



Une oxydation plus profonde leur donna de l'ac. nitrosalicylique et de l'ac. *o.*-aminobenzoïque (anthranilique). Tel était l'état de la question, quand 25 ans après, en 1865, Baeyer et ses collaborateurs commencèrent leurs travaux sur le groupe de l'indigo, qui devaient aboutir, après 15 années d'habiles et patientes recherches, à une des plus belles conquêtes de la chimie moderne : la synthèse de l'indigo.

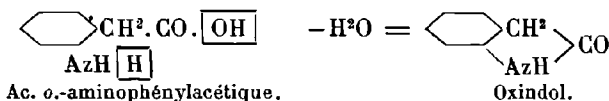
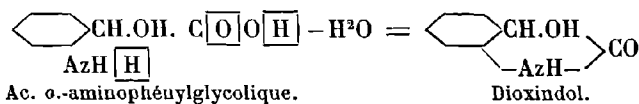
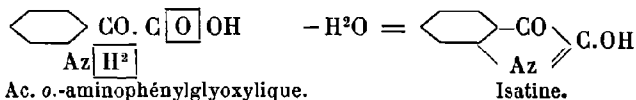
Baeyer et Knop (9), en 1865-1866, obtinrent le dioxindol et l'oxindol et, par distillation de ce dernier avec la poudre de zinc, l'indol. En 1869, Baeyer et Emmerling réalisèrent la synthèse de l'indol (18, 20), en traitant l'ac. *o.*-nitrocinnamique par KOH fondante en présence de Fe.

L'année suivante, les mêmes savants retransformèrent l'isatine en indigotine, en la traitant par un mélange de PhCl_3 , de Ph et de chlorure d'acétyle (20).

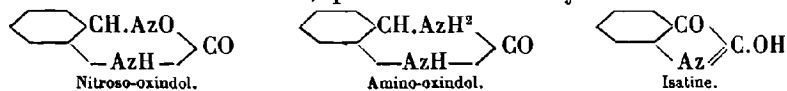
Engler et Emmerling (21) réalisèrent, à cette époque, une synthèse de l'indigo en traitant la nitro-acétophénone sirupeuse (l'*ortho*) : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO.CH}_3$ par la chaux sodée et le zinc en poudre. Nencki

(22, 24, 25), en 1875, en soumettant l'indol à l'action de l'ozone, obtint de faibles quantités d'indigotine. Il constata aussi que l'indol se forme dans la fermentation pancréatique de l'albumine (Nencki et Frankiewicz, 23). Ce même corps fut obtenu par Baeyer et Caro (29) dans la pyrogénéation des dérivés alcoylés de l'aniline et de l'*o*.-toluidine.

En 1878-1879, Baeyer (30), Suida (31), en reprenant l'étude de l'isatine, confirmèrent l'idée que Kekulé avait émise en 1869 (19), à savoir que ce corps était l'anhydride interne de l'ac. *o*.-aminophénylgyoxylique, et que d'autre part l'oxindol et le dioxindol étaient respectivement les anhydrides internes des ac. *o*.-aminophénylacétique et *o*.-aminophénylgycolique.



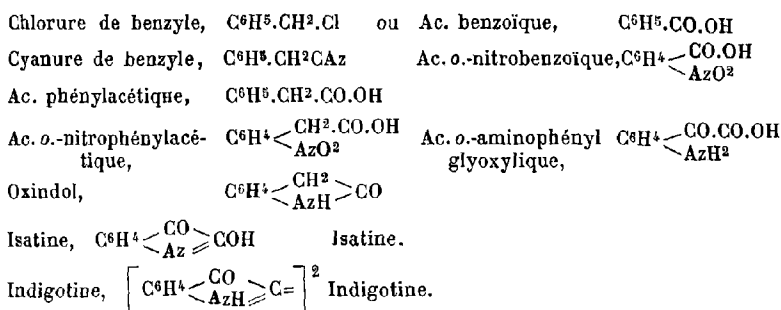
La synthèse de l'oxindol (30, 31), par réduction de l'ac. *o*.-nitrophénylacétique et celle de l'isatine par réduction de l'ac. *o*.-nitrophénylgyoxylique (Claisen et Shadwell (34), confirmèrent cette façon de voir. Baeyer (32) transforma l'oxindol en isatine, par l'intermédiaire du dérivé nitrosé, que l'on réduit et oxyde :



Baeyer et Emmerling avaient déjà transformé, avec de mauvais rendements, l'isatine en indigotine; Baeyer (33) reprit cette réac-

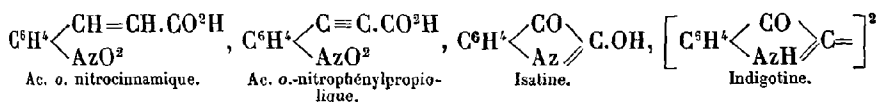
tion, prépara le chlorure d'isatine, et, en le réduisant, il obtint un bon rendement d'indigo avec une certaine quantité de pourpre d'indigo.

La synthèse totale de l'indigo se trouvait donc réalisée en partant du toluène ou de l'ac. benzoïque. Les diverses phases de cette transformation sont :



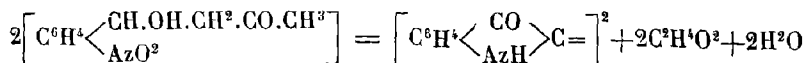
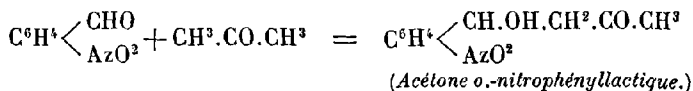
Ces diverses synthèses, si intéressantes qu'elles fussent au point de vue scientifique, n'étaient pas susceptibles d'applications industrielles, vu leurs difficultés d'exécution. C'est ce qui détermina Baeyer à continuer ses recherches dans une autre voie.

En 1880 (42), il réalisa une nouvelle synthèse en partant de l'ac. *o*-nitrocinnamique, qu'il transforma par l'intermédiaire des dérivés bromés, en ac. *o*-nitrophénylpropionique. En solution alcaline, cet acide se change en isatine, et, si l'on ajoute un réducteur tel que le glucose, il se forme de l'indigotine.

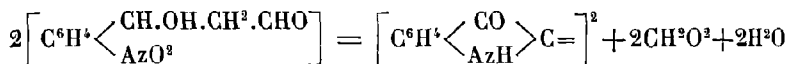


Cette méthode a été appliquée industriellement.

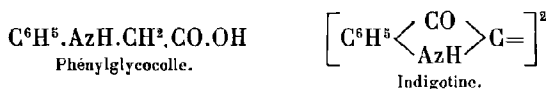
En 1882, Baeyer et Drewsen (55) arrivèrent à une autre synthèse de l'indigotine en chauffant l'aldéhyde benzoïque *o*-nitrée avec l'acétone. Il se forme un corps $C^{10}H^{11}AzO^4$ qui par les alcalis se transforme en indigo avec régénération d'acide acétique.



Cette réaction est également appliquée industriellement. Avec l'aldéhyde ordinaire, il y a formation d'ac. *o.*-nitrophénylacétique qui avec les alcalis se change en indigo et ac. formique (60).



La dernière synthèse de l'indigo a été réalisée par Heumann en fondant le phénylglycocolle par les alcalis (73, 75, 77).



Cette réaction a été améliorée en prenant comme point de départ le phénylglycocolle *o.*-carboxylé, il se forme de l'indoxyle et de l'ac. indoxylrique qu'une oxydation transforme en indigo (B. F. 206982). Ces corps sont préparés industriellement pour la formation de l'indigo sur les tissus par voie d'impression.

Nous allons examiner avec détail les différentes synthèses de l'indigo en insistant particulièrement sur celles qui ont donné lieu à des applications industrielles; nous décrirons en même temps les corps secondaires dont la connaissance est indispensable à la compréhension des réactions synthétiques.

I. — Synthèse en partant de l'indol.

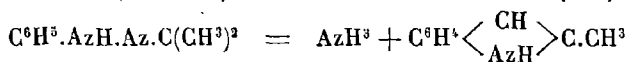
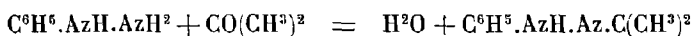


L'indol s'obtient : 1° en réduisant l'indigo et distillant avec Zn la poudre brune que l'on obtient. L'indol formé (40 % de l'indigo), est isolé à l'état de picrate (43); 2° en distillant l'oxindol avec Zn (17); 3° en distillant le chlorure de chloro-oxindol avec Zn (35, 38); 4° en fondant le carbostyrile avec KOH (7); 5° en chauffant l'acide leucolique avec la glycérine (6); 6° en distillant avec Zn le produit de la réaction du dibromure d'éthylène sur l'aniline, on obtient des traces d'indol (3); 7° en chauffant l'ac. *o.*-nitrocinnamique avec 10 p. KOH et Fe (10, 18); 8° en pyrogénant au rouge les dérivés méthylés ou éthylés de l'aniline et particulièrement ceux de l'*o.*-toluidine (28, 29), (13 % de picrate brut d'indol du poids de cette dernière base); 19° en chauffant l'aldéhyde monochlorée ou l'éther bichloré avec de l'aniline, il se forme un composé intermédiaire $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az} = \text{CH.CH}^2\text{Cl}$

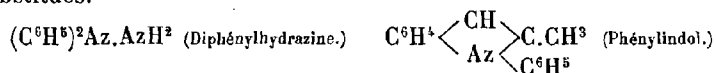
(p. f. 136° C.) qu'un excès d'aniline transforme en $C^6H^5.Az = CH.CH^2$. $AzH.C^6H^5$ (p. f. 103° C.), ce corps chauffé, à 210-230° C., se dédouble en aniline et indol (D. R. P. 40889); 10° en distillant l'ac. nitroprophénylbenzoïque avec KOH (54), 11° en traitant l'*o*.-aminostyrol par l'alcoolate de sodium (67); 12° en faisant passer dans un tube chauffé au rouge la tétrahydroquinoléine (57); 13° en traitant l'*o*.-nitrophénylaldéhyde acétique par AzH^3 et Zn (86); 14° en chauffant, à 170° C., molécules égales d'*o*.-aminostilbène et de son chlorhydrate sec; le rendement est quantitatif (86).

L'indol est un produit de la fermentation pancréatique de l'albumine (0,5 % du poids de cette dernière) (23, 24); on le trouve aussi en faible quantité, à côté du scatol, dans les excréments humains (*J. pr.* (2) 17, 124).

Des homologues de l'indol ont été préparés par enlèvement de AzH^3 , avec $ZnCl^2$, aux combinaisons des hydrazines et des cétones (Fischer & Hepp, D. R. P., 38784).

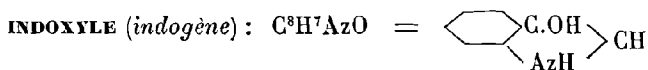


En partant des dérivés substitués des hydrazines on a des indols substitués.



L'indol fond à 52° C. et distille à 245° C., en se décomposant. Son picrate est en aiguilles rouges, son dérivé acétylé (anhydride acétique, à 180-200° C.) fond à 182-183° C. A 50° C., $PhCl^5$ le transforme en dichloro-indol fusible à 103° C. L'indol en solution alcoolique ou chlorhydrique colore en rouge-cerise les tissus ligneux (caractéristique.)

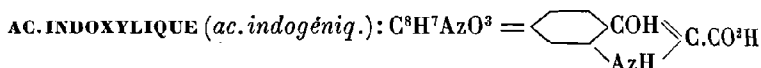
Transformation de l'indol en indigo. — Elle ne s'opère pas facilement et les deux procédés connus ne donnent que de très faibles rendements, l'un consiste à oxyder l'indol par l'ozone (24), et l'autre à l'oxyder par son passage à travers l'organisme animal (36, 37).



Il se trouve sous forme d'indoxyle sulfonique dans l'urine des

herbivores (37, 41). Il se forme par fusion de l'ac. indoxylrique qui perd CO^2 (45; D. R. P. 17656), ou par réduction (Zn et AzH^2 , de l'ac. isatogène sulfonique) (49). On le prépare par la fusion, avec KOH, de l'*o*-nitrophénylgycolle-*o*-carbonique (voir p. 1476, B. F. 206982 et add. du 21 mai et du 12 nov. 1894). L'indoxyle est une huile ne distillant pas avec la vapeur d'eau, assez stable envers les acides, et qui, traitée par le pyrosulfate de K, donne l'indoxyle sulfonique. Sa combinaison avec l'isatine forme l'*indorubine*, isomère de l'indigo (D. R. P. 17656).

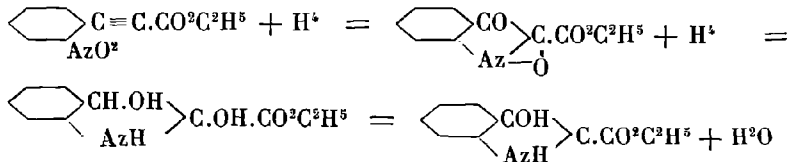
Transformation de l'indoxyle en indigo. — Elle s'effectue en solution alcaline par l'action de l'air ou des oxydants comme le chlorure de fer (D. R. P. 17656).



Il s'obtient en saponifiant son éther éthylique par la soude, à 180°C. , et dans la fusion de l'*o*-nitrophénylgycolle *o*-carboxylique avec la potasse (v. p. 1476, B. F. 206982 et ses additions). Il fond à $122\text{-}123^\circ \text{C.}$, en dégageant CO^2 et se transformant en indoxyle. Mélangé à l'ac. nitrophénylpropiolique, en présence de CO^3Na^2 , il donne de l'*indoïne* (D. R. P. 17656).

Transformation de l'ac. indoxylrique en indigo. — Elle s'opère par l'action de l'air, ou des oxydants acides, sur les solutions acides étendues de l'ac. indoxylrique.

Indoxylate d'éthyle. — Il se prépare par la réduction alcaline [$(\text{AzH}^2)^2\text{S}$] des éthers isatogéniques, indoxanthiques ou de l'acide *o*-nitrophénylpropiolique. Avec ce dernier corps il se produit d'abord l'éther isatogénique qui se transforme ensuite en éther indoxylrique (D. R. P. 17656).

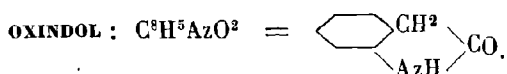


Le mélange acidulé est filtré, et le résidu est épuisé avec un alcali dilué. L'éther est précipité de cette solution par un acide; il cristallise en prismes incolores solubles dans les alcalis et fusibles à $120\text{-}121^\circ \text{C.}$ Chauffé avec l'iodure d'éthyle, il donne l'éthyle indoxy-

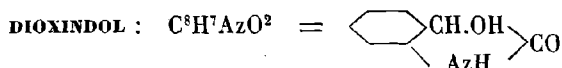
late d'éthyle fusible à 98° C. L'indoxylate d'éthyle chauffé avec Fe²Cl⁶, dans certaines conditions, se transforme en indoxanthate d'éthyle (p. f. 107° C.).

Transformation de l'indoxylate d'éthyle en indigo. — On y arrive en opérant avec Fe²Cl⁶ en solution acide. A 100° C., avec SO²H², on obtient de l'indigo sulfonique (D. R. P. 17656).

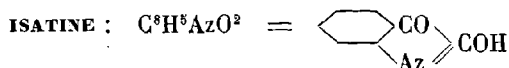
II. — Synthèse en partant de l'isatine et de ses dérivés.



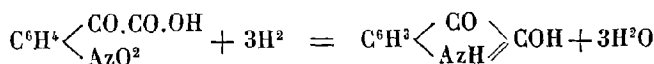
Cet isomère de l'indoxyle est l'anhydride interne de l'ac. *o.*-aminophénylacétique. Il se prépare par nitration puis réduction de l'ac. phénylacétique dérivé du cyanure de benzyle (30, 32). Il s'obtient aussi par réduction de l'isatine avec l'amalgame de sodium (9) ou de l'acétyl-*o.*-aminophénylglycolique avec HI (31). Il est en aiguilles incolores fusibles à 120° C., se transformant à l'air humide en dioxindol. L'acétyloxindol (par l'anhydride acétique), traité par la soude faible, régénère l'ac. *o.*-aminophénylacétique. Par l'action de l'ac. nitreux l'oxindol donne une oxime (59).



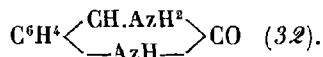
C'est l'anhydride interne de l'ac. *o.*-aminophénylglycolique ; il forme le premier produit de réduction de l'isatine par la poudre de zinc (9). Il est en prismes incolores, fusibles à 180° C. A l'air, il se transforme en *isathyde*, puis en isatine. Les réducteurs le changent en oxindol. Il est doué de propriétés acides et basiques. Son dérivé acétique (par l'anhydride) fond à 127° C. ; par l'eau de baryte, il régénère l'ac. acétylaminophénylglycolique. Le nitrosodioxindol fond à 300° C.



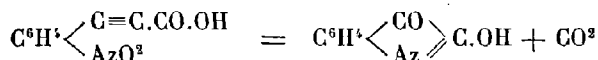
C'est l'anhydride interne de l'ac. *o.*-aminophénylglyoxylique ; il se produit par la réduction (SO²Fe et NaOH) de l'ac. *o.*-nitrophénylglyoxylique (34).



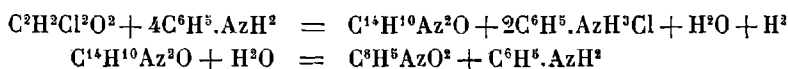
Il se forme par oxydation : 1° de l'indigo avec AzO^3H ou Cr^2O^3 (1, 2, 14, 15, 16); 2° du carbostyrile (46); 3° de l'amino-oxindo (32).



Baeyer (42) l'a obtenu en chauffant l'ac. *o*-nitrophénylpropioïque avec un alcali; le rendement s'élève à 86 % de la théorie.



D'après la D. R. P. 25136, on prépare l'isatine, ses homologues ou ses dérivés de substitution en chauffant, à 100° C., l'ac. dichloracétique avec les amines aromatiques et leurs dérivés de substitution. La réaction est :



Le même acide, traité par SO^4H^2 , se transforme en partie en ac. isatogénique, isomère de l'isatine; en versant le tout dans l'eau, on obtient de grandes quantités d'isatine.

L'isatine est en prismes jaune rouge fondant à 200-201° C., se dissolvant en violet intense dans les alcalis, en donnant des sels qui par la chaleur se transforment en isatates jaunes. Chauffée avec KOH, elle fournit de l'aniline. Les réducteurs, à froid, la changent en hydro-isatine, se réoxydant rapidement en isatine; à chaud, il se forme du dioxindol, puis de l'oxindol; si la quantité d'eau est insuffisante, on a de l'isathyde $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$ (16). L'ac. nitrique transforme l'isatine en ac. nitrosalicylique; l'ac. chromique en anthranilcarboxylique $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{Az.CO}^2\text{H} \end{array} \right\rangle$ (62). Le chlore se fixe sur l'isatine, en suspension dans l'eau, dans le noyau phénylique; avec PhCl^5 on a le chlorure d'isatiné $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{Az} \end{array} \right\rangle \text{CCl}$ (p. f. 180° C.) que Zn et l'ac. acétique changent en indigotine.

L'isatine se combine aux bisulfites alcalins; elle se combine avec perte d'eau, aux phénols, aux amines et aux carbures aromatiques. Avec le thiophène, elle forme l'indophénine $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{AzOS}$ (69), corps d'un bleu superbe; cette réaction, très sensible, permet de déceler 0 gr. 000005 d'isatine.

L'hydroxylamine fournit une oxime $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2$ identique au nitroso-oxindol de Baeyer et Knop (9, 56, 59).

La méthylisatine (par CH^3I) fond à 404°C ., l'acétylisatine fond à 141°C .

Transformation de l'isatine en indigo. — La première transformation a été effectuée par Baeyer et Emmerling (20), en chauffant, quelques heures, l'isatine en tube scellé, à $75\text{--}80^\circ \text{C}$., avec PhCl^3 en présence de Ph et de chlorure d'acétyle servant de solvant. En versant dans l'eau, on obtenait, après peu de temps, un dépôt de bleu qui atteignait 10 à 20 % du poids de l'isatine, le reste était formé par de l'indigopurpurine qui depuis a été identifiée à l'indorubine.

En partant du chlorure d'isatine, Baeyer a eu de bien meilleurs rendements. On opère de deux façons : en versant le chlorure dans l'ac. acétique contenant un peu de poudre de zinc, le liquide se décolore, on filtre et laisse 24 h.; l'indigo se dépose en beaux cristaux, tandis que le pourpre d'indigo reste en solution. On filtre, lave à l'eau, à l'alcool et l'éther, l'indigotine est chimiquement pure. L'autre méthode fournit encore de meilleurs résultats ; on verse, sur le chlorure d'isatine, une solution de HI dans l'ac. acétique cristallisable ; il se sépare de l'iode et il se dépose de l'indigotine (33, 35).

AC. ISATINE SULFONIQUE. — Il se prépare en oxydant le carmin d'indigo par le bichromate de potasse.

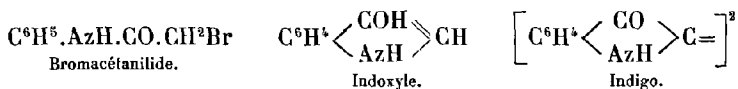
AC. ISATIQUE (*ac. o.-aminophénylglyoxylique; ac. o.-aminobenzoylformique*) : $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzO}^3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO.CO.OH})\text{AzH}^3$

Il se forme par ébullition d'une solution potassique d'isatine. Synthétiquement, il s'obtient par réduction de l'ac. o.-nitrophénylglyoxylique à l'aide de NaOH et $(\text{SO}^+)^3\text{Fe}^2$. C'est un corps instable qui perd facilement de l'eau pour donner l'isatine ; son dérivé acétylé, chauffé avec un alcali, se transforme en acétylisatine (31).

III. — Synthèse au moyen de la bromacétanilide.

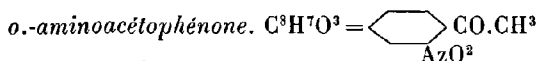
L'action des alcalis sur ce corps donne des produits différents, selon le mode opératoire. Pour le transformer en indigo on le broie avec un peu plus de son poids de potasse caustique et on fond rapidement le mélange. La masse, reprise par l'eau, rendue acide par HCl et oxydée par Fe^2Cl^6 , donne des flocons bleus d'indigo. Le rendement ne dépasse pas 4 %/o, et la réaction est délicate. L'auteur

admet qu'il y a formation d'indoxyle par transposition moléculaire.

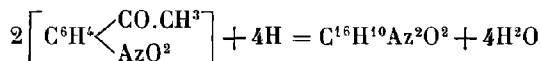


Les dérivés bromacétylés de la diphenylamine, de l'*o*.-toluidine, de l' α et de la β .-naphtylamine n'ont pas fourni de couleurs; celui de la *p*.-toluidine a donné un diméthylindigo (72).

IV. — Synthèse en partant de l'*o*.-amino-acétophénone.



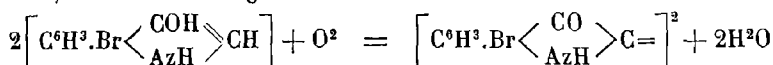
Engler et Enmerling ont réussi, en 1870, à transformer, par le zinc en poudre et la chaux sodée, le dérivé nitrésirupeux de l'acétophénone en indigo. Wichelaus n'ayant pu réussir cette réaction l'a mise en doute, mais Engler (*B.* 28, 309) a fixé les conditions exactes de sa réussite et en maintient l'équation :



On l'obtient par réduction du dérivé nitré correspondant, ou en agitant 1 p. ac. *o*.-aminophénylpropionique avec 100 p. d'eau et faisant passer un rapide courant de vapeur. Il distille une huile dont on sépare un peu d'*o*.-aminophénylacétylène par Cu^2Cl^2 ammoniacal; on évapore et épuise par l'éther. L'action de SO^2H^2 dilué sur l'*o*.-aminophénylacétylène donne aussi l'*o*.-aminoacétophénone.

En acétylant ce dernier corps et le traitant par la vapeur de brome, ou par Br en solution chloroformique ou sulfocarbonique, on arrive à un dérivé bromé dans la chaîne et dans le noyau, en particulier, à un dérivé tribromé $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO}.\text{CHBr}^2 \\ \text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{array} \right\rangle$, lequel dissout dans la soude étendue bouillante, laisse déposer à l'air, en refroidissant, de fines aiguilles d'indigo bromé. Les dérivés moins bromés conduisent à l'indigo ou à un mélange d'indigo et d'indigo bromé (*D. R. P.* 21592, 23785). Quand le dépôt est terminé, en acidulant la liqueur, on peut, à l'aide de l'éther, en retirer de l'isatine bromée; si, au contraire, on acidule avant le dépôt d'indigo, on précipite de l'indirubine bromée. Baeyer & Blœm (65) expliquent ces faits en admettant que la solution renferme du bromo-isatate de

sodium et de l'indoxyle bromé; c'est ce dernier qui, par l'action de l'air, fournit de l'indigo bromé.

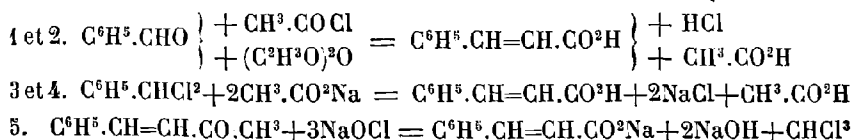


En acidulant au préalable, l'isatine bromée mise en liberté se porte sur l'indoxyle bromé pour donner l'indirubine bromée.

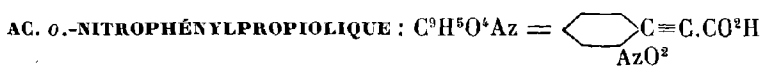
V. — Synthèse en partant de l'ac. cinnamique.

AC. CINNAMIQUE (*ac.phénylacrylique*).— $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^2 = \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$

Cet acide, qui se trouve à l'état naturel dans divers baumes et résines, a été reproduit synthétiquement par plusieurs procédés : 1° action, sur l'aldéhyde benzoïque, du chlorure d'acétyle (Bertagnini, *A.* 100, 126); 2° action, sur la même aldéhyde, de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium (Perkin, *B.* 8, 1599); 3° action du dichlorure de benzyldène sur l'acétate de sodium (D. R. P. 17467, 18232); 4° action de l'acétate de plomb, puis de l'acétate de sodium sur le dichlorure de benzyldène (D. R. P. 18064); 5° action des hypochlorites alcalins sur la benzyldène acétone (D. R. P. 21162).

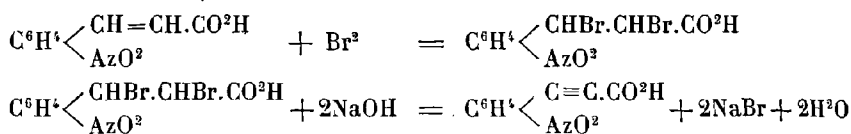


Dérivé o.-nitré. — En nitrant l'ac. cinnamique, avec l'ac. nitrique fumant, on a un mélange d'*o.* et de *p.*-dérivés (60 % de ce dernier) (40, 42) que l'on sépare par leurs éthers éthyliques (l'éther para est insoluble dans l'alcool). Le dérivé ortho se prépare encore par l'action de l'acétate de sodium sur l'aldéhyde *o.*-nitrobenzoïque ou mieux sur l'*o.*-nitrotoluène chloré (D. R. P. 11858).



L'ac. *o.*-nitrocinnamique soumis à l'action du brome donne l'ac. *o.*-nitrodibromohydrocinnamique, petites aiguilles fusibles à 180° C. en se décomposant, se dissolvant dans les alcalis; cette solution se transforme à la longue en ac. nitrophénylpropiolique, puis isatine; par addition de Zn il se forme de l'indol, mais avec un réducteur faible comme le glucose, il se forme de l'indigo. On isole facilement l'ac. *o.*-nitrophénylpropiolique en traitant, par un acide, au bout de

quelques jours, une solution de l'ac. bromé dans un excès de soude (D. R. P. 11857). Ces diverses réactions peuvent s'écrire :

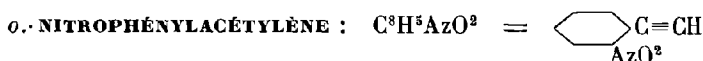
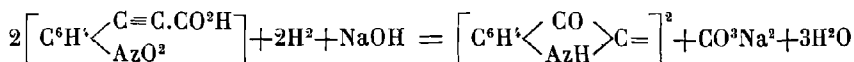


L'ac. *o*-nitrophénylpropiolique cristallise dans l'eau (chauffer rapidement) en aiguilles incolores se décomposant subitement à 155-156° C. Ses sels alcalins solubles cristallisent mal, le sel d'argent détone avec violence quand on le chauffe.

SO⁴H³ le transforme en son isomère, l'ac. isatogénique, puis en isatine; son éther est réduit, par (AzH⁴)²S, en indigogénate d'éthyle (D. R. P. 11857). Avec SO⁴H³ et SO⁴Fe on a l'indoïne, mais en solution alcaline SO⁴Fe réduit l'ac. *o*-nitré en ac. *o*-aminé qui, chauffé avec H²O, se scinde en CO² et *o*-amino-acétophénone, et avec HCl fournit le *p*-chlorocarboxystyryle dont le chlore est enlevé en chauffant avec SO⁴H², 5 minutes, à 145°C.; (54, D. R. P. 12601, 14997).

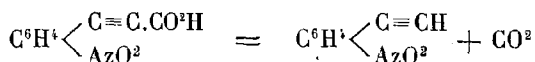
Une solution alcaline d'ac. *o*-nitrophénylpropiolique chauffée et additionnée d'un peu de glucose, laisse déposer de l'indigotine pure; un excès de glucose forme une cuve et réduit l'indigo formé en indigo blanc. Le rendement en indigotine s'élève à 40% au lieu de 68 qu'indique la théorie; la différence est due à la formation d'isatine.

Ce procédé a été appliqué à l'impression des tissus, en imprimant un mélange épaissi d'ac. *o*-nitrophénylpropiolique, appelé couramment ac. propiolique, de CO³Na² et de glucose, ou mieux de xanthate de potasse KS.CS.O²H⁵ (KOH dans l'alcool absolu sur CS²) (D. R. P. 15516). On sèche et vaporise. La réaction s'exprime par l'équation :

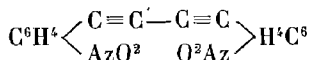


Le carbure lui-même se forme, soit par la distillation sèche du phénylpropiolate de Ba, soit en saponifiant, à 120° C., par H²O, l'ac. même, ou encore en chauffant, avec KOH, le dibromure de styrol ou le corps C⁶H³CCl².CH³ dérivé de l'acétophénone.

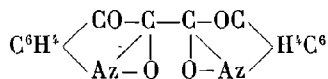
L'*o*-nitrophénylacétylène se prépare en chauffant, avec de l'eau, à 150° C., au réfrigérant ascendant, l'ac. *o*-nitrophénylpropiolique.



La combinaison cuivreuse de ce corps (avec Cu^2Cl^2), oxydée en solution alcaline par $K^6Fe^3(CAz)^{12}$, donne le *dinitrodiphényldiacétylène* :

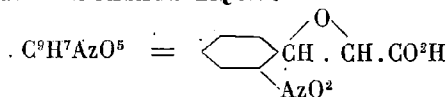


aiguilles jaunes fusibles à 212° C. en se décomposant. En les délayant dans SO^4H^2 et ajoutant goutte à goutte SO^4H^2 fumant jusqu'à solution complète, filtrant et laissant tomber lentement dans l'alcool glacé, on a des aiguilles rouges qui constituent le *diisatogène*, isomère du corps précédent :

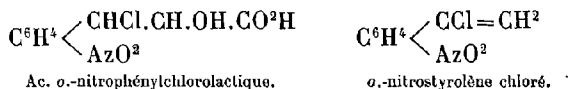


Le diisatogène, traité par SO^4H^2 et le sulfate de fer, donne de l'indoine; mais les autres réducteurs $(AzH^4)^2S$, Zn en solution alcaline ou acétique, glucose, le transforment presque quantitativement en indigo (49, D. R. P. 19266; A. 143, 325; 147, 78; 154, 159).

AC. *o*-NITROPHÉNYLOXYACRYLIQUE :

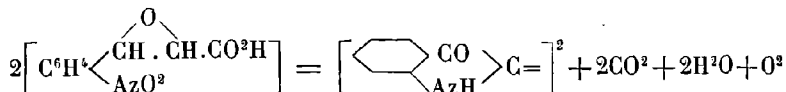


En faisant passer Cl dans une solution d'ac. *o*-nitrocinnamique dans NaOH étendue, l'ac. *o*-nitrophénylchlorolactique prend naissance, en même temps qu'il se forme un produit secondaire, l'*o*-nitrostyrolène chloré (D. R. P. 11857).



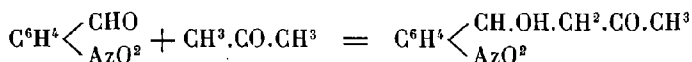
L'ac. *o*-nitrophénylchlorolactique est en petits cristaux blancs fusibles à 119-120° C., donnant de l'indol par l'amalgame de Na ou SO^4Fe en solution alcaline. Avec KOH alcoolique, il fournit l'ac. *o*-nitrophényloxyacrylique, corps facilement soluble dans l'eau et cristallisant en aiguilles aplaties, fondant vers 110° C. avec dégagement de CO^2 et formation, en faible quantité, d'indigotine. La même décomposition a lieu quand on chauffe l'acide en solution dans l'ac. acé-

tique cristallisable ou dans le phénol ; le rendement en indigotine est faible, car il se dégage O², qui, n'étant pas enlevé par un réducteur, doit brûler partiellement la matière.

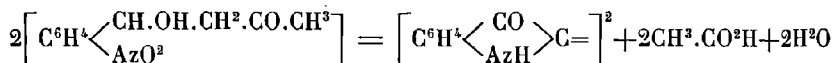


VI. — Synthèse en partant de l'aldéhyde benzoïque.

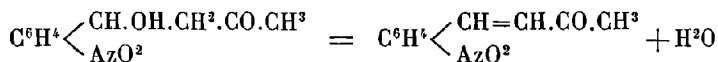
Lorsqu'à une solution d'*o.*-nitraldéhyde benzoïque (1 p.) dans l'acétone (7 p.) on ajoute de l'eau jusqu'à trouble (vol. de l'acétone), puis, goutte à goutte, de la soude à 1 % jusqu'à réaction alcaline (2 c. c. 5 pour 1 gr. d'aldéhyde nitrée), on obtient une huile cristallisable dans l'éther, en cristaux fondant à 68-69° C. C'est un produit d'addition moléculaire comme l'aldol :



Ce corps, dissous dans 150 p. d'eau chaude et additionné de soude, après refroidissement, laisse déposer de l'indigo qu'il suffit de laver à l'eau, puis à l'alcool bouillant pour l'avoir dur. Le rendement atteint 76 % du rendement théorique ; il se forme de l'ac. acétique comme produit secondaire (55 ; D. R. P. 19768).



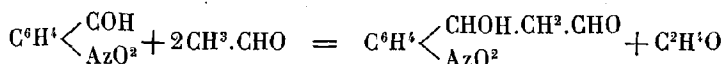
Le produit d'addition précédent, bouilli avec 2 p. d'anhydride acétique, jusqu'à non formation d'indigo par l'action de la soude, perd H²O et se change en méthylnitrophényllactyle, aiguilles incolores fusibles à 58-59° C., qui ne donne plus d'indigo par l'action de la soude.



On peut isoler le produit obtenu par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acétone en présence de soude diluée (48) et la nitrer, puis séparer le *p.*-dérivé de l'*ortho* (D. R. P. 20255).

Si à une solution glacée d'*o.*-nitraldéhyde benzoïque dans l'aldéhyde fraîche, on ajoute goutte à goutte une solution de soude à 2 %, jusqu'à réaction alcaline persistant cinq minutes, on obtient, après

avoir chassé l'excès d'aldéhyde par un courant d'air, des prismes incolores qui se ramollissent à 120° C. et fondent à 125° C. en dégageant des vapeurs d'aldéhyde. C'est une combinaison d'aldéhyde *o*-nitrophényllactique avec 1 mol. d'aldéhyde.



Cette molécule d'aldéhyde s'en va en faisant passer un courant d'air dans la solution aqueuse, chauffée à 40-50° C. Les deux corps donnent de l'indigo avec les alcalis étendus, mais seul le dernier se combine au bisulfite de sodium.

Le produit de condensation, chauffé en solution alcoolique, avec un excès d'oxyde d'argent fournit l'ac. *o*-nitro- β -phényllactique $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH.OH.CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{AzO}^2 \end{array} \right.$; chauffé avec l'anhydride acétique, il donne

l'aldéhyde *o*-nitrocinnamique $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH.CHO} \\ \text{AzO}^2 \end{array} \right.$ par perte d'eau (64; D. R. P. 19768).

L'ac. pyruvique réagit également avec l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque en formant un produit de condensation, l'ac. *o*-nitrocinnamyle formique $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH.CO.CO}^2\text{H} \\ \text{AzO}^2 \end{array} \right.$ qui, par les alcalis étendus, se transforme en indigo et ac. oxalique (55; D. R. P. 19768).

Industriellement, on a préparé la combinaison bisulfitique de l'acétone *o*-nitrophényllactique, en la traitant, à 50-55° C., par 1 p. 5 de bisulfite de soude à 35 %. L'acétone se dissout : par refroidissement la masse se concrète en une masse cristalline appelée **sel d'indigo** [K.]. En imprimant ce sel, convenablement épaissi, séchant le tissu puis le passant en soude caustique à 20-23° B., on développe l'indigo (D. R. P. 73377).

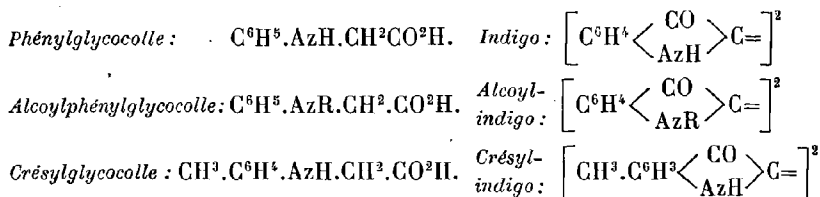
VII. — Synthèse en partant du phénylglycocolle.

On chauffe, à l'abri de l'air, à 260° C., avec 2 p. KOH 1 p. phénylglycocolle jusqu'à ce qu'une tâte mise dans l'eau forme une pellicule cuivrée à la surface de ce liquide, on arrête immédiatement la réaction et, après refroidissement, dissout le produit dans l'eau et fait passer un courant d'air; l'indigo se dépose en poudre volumineuse.

Biedermann et Lepetit (74) ont obtenu de l'indigo (environ 10 %) .

en mélangeant 1 mol. d'aniline, 1 mol. d'ac. monochloracétique, ajoutant au mélange 3 à 5 fois son poids en soude caustique réduite en bouillie avec de l'eau. On chauffe rapidement, puis dissout dans l'eau et oxyde par un courant d'air.

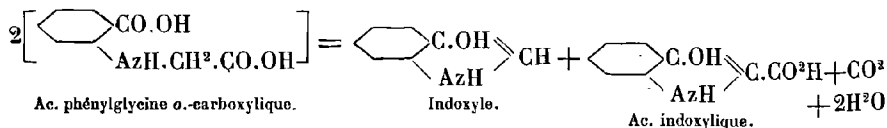
Tous les glyocolles se comportent ainsi : en partant de leurs dérivés alcoylés on a des alcoylindigos, et en partant des homologues on a des indigos homologues (77).



* Seul le *p.*-crésylglyocolle ne fournit pas d'indigo, contrairement au dire d'Ekenroth (76) qui a dû opérer avec un produit impur (78). Cependant, d'après la D. R. P. 63309, on aurait un indigo en partant de l'éthyl-*p.*-crésylglyocolle.

L'ac. phénylglyocolle-*o.*-carboxylique (ac. chloracétique sur l'ac. anthranilique ou *o.*-aminobenzoïque) (D. R. P. 55988) chauffé, à 180-200° C., avec 3 p. KOH et 1 p. d'eau jusqu'à ce que la coloration n'augmente plus, se transforme aussi en indigo que l'on isole en versant la masse dans 200 p. d'eau et faisant passer un courant d'air (73, 75 ; D. R. P. 54626, 56273 ; voir aussi pour la préparation des dérivés aromatiques du glyocolle, D. R. P. 59121 et 59874). On a employé pour la fusion un mélange d'un alcali et de chaux vive (P. A. F. 15956).

Si, après la fusion, avec les alcalis, de l'ac. phénylglycine-*o.*-carboxylique (phénylglyocolle-*o.*-carboxylique), on reprend la masse par un acide, on peut isoler l'indoxyle et même son dérivé carboxylé, l'ac. indoxylrique.



En traitant 50 k. de la masse fondue, par 400 k. de glace et 150 lit. SO⁴H² à 20° B., on voit l'ac. indoxylrique se séparer sous forme d'un précipité blanchâtre qu'on filtre et lave à froid. Pour

avoir l'indoxyle, on dissout le produit de la fusion dans 2 à 3 p. d'eau privée d'oxygène; la solution vert jaune est saturée par CO_2 et épuisée à l'éther. Celui-ci, distillé, laisse l'indoxyle sous forme d'huile. De la solution épuisée on extrait l'indoxyle comme ci-dessus (B. F. 206982).

Ces produits ont été mis en vente sous le nom d'**Indophor** [B.]; ils permettent d'opérer l'impression de l'indigo sur tissu, par oxydation (voir p. 1483).

INDIGO ARTIFICIEL. — Il a les mêmes propriétés et est absolument semblable à l'indigotine extraite de l'indigo du commerce. Comme elle, il peut former une cuve, en se réduisant en *indigo blanc*, qui se réoxyde, à l'air, en indigo bleu. Il n'est pas employé industriellement à cause de son prix élevé; seule, est utilisée en impression sa production sur la fibre à l'aide des dérivés de l'aldéhyde benzoïque et du phénylglycocolle (voir plus loin *Applications*, p. 1482).

Dérivés halogénés. — En chlorant ou bromant directement l'aldéhyde benzoïque en présence de ZnCl_2 ou de SO_3H_2 , on obtient des produits halogénés dont on a isolé : 1° l'aldéhyde *m.*-bromée, bouillant à 233-236°, donnant à la nitration deux isomères *ortho*, dont l'un, prédominant, fond à 73-74° C.; 2° l'aldéhyde *m.*-chlorée, distillant à 210-213° et qui, à la nitration, fournit également deux isomères *ortho*; 3° l'aldéhyde dichlorée passant à 240-243° C., cristallisant par le refroidissement et donnant par nitration un dérivé *ortho*.

Tous ces dérivés *o.*-nitrés traités par l'acétone en présence de NaOH , fournissent des indigos substitués (D. R. P. 30329, 33064).

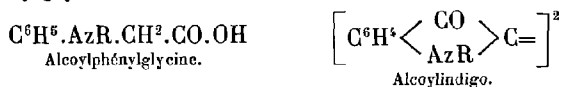
On a encore préparé une aldéhyde dichlorée en partant du dichlorure de benzylène dichloré. Le produit bout à 230-234° C. et a été nitré avec 15 p. du mélange nitrosulfurique; l'*o.*-dérivé formé (p. f. 136-138° C.) a été transformé en indigo tétrachloré qui ne se distingue de l'indigo ordinaire que par sa résistance à la sulfonation (D. R. P. 32238; Gnehm, 64 a).

En transformant la bromo-isatine en chlorure de bromo-isatine (PhCl^5 et PhOCl^3) et réduisant, on a un dibromo-indigo (83 % de rendement) avec un peu de bromo-indigopurpurine que l'on élimine par l'alcool et l'éther. Le même dibromo-indigo s'obtient en faisant bouillir, avec la soude, la bromodichloroaminoacétophénone : $\text{H}^2\text{Az.C}^6\text{H}^3\text{Br.CO.CHCl}^2$ (38).

INDIGO DISULFONIQUE. — On délaie 1 p. phénylglycocolle avec 20 p. de sable et l'on malaxe, au-dessous de 30° C., avec 20 p. SO⁴H² à 90 % SO³. Quand tout est dissout, on reprend par SO⁴H² à 66° B., on filtre, dilue et précipite par le sel (D. R. P. 63218).

En partant des homologues du phénylglycocolle, on a obtenu des ac. sulfoniques des homologues de l'indigo (D. R. P. 68372).

HOMOLOGUES DE L'INDIGO. — Ils forment trois classes : 1° Les indigos substitués dans les groupes AzH par des groupes alcoylés ; on les appelle des alcoylindigos, et ils se préparent en partant des alcoylphénylglycines :



2° Les indigos substitués dans les noyaux par des groupes alcoyles, et que l'on obtient avec les homologues de la phénylglycine et l'aldéhyde benzoïque :

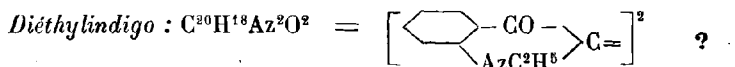


3° Les indigos à la fois substitués dans les groupes AzH et dans les noyaux.

1^{re} classe. — Indigos alcoylés.

Diméthylindigo ? — En chauffant, à 300° C., 1 p. d'ac. méthylantranilique $\langle \begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{AzH}.\text{CH}^3 \end{array} \rangle$, avec 2 p. de KOH, on obtient un indigo qui doit être un diméthylindigo (D. R. P. 79409).

L'ac. éthylène diantranilique $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{AzH}.\text{CH}^2- \end{array} \right\rangle \right]^2$ (action du bromure d'éthylène sur l'ac. anthranilique), fondu avec KOH, donne également un indigo qui doit être aussi un méthylindigo (D. R. P. 83056).

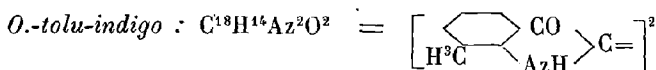


On maintient, à 360° C., l'éthylphénylglycine (ac. chloracétique sur la mono-éthylaniline). Par oxydation du mélange refroidi, on a le diéthylindigo, qui se dissout en bleu vert dans l'aniline et qui est un peu soluble dans l'alcool bouillant. Les teintures qu'il donne,

ainsi que celles de son ac. sulfonique, sont plus vertes que celles de l'indigo et de son carmin (77).

Cet indigo est peut-être identique au corps que Baeyer a obtenu en réduisant l'éthyle-pseudo-isatine- α -éthylloxime (60).

2^e classe. — Indigos homologues.

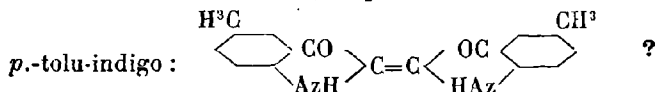


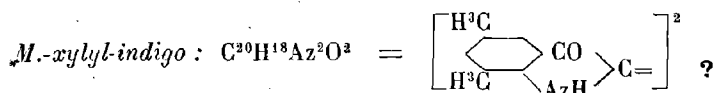
On chauffe, à 300-350° C., 1 p. *o*-crésylglycine (*o*-toluidine et ac. chloracétique) avec 2 p. KOH. Le produit de la fusion, oxydé par un courant d'air, donne l'*o*-tolu-indigo. Il est très difficilement soluble dans l'alcool, même à l'ébullition; il cristallise dans l'aniline bouillante en prismes fins cuivrés. Il teint le coton en nuances plus verdâtres que l'indigo ordinaire; son ac. sulfonique, sur bain acide, teint la laine en nuances beaucoup plus rouges que celles du carmin d'indigo (77; D. R. P. 58276).

p-tolu-indigo. — Eckenroth (76), en chauffant 1 p.-crésylglycine avec 2 p. de KOH, puis oxydant à l'air, dit avoir eu un *p*-tolu-indigo. Heumann (78) a contredit cette assertion et prétend que la *p*-crésylglycine préparée avec de la *p*-toluidine pure ne fournit pas d'indigo et constituerait une exception parmi les glycines que l'auteur a essayées.

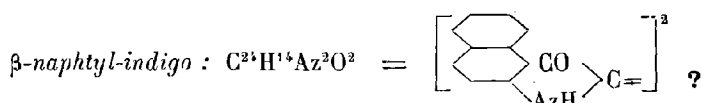
Un autre tolu-indigo a été obtenu en dissolvant à froid 12 p. d'aldéhyde dérivée du *m*-xylène dans 72 p. SO⁴H², et on y fait couler un mélange froid de 10 p. d'ac. nitrique (*d.* = 1.40) et de 20 p. SO⁴H², en maintenant la température au-dessous de 15° C. On verse dans l'eau glacée et purifie le dérivé nitré par distillation avec la vapeur d'eau. Pour obtenir le tolu-indigo, on dissout 1 p. aldéhyde nitrée dans 2 p. acétone, et traite la solution par 25 p. NaOH à 2 0/0. Le tolu-indigo, recueilli par filtration, ressemble à l'indigo comme aspect et s'en distingue par sa solubilité dans l'alcool (D. R. P. 21683).

Cet indigo pourrait être identique à celui d'Heumann, mais vu sa solubilité dans l'alcool, il paraît en différer; il serait donc le



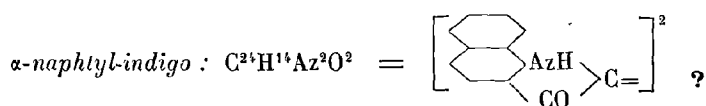


On part du *m*-xylylglycocolle (p. f. 134° C.) (action de l'ac. chloracétique sur la *m*-xylidine). Le xylylindigo cristallise dans l'aniline en aiguilles déliées, l'indigo ordinaire y cristallise en petites tables allongées. En teinture les nuances obtenues sont très voisines de celles de l'indigo type (P. A. B. 11246).



On broie 50 gr. acétate de sodium desséché, avec un peu d'ac. acétique, puis on ajoute 16 gr. ac. chloracétique et 24 gr. de β -naphtylamine, puis on fond le tout dans un récipient en fer en remuant. Vers 180° C., la masse est presque sèche, on y introduit 50 p. KOH en poudre et chauffe à 290° C. Quand une tâte brun foncé, dissoute dans l'eau et oxydée à l'air, donne le maximum d'indigo, on arrête brusquement la réaction en refroidissant le vase. On dissout le produit dans l'eau et oxyde par un courant d'air; le rendement est mauvais.

La couleur cristallise dans l'aniline en cristaux bleuâtres mal formés; elle teint le coton en vert. La solution dans SO^4H^2 est verte; dans l'ac. fumant, elle est bleu foncé (84, D. R. P. 69636).

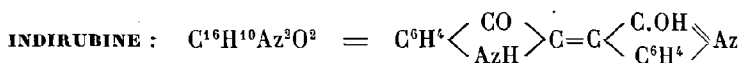


On opère comme ci-dessus, en remplaçant la β - par l' α -naphtylamine. L' α -naphtyl-indigo cristallise dans l'aniline en aiguilles violet noir; il teint le coton en bleu vert et se dissout en violet dans SO^4H^2 fumant ou non (84, D. R. P. 69636).

3° classe. — Alcoylindigos homologues.

L'éthyl-*o*-crésylglycocolle (D. R. P. 61712) et l'éthyl-*p*-crésylglycocolle (D. R. P. 63309) conduisent à des tolu-indigos diéthylés. Pour le corps en *para*, il convient de rappeler que Heumann affirme que le *p*-crésylglycocolle pur ne donne pas d'indigo (78).

Autres couleurs synthétiques du groupe de l'indigo.



Elle a été obtenue par Baeyer en mélangeant l'indoxyle et l'isatine en solution sodique. Cet isomère de l'indigo est une poudre brun rouge soluble en violet dans l'alcool et en vert noir dans SO^4H^2 . Par réduction elle donne l'*indileucine* : $C^{16}H^{12}Az^2O$ (45, 66).

INDIGOPURPURINE : $C^{16}H^{10}AzO^2$ — Ce corps paraît identique à l'indirubine de Baeyer et au *rouge d'indigo* dérivé de l'indican par Schunck (B. 42, 1220). Il se forme, en même temps que l'indigo, dans la réduction de l'isatine ou du chlorure d'isatyle. Sa solubilité dans l'alcool, l'éther, l'ac. acétique cristallisable, permet de le séparer de l'indigo. Il se sublime plus facilement que ce dernier. Sa solution sulfurique diluée est rouge. Il forme cuve et teint la soie en rouge fuchsine (20, 35).

INDOÏNE : $C^{20}H^{20}Az^4O^5$. — Elle se forme en réduisant par SO^4H^2 , à $66^\circ B.$, et $(SO^4)^3Fe^3$, l'ac. *o.*-nitrophénylpropiolique (il se dégage CO^2), ou en combinant, avec cet acide, l'indoxyle ou l'acide indoxylrique en solution sulfurique. L'indoïne ne diffère de l'indigo que par sa solution sulfurique bleue à froid, sa transformation difficile en ac. sulfonique et sa combinaison avec SO^2 , qui le dissout en bleu (45).

INDOPHÉNINE : $C^{12}H^7.AzOS$. — On dissout l'isatine dans 30 fois son poids de SO^4H^2 et on agite avec du benzène chargé de thiophène, jusqu'à ce que la couleur soit devenue bleu pur. On précipite par l'eau, filtre, épuise successivement le produit avec NaOH diluée et chaude, l'eau, l'ac. acétique, l'alcool, l'éther. L'indophénine ressemble tout à fait à l'indigo ; elle se dissout en bleu dans SO^4H^2 et forme cuve (69). En partant de la bromo-isatine on a une indophénine bromée.

APPLICATIONS DE L'INDIGO ARTIFICIEL

Il n'a trouvé qu'un emploi assez restreint dans l'impression des tissus, à cause du prix élevé des corps qui le produisent. L'acide *o.*-nitrophénylpropiolique, que l'on avait essayé d'utiliser au début, en l'imprimant avec un alcali, comme le xanthate de soude, n'a eu

qu'un très faible succès. Deux nouveaux corps viennent d'être lancés : l'un est le *sel d'indigo* (Kalle) et l'autre l'*indophor* (Badische Anilin & Sodafabrik).

Sel d'indigo [K.]. — C'est la combinaison bisulfite de l'o-nitro-phénylactocétone (D. R. P. 53377). Pour l'employer, on foularde dans une solution de sel d'indigo, on sèche en évitant la lumière et une température trop élevée. On imprime sur le tissu une couleur formée avec parties égales de soude à 40° B. et d'un épaississant ; on sèche, lave, acidule, lave et sèche. Notre échantillon n° 248 a été fait un peu différemment. On a imprimé une couleur renfermant par litre d'épaississant 60 gr. sel d'indigo en poudre et 600 c. c. solution de sulfite de soude à 30° B. On passe 1 minute en soude caustique à 25° B., puis lave, acidule, lave et sèche. Ce procédé est plus économique que le premier (5).

Indophor [B.]. — C'est un mélange d'indoxyle et d'ac. indoxylique. Pour l'usage, on a proposé de dissoudre le produit dans l'alcool, de mélanger cette solution à l'épaississant et d'imprimer sur tissu préparé au carbonate de soude, à 10-30 gr. par litre, suivant la concentration de la couleur (B. M. 1895; *proc.-verb.*).

Notre échantillon n° 249 a été fait en foulardant le coton dans une dissolution de 6 kilos de borax dans 100 litres d'eau, faisant sécher, puis imprimant avec la couleur suivante :

80 gr. d'indophor.
200 — de dissolution de borax à 60 gr. par litre d'eau.
800 — gomme adragante à 50 ‰.

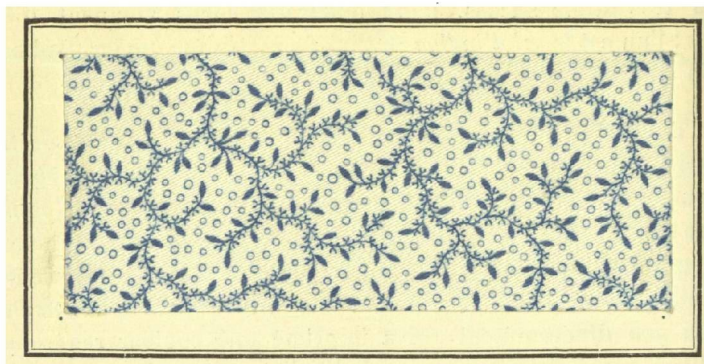
On fait sécher et passe l'étoffe à froid, pendant 2 à 5 minutes, dans une solution de :

100 gr. de perchlorure de fer à 30° B.
100 — d'acide chlorhydrique à 20° B.
800 — d'eau.

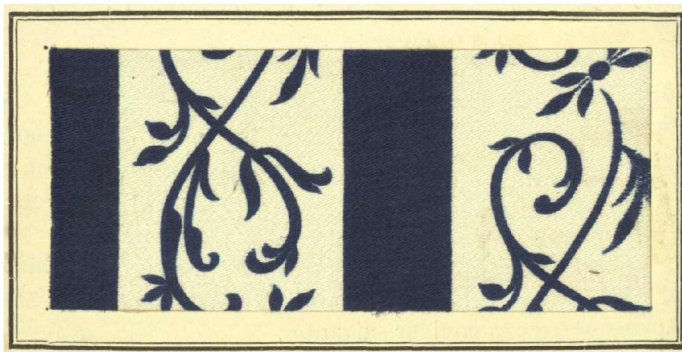
On lave, savonne légèrement et fait sécher [B.].

Ces produits sont encore trop nouveaux pour qu'on puisse savoir quel sera leur intérêt technique.

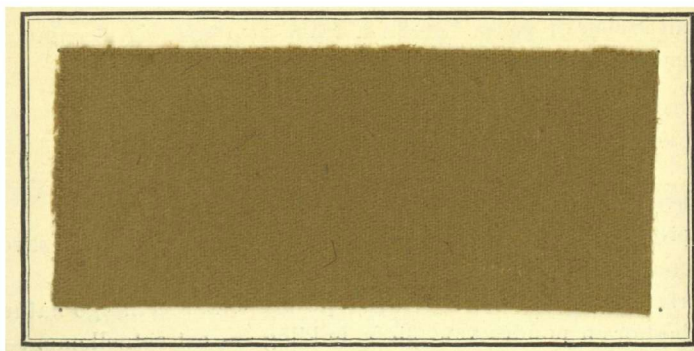
Le prix actuel de ces produits, comparé à celui de l'indigo naturel — l'indophor en poudre vaut 35 fr. le kilog. — est actuellement un obstacle à leur emploi.



N° 246. — Sel d'indigo imprimé sur coton.



N° 247. — Indophor imprimé sur coton.



N° 248. — Galloflavine sur laine.

LITTÉRATURE DES INDIGOS ARTIFICIELS. — I. — BIBLIOGRAPHIE.

1. LAURENT.....	<i>A. ch.</i> [3]	3	371	46. FRIEDLÄNDER & OSTERMAIER...		1916
2. —			462	47. CLAISEN & CLA- PARÈDE.....		2460
3. PRUDHOMME....	<i>Bl.</i>	28	558	48. CLAISEN.....		2468
4. —		1893	9	49. BAEYER.....	1882	15
5. —			821	50. —		52
5a LINBAWIN.	<i>H.</i>	13	559	51. —		775
6. DEWAR.....	<i>C. N.</i>	28	38	52. —		785
7. MORGAN.....		36	269	53. BAEYER & OEKO- NOMIDES		2093
8. O'NEILL.....		65	124	54. WIDMAN.....		2547
9. BAEYER & KNOP. <i>A.</i>		140	1	55. BAEYER & DREW- SEN		2856
10. BEILSTEIN & KUHLEBERG....		163	121	56. GABRIEL.....	1883	16
11. v. SOMMARUGA..		1879	195	57. L. HOFFMANN & KÖNIGS.....		738
12. GEYERKOHRT....			221	58. BAYER.....		769
14. ERDMANN.....	<i>J. pr.</i>	1840	19	59. BAEYER & COM- STOCK.....		1704
15. ERDMANN.....		1841	22	60. BAEYER.....		2188
16. ERDMANN.....		1841	24	61. BAEYER & DREW- SEN		2205
17. BAEYER.....	<i>B.</i>	1868	1	62. FRIEDLÄNDER & WLEÜGEL.....		2227
18. BAEYER & EM- MERLING.....		1869	2	63. P. MEYER.....		2261
19. KERULÉ.....			748	64. E. FISCHER & HESS.....	1884	17
20. BAEYER & EM- MERLING.....		1870	3	64a GNEHM.....		752
21. ENGLER & EM- MERLING.....			885	65. BAEYER & BLOEM.		963
22. NENCKI.....		1874	7	66. FORRER.....		984
23. NENCKI & FRAN- KIEWICZ.....		1875	8	67. LIPP.....		1067
24. NENCKI.....			722	68. LÖW.....	1885	18
25. NENCKI.....		1876	9	69. BARYER & LAZARUS.		2637
26. ENGLER & JÄ- NECKE.....			1411	70. E. FISCHER....	1886	19
27. ENGLER & EM- MERLING.....			1422	71. LIEBERMANN....	1888	21
28. BAEYER & CARO.		1877	10	72. FLIMM.....	1890	23
29. BAEYER & CARO.			1262	73. HEUMANN.....		3043
30. BAEYER.....		1878	11	74. BIEDERMANN & LEPETIT.....		3289
31. SUIDA.....			584	75. HEUMANN.....		3431
32. BAEYER.....			1228	76. ECKENROTH....	1891	24
33. BAEYER.....			1296	77. HEUMANN.....		977
34. CLAISEN & SHAD- WELL.....		1879	12	78. HEUMANN.....		1346
35. BAEYER.....			456	79. HEYMANN.....		1476
36. BAUMANN & TIE- MAN.....			1098	80. KNIETSCH.....		2086
37. —			1192	81. HEYMANN.....		3066
38. BAEYER.....			1309	82. LIEBERMANN & DICKHUTH....		4130
39. —			1600	83. K. HEUMANN & BACHOFEN....	1893	26
40. RUDOLPH.....		1880	13	84. WICHELHAUS... 1895	28	308
41. BAUMANN & TIE- MANN.....			408	86. E. FISCHER & HUTZ.		585
42. BAEYER.....			2254	87. THIELE & DIM- ROTH.....		1419
43. BAEYER.....			2339			
44. CLAISEN & CLA- PARÈDE.....		1881	14			
45. BAEYER.....			1741			

II^e PARTIE. — BREVETS

D. R. P.

11857. — 19 mars 1880. A. BAEYER, cédé à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation des dérivés de l'ac. *o.*-nitrocinnamique, des homologues et produits de substitution de ces dérivés, et leur transformation en bleu indigo et matières colorantes de la même famille. — *M. S.* 1881, 762.
11858. — 21 mars 1880. A. BAEYER, cédé à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation des matériaux pour la fabrication de l'indigo artificiel, et procédé pour produire cette couleur directement sur la fibre. — *M. S.* 1881, 763. — 1^{re} add. à D. R. P. 11857.
12601. — 18 juin 1880. A. BAEYER, cédé à la BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation du bleu d'indigo artificiel et des couleurs de la même famille au moyen de l'ac. *o.*-nitrocinnamique, de ses homologues et de ses produits de substitution. — *M. S.* 1881, 763. — 2^e add. à D. R. P. 11857.
14997. — 6 fév. 1881. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnements au procédé de préparation de l'indigo artificiel, et manière d'obtenir ce corps directement sur la fibre. — *M. S.* 1882, 61-331. — 3^e add. à D. R. P. 11857.
15516. — 6 fév. 1881. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation de l'indigo artificiel et dans l'obtention directe de cette couleur sur les fibres. — *M. S.* 1882, 332. — 4^e add. à D. R. P. 11857.
17656. — 8 juil. 1881. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Nouveau procédé de préparation de l'indigo artificiel. — *M. S.* 1882, 332. 5^e add. à D. R. P. 17656.
19266. — 22 déc. 1881. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation de l'indigo artificiel. — *M. S.* 1882, 498. — Add. à D. R. P. 11857.
19768. — 23 fév. 1882. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Nouveaux perfectionnements apportés à la préparation de l'indigo artificiel au moyen de l'aldéhyde *o.*-nitrobenzoïque. — *M. S.* 1882, 500.
20255. — 23 mars 1882. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de l'indigo artificiel. — *M. S.* 1882, 974.
21592. — 12 août 1882. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de l'indigo artificiel à l'aide des dérivés *o.*-aldinés de l'acétophénone ou du phénylacétylène. — *M. S.* 1883, 150.
21683. — 2 juil. 1882. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de l'*o.*-nitro-*m.*-méthylaldéhyde benzoïque. — *M. S.* 1883, 149.
23785. — 13 janv. 1883. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Nouvelle préparation de l'indigo artificiel. — *M. S.* 1883, 478. — Add. à D. R. P. 21592.
25136. — 2 mars 1883. P. MEYER, cédé à FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation d'isatine et d'isatines substituées. Transformation de ces dernières en indigos substitués. — *M. S.* 1883, 698.
27979. — 22 déc. 1883. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Nouvelle préparation de l'isatine et des isatines substituées. — *F. I.* 149.

30329. — 11 juin 1883. D^r H. MULLER.
Procédé de préparation d'aldéhydes benzoïques substitués et d'indigos correspondants. — *M. S.* 1884, 344. — 2^e add. à D. R. P. 19768.
31842. — 5 août 1884. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de l'aldéhyde benzoïque *m.*-chlorée. — *F. I.*, 144.
32238. — 28 mars 1884. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de l'indigo tétrachloré. — *M. S.* 1885, 367. — Add. à D. R. P. 19768.
33064. — 5 mars 1885. D^r H. MULLER.
Procédé de préparation d'aldéhydes benzoïques substitués pour la fabrication d'indigos substitués. — *M. S.* 1885, 647. — Add. à D. R. P. 30329.
38784. — 11 mars 1886. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé pour préparer des dérivés de l'indol au moyen des combinaisons formées par les hydrazines aromatiques avec les acétones et les aldéhydes, que l'on traite par des agents susceptibles d'enlever les éléments de l'ammoniaque. — *M. S.* 1887, 26.
40889. — 6 nov. 1886. NENCKI & BERLINERBLAU.
Procédé de préparation de l'indol et du méthylecétol. — *M. S.* 1887, 847.
48722. — 17 oct. 1888. E. FISCHER.
Préparation d'*o.*-nitraldéhyde benzoïque avec le chlorure de benzyle *o.*-nitré. — *M. S.* 1889, 917.
54626. — 5 mai 1890. D^r HEUMANN cède à la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK.
Procédé de préparation de l'indigo artificiel. — *M. S.* 1891, 205.
55119. — 19 mai 1890. EINHORN.
Procédé de préparation de la paraméthoxydioxihydroquinoléine et de l'acide orthonitro-métaméthoxyphényllaactique. — *M. S.* 1891, 213.
55988. — 16 mai 1890. AMSTERDAMISCHE CHININEFABRIK.
Procédé de préparation de l'ac. anthranilique. — *M. S.* 1891, 329.
56273. — 10 juil. 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de l'indigo artificiel. — *M. S.* 1891, 433.
58276. — 4 août 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Matières colorantes du groupe de l'indigo. — *M. S.* 1891, 779.
59121. — 12 déc. 1890. MAJERT.
Procédé de préparation de dérivés aromatiques du glycolle. — *M. S.* 1891, 1226.
59874. — 23 mars 1891. MAJERT.
Procédé de préparation de dérivés aromatiques du glycolle. — *M. S.* 1891, 1226.
61712. — 29 déc. 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation de composés de la série de l'indigo. — *M. S.* 1892, 10. — 3^e add. à D. R. P. 54626.
63218. — 8 déc. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de carmin d'indigo artificiel. — *M. S.* 1891, 1220.
63309. — 9 mars 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de matières colorantes du groupe de l'indigo. — *M. S.* 1892, 111. — 4^e add. à D. R. P. 54626.

68372. — 17 janv. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs du groupe de l'indigo. — *M. S.* 1893, 130. — Add. à D. R. P. 54626.
69636. — 12 août 1892. H. WICHELHAUS.
Procédé de préparation de naphtyl-indigos. — *M. S.* 1893, 40.
73377. — 7 janv. 1895. KALLE & C^o.
Préparation du dérivé bisulfite, soluble à l'eau, de l'*o*-nitrophényl-
cétone lactique. — *M. S.* 1893, 268.
73687. — 11 juin 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de couleurs carboxylées du groupe indigotique.
M. S. 1894, 84. — Add. à D. R. P. 56273.
79409. — 16 mars 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Indigo artificiel. — *M. S.* 1895, 144.
83056. — 5 sept. 1894. J. FRANKEL & K. SPIRO.
Préparation de l'indigo avec l'ac. éthylènedianthranilique.
- B. F.
206982. — 17 juil. 1890. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK.
Production de l'ac. phénylglycine-*o*-carboxylique et conversion de ce-
lui-ci en indigo. — *M. S.* 1891, 339. — Add. du 21 mai et du 12 nov. 1894.
- P. A. B.
11246. — 27 oct. 1890. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Perfectionnement dans la préparation des indigos artificiels. — *M. S.*
1892, 9. — 2^e add. à D. R. P. 54626.
11728. — 9 mars 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de matières colorantes du groupe de l'indigo.
— *M. S.* 1892, 111. — 5^e add. à D. R. P. 54626.
15956. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de l'indigo artificiel.
15958. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de l'indigo artificiel.
- P. A. R.
6249. — 21 oct. 1890. ROTHEN.
Procédé pour teindre les fibres avec la cuve d'indigo à l'hyposulfite. (?)
— *M. S.* 1891, 654.

CHAPITRE XX

COULEURS DIVERSES

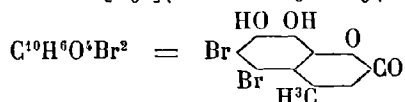
Ce chapitre sera divisé en deux parties :

I. Couleurs de formules connues n'appartenant à aucun groupe.

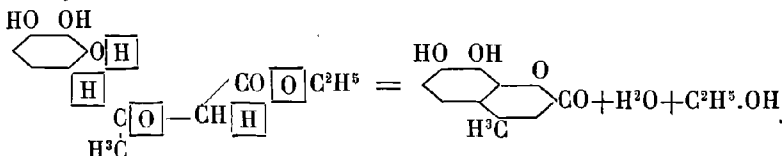
II. Couleurs de formules inconnues.

I. — COULEURS N'APPARTENANT A AUCUN GROUPE.

Jauned'anthracène [By.] (*dibromodihydroxy β-méthylcoumarine*):



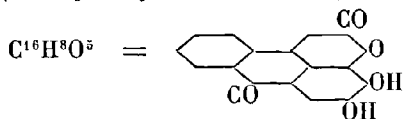
L'action de l'éther acétylacétique sur les phénols a été étudiée par Wittemberg (*J. pr.* [2] 26, 66), et par v. Pechmann & Duisberg (*B.* 16, 2187). Ceux-ci, en opérant avec le pyrogallol, ont eu la β-méthylcoumarine :



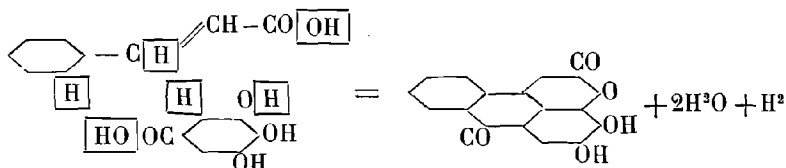
En traitant 50 k. de ce corps, en suspension dans 200 lit. d'alcool par 84 k. Br., chauffant, 1 h., à 60° C., puis versant dans 1500 litres d'eau, on recueille, après quelques heures de repos, un produit dibromé. C'est une pâte peu colorée, soluble dans l'alcool, l'acide acétique, et très peu dans l'eau. Les solutions alcalines sont rouge orangé foncé ; un excès d'alcali précipite un sel jaune.

Sur laine chromée, cette couleur donne des nuances jaune vert solides à la lumière et au foulon (*D. R. P.* 52 927).

Styrogallol (*o.-dihydroxyanthracoumarine*) :



On chauffe, 2 à 3 h., à 45-55° C., 10 p. ac. cinnamique, 17 p. acide gallique et 150 p. SO³H². En versant dans l'eau, recueillant le produit et faisant cristalliser, on a des aiguilles solubles en vert, dans les alcalis ; en chauffant, la liqueur devient bleue, violette, puis rouge. La réaction se passerait d'après l'équation :



Le styrogallol, oxydé par AzO³H étendu, donne de l'ac. phtalique ; son dérivé diacétylé est en aiguilles peu colorées, fusibles vers 260° C. Le styrogallol teint les tissus mordancés en mêmes nuances que la nitro-alizarine, et résistant au savon. Von Kostanecki attribue cette propriété à la présence des 2 hydroxyles en ortho, bien qu'ils n'occupent pas les mêmes positions que dans l'alizarine (*B.* 20, 2588, 313 ; *D. R. P.* 40375).

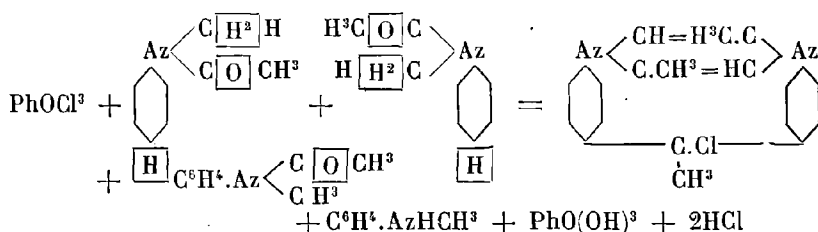
Galloflavine [B.] : C¹³H⁶O⁹ ? — On fait passer un courant d'air dans une solution refroidie, entre -5 et +5° C., d'ac. gallique dans de l'alcool étendu, en présence de 2KOH pour 1 mol. d'acide. Le sel de K de la galloflavine se dépose, on le dissout dans l'eau et on le décompose par un acide. La galloflavine se sépare en feuillets jaune verdâtre, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, se dissolvant mieux dans l'ac. acétique cristallisable, ou dans l'aniline. Les solutions alcalines jaunes deviennent brunes au contact de l'air ; la solution sulfurique est jaune ; par addition de AzO³H, elle devient rouge. La galloflavine réduit le nitrate d'argent et transforme l'acide *o.*-nitrophénylpropionique en indigo. Avec l'anhydride acétique, on obtient une combinaison cristalline fusible à 230° C., correspondant probablement à un dérivé tétracétylé. La formule de la galloflavine est encore incertaine, sa réduction n'ayant pas donné de résultat.

Teinture. — La galloflavine forme avec les oxydes d'aluminium et de chrome des laques semblables à celles des couleurs d'anthracène. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi. Elle sert principalement à la teinture de la laine en bourre, en filés ou en draps.

L'échantillon n° 249, p. 1434, a été mordancé avec 2.5 % tartre, et 3 % bichromate de potasse, avec les précautions indiquées

p. 1411; la teinture s'est effectuée avec 15 % galloflavine W dans les conditions exposées p. 1412.

Action de PhOCl^3 sur la méthylacétanilide. — (Friedel, *Bt.* 11, 1894, 1027). — On chauffe, dans un bain d'huile, à 120°C. , jusqu'à cessation de dégagement de HCl , 30 gr. méthylacétanilide et 18 gr. PhOCl^3 . Après avoir recueilli 5 gr. HCl , on verse le produit dans l'eau, on chauffe et ajoute CO^3Na^2 tant qu'il se produit une effervescence; le liquide passe du jaune brun au rouge fuchsine en précipitant; on complète la précipitation par NaCl . Le précipité, lavé au benzène pour enlever la méthylaniline qui s'est formée, se dissout dans l'alcool en rouge fuchsine et y cristallise en petites aiguilles à reflets bleus correspondant à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{Cl}^2$. L'équation de la réaction serait :



La couleur se combine à plusieurs molécules d'acides en donnant des polysels incolores. Sa sensibilité aux acides est telle qu'elle peut servir de réactif colorant. Elle teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin, en rouge fuchsine violacé, résistant au savon, mais disparaissant par les acides les plus faibles et ne tenant pas à la lumière.

Avec le sulfite de sodium elle donne un composé $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{SO}^3$, insoluble dans l'eau, et qui, bouilli avec HCl dans un courant d'air, forme un oxyde $(\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{Az}^2)\text{O}$, matière orangée donnant des sels incolores, et qui, par PhCl^5 , redonne la couleur primitive. Vu ses propriétés instables envers les acides et la lumière, cette couleur n'a qu'un intérêt scientifique.

Violetts de morphine et de codéine. — En faisant bouillir 100 h., au réfrigérant ascendant, 500 gr. alcool éthylique, 7 gr. morphine et 5 gr. chlorhydrate de *p.*-nitrosodiméthylaniline, il se passe une réaction complexe; on retrouve de la morphine inattaquée, du

tétraméthyl-diaminoazobenzène, et plusieurs couleurs, dont une se dissout dans l'alcool amylique; c'est un violet de la formule : $(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az.H}^4\text{C}^6.\text{Az} = \text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^8$ soluble dans l'eau ; dans les alcools, sa solution est dichroïque. Avec SO^4H^2 on a du vert, du bleu, puis du violet. La couleur teint la laine et la soie en nuances fugaces à la lumière (Cazeneuve, *Bull.* 5, 1891, 357).

La codéine, dans les mêmes conditions, donne aussi une faible quantité d'un violet $(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az.H}^4\text{C}^6.\text{Az} = \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{AzO}^8(\text{GH}^3)$ qui teint la laine et la soie (Cazeneuve, *Bull.* 6, 1891, 905).

Canarine [*D. H.*] : $\text{C}^2\text{Az}^3\text{S}^3\text{H} = \begin{matrix} \text{C} \equiv \text{Az} \\ \text{C} = \text{AzS} \\ \text{HS.C} = \text{AzS} \end{matrix} \rangle ?$ — La canarine

est un produit d'oxydation du pseudo-sulfocyanogène, obtenu en traitant par un chlorate ou un halogène, le sulfocyanate de K. On introduit un mélange intime de 1 k. sulfocyanate de K et 0 k. 500 KClO^3 , dans une liqueur renfermant 370 c.c. SO^4H^2 à 66° B., 660 c.c. HCl et 380 c.c. d'eau. La température monte à 60° C., on l'y maintient pendant toute l'opération. Si l'on opère avec Br, on dissout 1 k. sulfocyanate de K dans 1 lit. d'eau et ajoute peu à peu en refroidissant 1 k. Br.

La couleur est en flocons orangés qu'on filtre, lave et sèche. Le rendement s'élève à 40 % du sulfocyanate, le produit renferme toujours des traces de Br ou de Cl. C'est une poudre rouge brun insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, soluble dans les alcalis. Avec SO^4H^2 , elle dégage SO^2 (*Ж.* 46, février et mars 1884 ; *D. R. P.* 32356).

Teinture. — La canarine en solution alcaline teint directement le coton. D'après Horace Kœchlin (*B. M.* 1884, *proc.-verb.*, 20), le meilleur moyen de teindre consiste à faire bouillir 100 p. canarine avec 100 p. borax dans 1000 parties d'eau, à laisser refroidir, et plonger le coton dans le bain en élevant graduellement la température. Schmid (*B. M.* 1884, *proc.-verb.*, 29) produit directement la canarine sur le tissu, en imprimant un mélange de sulfocyanure et de chlorate d'aluminium avec des traces de vanadium. On laisse un jour à la chambre, à 28-30° C., dégomme, lave et savonne. Si l'on veut avoir une teinture en uni, on foularde dans un bain des sels précédents en y ajoutant HCl . La canarine fonctionne comme mordant par rapport aux couleurs d'aniline. Malgré sa résistance à la lumière, l'emploi de la canarine ne s'est pas répandu.

II. — COULEURS DE CONSTITUTION INCONNUE.

Francéines. — Ces couleurs ont été obtenues par Istrati en faisant bouillir, avec SO^4H^2 , de 100 à 200 h., les dérivés halogénés du benzène. Pendant la réaction, il distille de l'eau et il se dégage HCl et SO^3 . Le corps formé est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et dans l'alcool. Cette solution teint la laine et la soie en nuances différentes selon le corps dont on part.

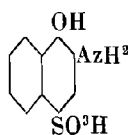
Les francéines ne sont pas des dérivés sulfoniques, elles renferment de 23 à 38 % de chlore selon le dérivé chloré que l'on traite et selon aussi la durée et la température de la réaction (Istrati, *Bl.* 48, 1887, 34; 1, 1889, 481; 50, 1888, 623; 3, 1890, 193).

En chauffant, 48 h., à 40-50° C., 10 k. perchloronaphtalène avec 100 k. SO^4H^2 à 70 % SO^3 , puis étendant avec 200 k. SO^4H^2 et chauffant à 180-200° C., on a une couleur qui se dissout dans CO^3Na^3 en violet rouge, et dans NaOH en violet bleu; la solution sulfurique est rouge fuchsine. Sur laine alunée cette couleur donne un rouge bordeaux; sur laine chromée, un noir brun. Par impression sur coton aluné, on a des lilas, et sur chrome des gris bleu (D. R. P. 66611).

Couleurs dérivées des aminonaphtols sulfoniques. — Ces couleurs ont été préparées par Reverdin et La Harpe (*Bl.* 7, 1892, 291). On les obtient en chauffant dans une capsule, au bain-marie, une solution de 30 gr. d'aminonaphtol sulfonique dans 500 c.c. d'eau additionnée de 23 gr. soude Solvay, on remue en remplaçant pendant les premières heures l'eau qui s'évapore, puis on réduit à 200 c.c. et laisse refroidir. La solution verte au début se colore peu à peu en brun et laisse déposer une poudre noire que l'on recueille par filtration et lave. Les eaux de lavage entraînent une couleur teignant la laine en rouge brun, et qui domine si on opère en solution acide.

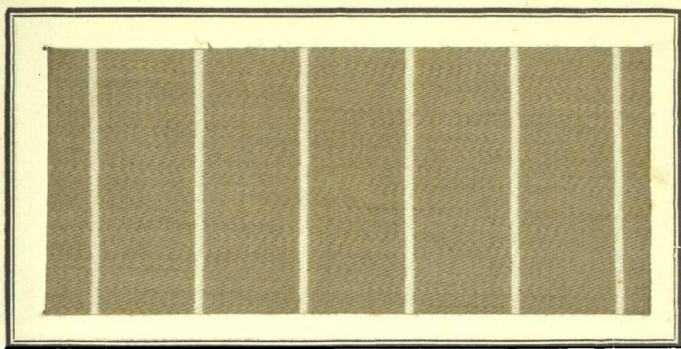
Les propriétés des couleurs obtenues avec divers aminonaphtols sulfoniques sont très voisines; leurs propriétés tinctoriales sont réunies dans le tableau suivant :

Dérivés de l' α -naphtol :

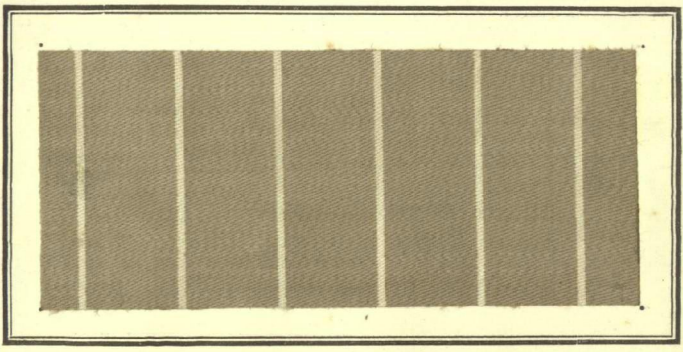


Couleur violette. } Sur bain acide teint la laine en noir Se fixe sur mordants dans les tons fon- métalliques. cés.

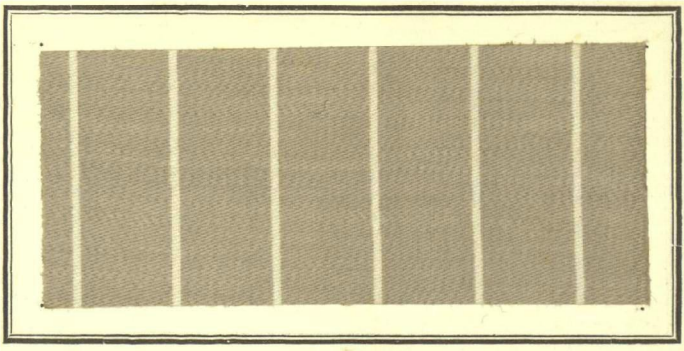
	Couleur violet noir.		
	Couleur brune.	} Sur bain acide se fixe imparfaitement sur la laine, en brun jaune.	»
	? Couleur brune.		Id.
	Couleur brun sale.	Id.	»
	»	} Sur bain acide teint la laine en rouge violet assez vif.	Se fixe imparfaitement sur mordants métalliques.
<i>Dérivés du β-naphtol :</i>			
	»	} Sur bain acide teint la laine en brun jaune.	Ne se fixe pas sur mordants métalliques.
	»		} Sur bain acide teint la laine en rouge violet sale et la laine chromée en ton verdâtre.
	»	Id.	
	Pas de couleur.	»	»
	Pas de couleur.	»	»



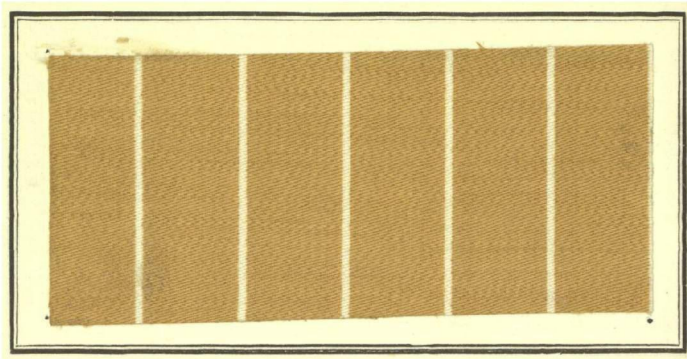
N° 249. — Cachou S imprimé sur coton.



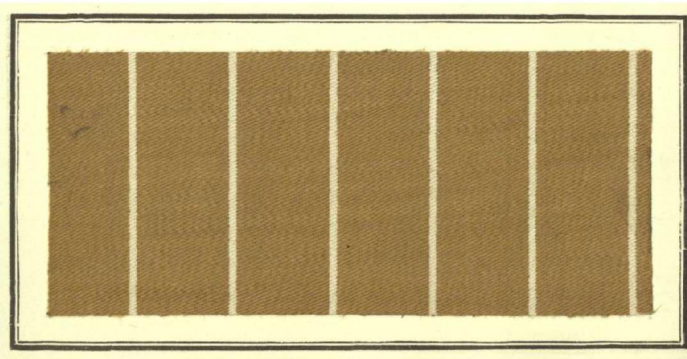
N° 250. — Cachou S imprimé sur coton et passé en SO^+Cu .



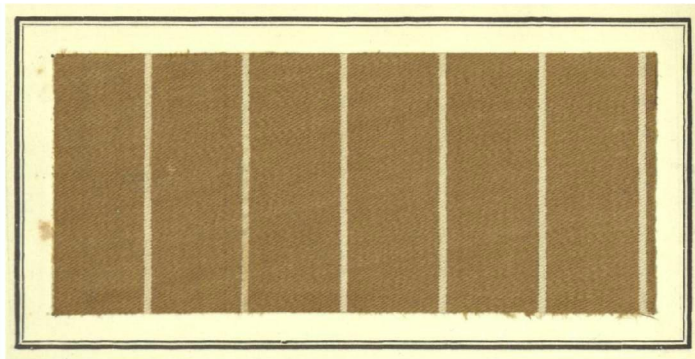
N° 251. — Cachou S imprimé sur coton et passé en $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^3$.



N° 252. — Thiocatéchine S imprimée sur coton.



N° 253. — Thiocatéchine S imprimée sur coton et passée en SO_4Cu .



N° 254. — Thiocatéchine S imprimée sur coton et passée en $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

En résumé, seuls les dérivés *o.*-aminés de l' α -naphтол donnent, à l'oxydation, des matières colorantes violet noir d'une certaine valeur. Les dérivés para fournissent des colorants bruns qui, en général, montent mal sur laine. Pour les dérivés *o.*-aminés du β -naphтол, les uns fournissent des couleurs teignant la laine et les mordants métalliques, les autres ne forment pas de couleurs (D. R. P. 64043).

Sulfures organiques (*ac. mercaptoïques*).

Cachou de Laval [*P.*], **Thiocatéchine** [*P.*], **Noir Vidal** [*P.*].

Sous ce nom, on désigne des couleurs obtenues, par l'action à 200-300° C., du sulfure de sodium seul ou additionné de soufre sur les matières organiques les plus diverses, comme le son, la sciure de bois, l'humus (*cachou de Laval*), ou sur des corps aromatiques *p.*-substitués, comme la quinone, le *p.*-nitro ou aminophénol (*noir Vidal*), ou encore sur des *p.*-diamines acétylées (*Thiocatéchines*).

Cachou de Laval. — Il a été découvert, en 1873, par Croissant et Bretonnière de Laval (Mayenne) (*B. M.* 1874, 465). On mélange de la sciure de bois avec 2 à 3 fois son poids de lessive de soude additionnée de fleur de soufre, de façon à former une pâte bien homogène, puis on chauffe à 200-300° C. Il se dégage H²S, et après dessiccation de la masse, on a un produit noir, friable, très hygroscopique, se dissolvant en vert dans l'eau, qui devient fortement alcaline. Les acides en précipitent la couleur, avec dégagement de H²S. Le cachou de Laval est insoluble dans les solvants usuels. (Voir *Bt.* 1874, 21, 41; 1877, 27, 43 et *B.* 7, 1530.)

Cachou de Laval S. — Le cachou de Laval est dissous dans l'eau chaude et précipité par HCl étendu, on filtre et lave avec de l'eau acidulée, de façon à former une pâte à 13 % de produit sec. 100 k. de cette pâte sont malaxés avec 50-60 k. de sulfite de soude cristallisé, puis on laisse le mélange trois jours à la température ordinaire. On filtre et laisse en pâte, ou fait sécher, et réduit en poudre (*B. F.* 244585).

Thiocatéchine. — On chauffe, à 200-250° C., 3 h., 200 k. de soufre et 100 k. *p.*-phénylène-diamine acétylée. Quand la vive réaction qui se manifeste est terminée, on laisse refroidir. La couleur est soluble à chaud dans les sulfures alcalins, et teint directement le coton en jaune brun (*B. F.* 239714).

Thiocatéchine S. — Elle se prépare comme le cachou de Laval S. (B. F. 239714, add.).

Noir Vidal. — Cette couleur se forme par l'action du sulfure de sodium et du soufre sur le *p.*-aminophénol à 175-200° C. On peut remplacer le *p.*-aminophénol par la *p.*-phénylène diamine (B. F. 236405), ou encore chauffer la quinone avec un polysulfure alcalin et de l'hyposulfite de AzH³ (B. F. 231118).

Le noir Vidal, comme le cachou de Laval, est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, et insoluble dans les acides. Il est très oxydable. Il teint directement le coton en nuances variant du bleu gris au noir, selon la quantité de couleur employée. (Échantillons n^{os} 255 et 256.)

Noir Vidal S. — Il se prépare comme le cachou de Laval S, et a des propriétés analogues (B. F. 244585).

APPLICATIONS

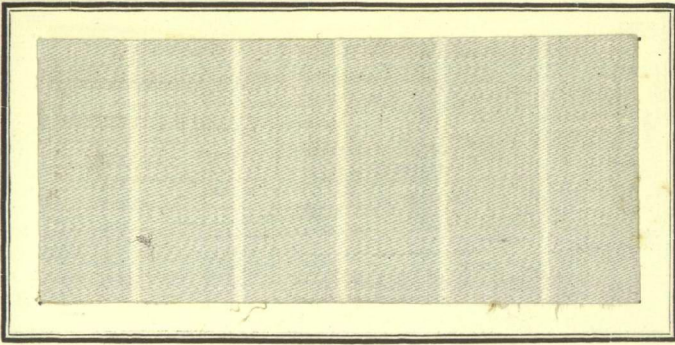
Teinture. — Le cachou de Laval, le noir Vidal et la thiocatéchine ont des propriétés voisines, et leurs modes d'application sont les mêmes. L'eau employée doit être pure; au besoin on la corrigera par addition de CO³Na². On doit éviter avec soin la présence de cuivre dans les appareils de teinture, qui seront en bois ou en fer; pour les teintes claires on chauffera avec un barboteur; pour les teintes foncées, il faut un serpentín fermé pour éviter la dilution du bain.

Les quantités à employer sont les suivantes. L'eau des bains représente de 20 à 30 fois le poids du coton.

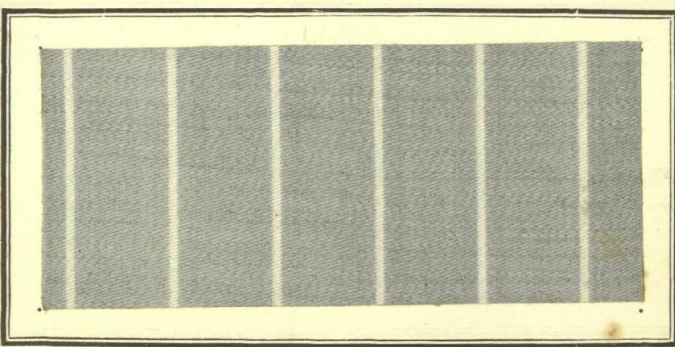
	Nuances claires.	Nuances moyennes.	Nuances foncées.
<i>Cachou de Laval.</i> . . .	1/2 ‰	1 ‰	5 ‰
{ <i>Noir Vidal.</i>	1/2 à 5	5 à 10	20 à 22
{ CO ³ Na ²			15
{ NaCl.			50
{ <i>Thiocatéchine.</i>	1	2	5
{ CO ³ Na ²	2,5	5	10
{ NaCl.	10	10	10

On entre le coton dans le bain de teinture, on porte à l'ébullition et on y reste de 1 h. à 2 h., puis on sort et on lave à grande eau. Pour les nuances foncées en noir Vidal, on conserve les bains en les entretenant de couleur.

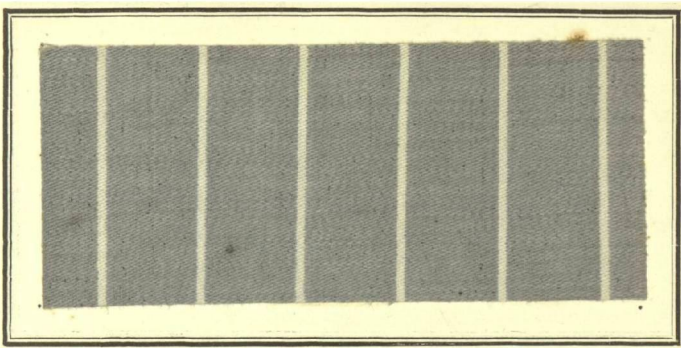
Les teintures ont besoin d'être fixées par un passage dans un sel



N° 255. — Noir Vidal S imprimé clair sur coton.



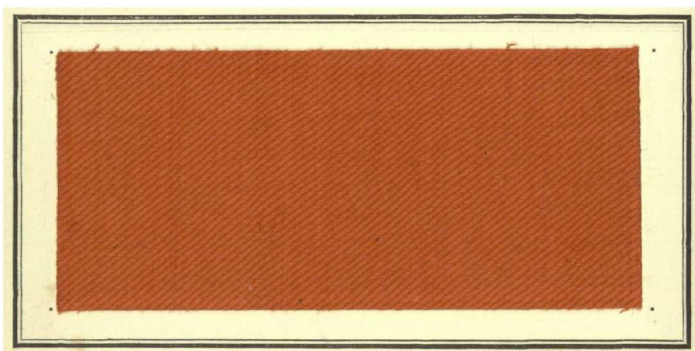
N° 256. — Noir Vidal S imprimé foncé sur coton.



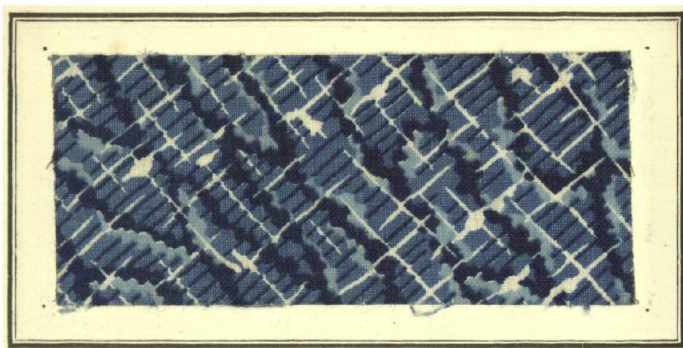
N° 257. — Noir Vidal S imprimé foncé sur coton et passé en $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^3$.



N° 258. — Vert d'alizarine S en pâte.



N° 259. — Orange tannin sur coton.



N° 260. — Phénocyanine sur coton.

métallique, les nuances acquièrent de la solidité, en même temps qu'elles se modifient suivant le sel employé.

	Ca(ClO) ² à 1° B.	5 % Cr ² O ⁷ K ² .	5 % SO ⁴ Cu.
<i>Cachou de Laval...</i>	»	Gris foncé.	Gris bleuâtre.
<i>Thiocatéchine.....</i>	Brun jaune.	Jaune.	Cachou brun.
<i>Noir Vidal.....</i>	»	Plus gris.	»

Le noir Vidal se passe seulement en bichromate. C'est avec SO⁴Cu que la thiocatéchine donne les nuances les plus solides. Les acides modifient également la nuance du cachou de Laval ; mais c'est SO⁴Cu qui fournit les plus beaux gris. Ces derniers, ainsi que le noir Vidal en nuance moyenne, peuvent servir avec avantage de pied pour le bleu à l'indigo. (Voir échantillons n^{os} 250, 251, 253, 254 et 257.)

Les trois couleurs cachou de Laval, thiocatéchine et noir Vidal sont d'une application facile, mais manquent un peu d'éclat. Elles peuvent s'allier ensemble et fournir ainsi toute une série de nuances diverses ; de plus, ils agissent comme mordant vis-à-vis des couleurs d'aniline basiques ; on peut donc les remonter avec toutes les couleurs qui se fixent sur tannin (*B. R.* 1876, 66).

En nuances claires, le cachou de Laval a été employé seul, ou allié avec d'autres colorants, pour la teinture des tissus de laine pure ou mélangée de coton (*B. R.* 1876, 266)

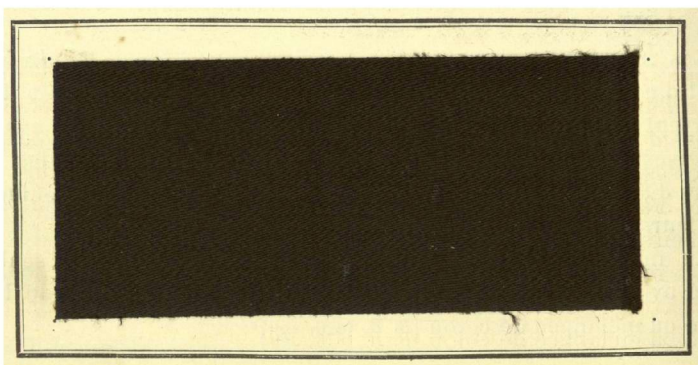
Impression. — A l'apparition du cachou de Laval, on avait essayé de l'appliquer en impression, sans arriver à de bons résultats. La préparation des combinaisons bisulfiteuses des sulfures organiques a permis de surmonter les difficultés que l'on avait jadis rencontrées. Les échantillons n^{os} 249, 252, 255 et 256, permettent de se rendre compte des nuances que l'on peut obtenir. Les proportions employées ont été de 100 gr. de couleur par litre d'épaississant. Après impression on a vaporisé 1 h., puis savonné 1/4 h. à 50° C.

Noir solide B S [B]. — Ce noir s'obtient en chauffant à l'ébullition 50 k. de dinitronaphtalène **1.8**, seul ou mélangé à son isomère **1.5**, dans 600 litres d'eau et ajoutant 200 k. sulfure de sodium (Na²S + 9H²O). Après une demi-heure, on filtre et additionne la solution violette de 500 k. HCl, et remet à bouillir pendant 2 h., puis on filtre et lave le précipité qui est insoluble dans CO³Na². Si

on opère à froid en laissant en contact, jusqu'à dissolution, 50 k. de nitronaphtalène, 160 k. d'eau et 165 k. sulfure de sodium, le produit formé est soluble à chaud dans CO^3Na^2 (B. F. 237610).

Pour solubiliser ces produits, on met 200 k. d'une pâte à 30 % soit de l'un, soit de l'autre, soit de leur mélange, dans 98 k. d'une solution de soude à 30° B. La solution violet bleu qui en résulte, peut être employée directement à la teinture ou à l'impression, ou vaporisée. On obtient alors une poudre d'un noir métallique se dissolvant dans l'eau froide. Les alcalis ne précipitent pas cette solution, mais les acides donnent un précipité noir. La solution sulfurique est vert sale (B. F. 243142).

Le noir solide B S. teint directement, à froid, les fibres végétales.



N° 261. — Noir BS sur coton.

Notre échantillon n° 261 a été teint 1 h. à froid dans un bain renfermant pour 10 p. d'eau, 1 p. noir solide BS, et 1 p. sulfure de sodium. On a avivé avec 0,5 % de bleu méthylène B et ensuite on a passé dans un bain renfermant 2 % de sulfate de cuivre et 0,3 % de bichromate de potasse.

BREVETS SUR LES COULEURS DIVERSES.

B. F.

231118. — 1^{er} juil. 1893.

VIDAL.

Préparation de couleurs nouvelles teignant sans mordants. — M. S. 1894, 13.

236405. — 19 fév. 1894. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.

Proc. de prép. de nouvelles couleurs teignant le coton sans mordants. — M. S. 1893, 26.

- D. R. P.
 237610. — 7 avril 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Préparation de couleurs noires pour coton dérivées du dinitronaphtalène; procédé de teinture avec ces couleurs. — *M. S.* 1895, 61.
239714. — 30 juin 1894. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.
 Prép. de mat. col. dites « thiocatéchine » dérivées des diamines aromatiques acétylées. — *M. S.* 1895, 93.
244585. — 24 janv. 1895. SOC. ANON. MAT. COL. PROD. CHIM. ST-DENIS et VIDAL.
 Combinaisons bisulfittiques solubles de colorants sulfurés.
23962. — 25 oct. 1882-mars 1887. LODER.
 Matières colorantes préparées par l'action de solutions sucrées en fermentation sur des combinaisons aromatiques. — *M. S.* 1883, 559. (Voir aussi D. R. P. 26015, 3 août 1883; 29990, 9 fév. 1884; 30363, 19 juin 1884; 33535, 29 nov. 1884; *M. S.* 1883, 1119; 1884, 845, 953.)
243142. — 26 nov. 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
 Préparation d'une couleur noire teignant directement le coton à froid. — *M. S.* 1895, 226.
32356. — 2 mai 1884-mai 1886. O. MILLER.
 Préparation d'une nouvelle couleur bleue. — *M. S.* 1885, 188 (voir aussi P. A. P. 1551; *M. S.* 1883; 558).
40375. — 24 octobre 1887. E. JACOBSEN.
 Préparation d'une couleur appelée *styrogallot* avec l'ac. gallique et le tannin. — *M. S.* 1887, 718.
44268. — 25 août 1887-oct. 1888. L. REESE.
 Préparation du bleu de phtalimide. — *M. S.* 1888, 964.
45887. — 30 juil. 1887-déc. 1890. C. BENNETT.
 Préparation de pigments organiques soufrés par l'action, à haute température, du dioxyde de soufre ou de SO² sur des amines aromatiques avec ou sans addition de corps nitrés ou azoïques. — *M. S.* 1888, 1354.
45888. — 30 juil. 1887-déc. 1890. C. BENNETT.
 Sulfonation des matières colorantes obtenues suivant le brevet D. R. P. 45887. — *M. S.* 1888, 1355.
45889. — 30 juil. 1887-déc. 1890. C. BENNETT.
 Colorants bruns préparés en nitrant les couleurs bleues obtenues d'après les brevets D. R. P. 45887 et 45888. — *M. S.* 1888, 1355.
48802. — 23 oct. 1888-mars 1890. C. BENNETT.
 Préparation d'un pigment vert soufré avec l' α -nitronaphtalène. — *M. S.* 1889, 923.
49966. — 30 juil. 1887-mars 1890. C. BENNETT.
 Préparation d'une couleur verte soluble, à l'aide du pigment obtenu d'après la D. R. P. 48802. — *M. S.* 1889, 923. — Add. à D. R. P. 48802.
52927. — 20 nov. 1889. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
 Préparation d'une couleur jaune teignant sur mordant, avec la dioxy- β -méthyl-coumarine. — *M. S.* 1890, 752.
64043. — 22 sept. 1891. REVERDIN & DE LA HARPE.
 Procédé de préparation d'une couleur noir-violet par oxydation de l'acide amino- α -naphtolmonosulfonique. — *M. S.* 1892, 139.

D. R. P.

6661. — 29 janv. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation d'une couleur teignant sur mordant, dérivée
du naphthalène perchloré. — M. S. 1892, 318.
80758. — 6 sept. 1894. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation d'une couleur rouge basique.
81509. — 6 mai 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation d'une couleur jaune basique.
81959. — 24 déc. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.
Couleur bleue teignant sur mordant. — Add. à D. R. P. 81481.
82748. — 13 juil. 1894. SOC. ANON. DES MAT. COL. ET PROD. CHIM. DE ST-DENIS.
Préparation de couleurs appelées : *thiocatéchine*, teignant le coton
sans mordants (v. B. F. 236405).

SUPPLÉMENT

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSE QUALITATIVE DES COULEURS (1).

Il est utile d'avoir sous les yeux les réactions qualitatives des principales couleurs, afin de faciliter les recherches que l'on peut avoir à faire. Tout d'abord, il convient de faire remarquer que ces réactions ne sont qu'indicatrices, car on trouve dans le commerce une foule de couleurs qui, bien que portant un nom, ne sont que des mélanges de deux ou plusieurs colorants; dans ce cas, les réactions colorées peuvent être mises en défaut. Il est donc utile de s'assurer si l'on a un mélange entre les mains.

Les sels minéraux ou les substances organiques que l'on ajoute aux couleurs et qui constituent la *charge* se reconnaissent facilement.

Le *sel marin* existe dans toutes les couleurs non cristallisées, et provient le plus souvent de la fabrication. L'alcool et mieux l'acétone permettent de le séparer de la couleur. Après calcination du résidu on recherchera le chlore.

Le *sulfate de soude* est la charge par excellence des couleurs azoïques. Pour le rechercher, on dissout la couleur dans l'eau, précipite par NaCl, puis filtre et recherche SO^{H}_2 dans le liquide filtré.

Le *sulfate de magnésie*, peu employé, se recherche comme le précédent en y ajoutant le caractère des sels de magnésium.

Les *carbonates alcalins* se rencontrent quelquefois dans les phtaléines, on le constate par le dégagement de CO_2 à l'aide d'un acide.

La *dextrine* se reconnaît à l'odeur quand on dissout la couleur dans l'eau; en général, on peut l'isoler en traitant la couleur par l'alcool qui ne dissout pas la dextrine.

(1) Witt: *Chem. Ind.*, 1886. — *M. S.* 1886, 526; Weingaertner: *B. M.* 1886, 546; Zette, *B.* 1887. — *M. S.* 1888, 843.

Recherche de l'acide. — Le plus souvent, c'est HCl qui est employé à salifier les bases colorantes, mais il y a des exceptions. Pour déterminer l'acide, on précipite la couleur par AzH^3 et recherche l'acide dans le liquide filtré. Pour les couleurs qui ne précipitent pas par AzH^3 , comme les safranines, on est réduit à examiner les réactions de la dissolution colorée. Les sels doubles de Zn se reconnaissent en calcinant et examinant les cendres.

Recherche de la base. — On déplace l'acide colorant par addition de HCl pur, et on caractérise la base dans la liqueur filtrée. Pour AzH^3 , on verse NaOH sur la couleur sèche.

Détermination de la couleur. — On procède à un examen physique pour voir si elle est formée par un mélange. Pour cela, on répand un peu de la couleur en poudre sur du papier à filtrer que l'on humecte ensuite en projetant de l'alcool sur la face opposée à celle qui porte la couleur. Les particules de celle-ci en se dissolvant forment des dessins en auréoles ou en rayons qui, dans le cas d'un produit unique, sont tous de la même couleur, et au contraire, sont bi ou multicolores dans les cas d'un mélange (Witt). Weingaertner préfère déposer un peu de couleur sur du papier et souffler le produit sur une autre feuille de papier à filtrer préalablement humectée d'eau ou d'alcool. La couleur forme des traînées colorées que l'on examine. Si l'on constate l'addition d'une faible quantité d'une autre couleur, comme cela arrive pour les violets rouges qui renferment tous un peu de fuchsine, on néglige cette quantité qui ne fausse pas l'analyse qualitative.

Si le mélange est formé par deux couleurs voisines comme coloration, le procédé précédent est peu sensible, on peut alors essayer les réactions avec SO^4H^2 qui sont nettes pour des colorants de même nuance, mais de constitution différente. Pour cela, on verse avec précaution un peu de couleur en poudre à la surface de SO^4H^2 pur et blanc contenu dans une petite capsule de porcelaine, et on examine si tous les grains s'y dissolvent avec la même couleur. Par exemple, un mélange d'orangé et d'écarlate de crocène donnera des traînées rouge carmin à côté de traînées bleu indigo. Cet essai est sensible.

Si le mélange est trop intime — précipitation simultanée de deux couleurs ou évaporation de leurs solutions — pour pouvoir être

ainsi décelé, on a recours à des essais successifs de teinture dans un même bain. Généralement, les couleurs mélangées ont une différente affinité pour une seule fibre textile, et alors les premières teintures seront d'une nuance autre que les dernières.

Les tableaux suivants, dressés par Weingaertner et Zetter, résument les caractères des principales couleurs connues en 1886. Ils sont donc très incomplets et auraient besoin d'être remaniés.

I. — Couleurs basiques solubles à l'eau.

L'addition d'une petite quantité d'alcali provoque un précipité ou décolore la solution moyennement concentrée.

1) *Fuchsine, rouge neutre, safranine.*

SO^4H^2 concentré dissout la *fuchsine* en brun, le *rouge neutre* en vert bléuâtre, la *safranine* en vert.

2) *Phosphine, flavaniline.*

Une lessive alcaline déplace, de la solution aqueuse de *phosphine*, un précipité floconneux jaune qui se dissout dans l'éther en jaune, avec forte fluorescence verte. Dans les mêmes conditions, la *flavaniline* donne un précipité incolore qui communique à l'éther une fluorescence bleue.

3) *Vert malachite, vert brillant, vert de méthyle.*

AzH^3 produit un précipité rosé ou gris. SO^4H^2 fait virer au jaune, repassant au vert lorsqu'on étend d'eau : *vert malachite*. Peu ou point de précipité par AzH^3 , la liqueur jaunie par un excès de SO^4H^2 ne reprend sa couleur verte que très lentement lorsqu'on dilue : *vert brillant*. AzH^3 décolore la liqueur sans aucun précipité ; l'acide fait virer la couleur au jaune persistant : *vert méthyle*.

4) *Bleu méthylène, bleu nouveau, muscarine.*

La lessive de soude donne un précipité violet noir, SO^4H^2 colore en vert d'herbe : *bleu méthylène*. SO^4H^2 vert, passant au bleu puis au violet ; avec la soude précipité brun noir : *bleu nouveau*. La soude précipite en rouge brun, le tannin en bleu indigo : *muscarine*.

5) *Violet de méthyle, violet neutre, mauvéine, violet de fuchsine, violet cristallisé.*

SO^4H^2 colore en brun jaune, repassant au vert et au bleu violet par dilution : *violet de méthyle (violet Hofmann)*. SO^4H^2 colore en joli violet passant au bleu par la dilution : *violet neutre*. SO^4H^2 colore en gris passant au bleu de ciel et au rouge violacé, par la

dilution : *mauvéine (rosolane)*. SO^3H^2 colore en vert, bleuissant par la dilution : *violet de fuchsine* ou *giroflée*. SO^3H^2 colore en orangé persistant à la dilution : *violet cristallisé*.

6) *Auramine, chrysoïdine, vésuvine, bleu Victoria*.

Couleur jaune, les alcalis déplacent de sa solution aqueuse un précipité blanc laiteux ; SO^3H^2 décolore lentement à chaud : *auramine*. Couleur orangée se dissolvant en jaune brun dans l'ac. sulfurique : *vésuvine*. SO^3H^2 colore en rouge brun, solution aqueuse chaude se prend en gelée en refroidissant : *chrysoïdine*. Bleu passant au rouge brun, puis au vert bleu par SO^3H^2 : *bleu Victoria*.

II. — Couleurs acides solubles à l'eau déplacées de leurs solutions aqueuses ou ne changeant pas de nuance par l'addition d'un acide.

Une petite quantité d'alcali-caustique ne les modifie pas.

1) *Phtaléines, coralline*.

SO^3H^2 dissout la couleur en jaune ; en chauffant la matière colorante sèche, vapeurs d'ac. bromhydrique ; l'ac. chlorhydrique précipite la solution aqueuse en flocons orangés : *éosine*. SO^3H^2 dissout en jaune d'or ; même dégagement de HBr, lorsqu'on chauffe à sec ; solution aqueuse précipitant par HCl en flocons bruns : *safrasine*. Mêmes réactions avec SO^3H^2 et par chauffage à sec ; précipité couleur de chair foncée avec HCl : *phloxine*. Solution sulfurique orangée ; dégageant des vapeurs d'iode lorsqu'on chauffe à sec ; point de fluorescence dans la solution aqueuse : *rose bengale*. Solutions brun jaune, se décolorant avec formation, par HCl, d'un précipité brun : *uranine, chrysoline*. Solution rouge brique ; précipité jaune par HCl ; aucun dégagement lorsqu'on chauffe : *coralline, aurine*.

2) *Dérivés sulfoconjugués des rosanilines, indulines, nigrosines*.

Fuchsine acide : solution aqueuse rouge bleuté, solution sulfurique jaune repassant au rouge par la dilution.

Vert helvétia (vert acide) : solution aqueuse vert pâle, se décolorant par les alcalis.

Bleus alcalins B et 6 B : décolorés par les alcalis.

Bleu de Chine (bleu d'aniline soluble) : solution aqueuse bleue, non modifiée par les alcalis.

Violet acide : Solution aqueuse violette se décolorant par l'ammo-

niaque. SO^4H^2 dissout en orangé repassant au violet bleu-gris par la dilution.

Indulines, nigrosines : solutions aqueuses violet gris, précipitées par HCl en flocons bleutés, par l'ammoniaque en rouge violet.

3) *Nitrophénols et aurantia.*

Acide picrique : solution aqueuse jaune verdâtre, virant au jaune foncé par les alcalis, point de précipité avec HCl ; produit sec mélangé avec sel de soude, détone lorsque l'on chauffe.

Jaune de Martius : avec HCl, précipité blanc jaunâtre insoluble dans l'éther.

Aurantia : La solution aqueuse concentrée est rouge, étendue jaune ; un excès d'alcali donne un précipité rouge foncé.

4) *Azoïques dérivés de la benzidine et érythrosine.*

Rouge congo : solution aqueuse rouge, avec HCl bleu.

Benzopurpurine : solution aqueuse orangée, avec HCl précipité brun.

Bleu azoïque : solution aqueuse bleu violet, virant au rouge sang avec les alcalis.

Erythrosine : solution aqueuse rouge bleuté ; en chauffant la matière colorante sèche, sublimé d'iode.

5) *Azoïques divers.*

Jaunes solides R et G : avec SO^4H^2 jaune.

Jaune de diphénylamine (Tropéoline OO) : avec SO^4H^2 violet.

Azoflavine : avec SO^4H^2 rouge.

Orangé de méthyle : avec SO^4H^2 jaune.

Jaune N. (Poirier) : avec SO^4H^2 bleu vert.

Lutéoline : avec SO^4H^2 vert jaune.

Tropéoline O : avec SO^4H^2 brun orangé.

Mandarine : avec SO^4H^2 rouge carmin.

Écarlate de Biebrich : avec SO^4H^2 vert.

Écarlate de crocéine : avec SO^4H^2 bleu indigo.

Ponceau de xylydine : avec SO^4H^2 violet.

Écarlate de crocéine 7 B : avec SO^4H^2 bleu.

Ponceau R, 4 R et G : avec SO^4H^2 rouge éosine.

Coccine : avec SO^4H^2 rouge fuchsine.

Roccelline : avec SO^4H^2 violet.

Bordeaux G et R : avec SO^4H^2 bleu.

6) *Dérivés de l'anthracène.*

Alizarine S : solution aqueuse jaune brun ; ammoniacale, rouge fuchsine.

Céruleine S : solution aqueuse jaune olive ; ammoniacale, verte.

Bleu d'alizarine S : solution aqueuse brun rouge ; ammoniacale, vert bleu.

III. — Couleurs insolubles dans l'eau.

1) *Gallocyanine, galléine, céruleine, galloflavine.*

Gallocyanine : solution avec soude caustique, violette ; solution avec SO^4H^2 , bleue.

Galléine : solution SO^4H^2 bleu indigo.

Céruleine : solution dans alcali caustique verte, dans SO^4H^2 verte.

Galloflavine : solution dans alcali caustique jaune, dans SO^4H^2 jaune.

2) *Canarine, alizarine, iso et flavopurpurine, chrysamine, nitro-alizarine, brun d'alizarine, bleu d'alizarine.*

Canarine : solution dans NaOH jaune, insoluble dans SO^4H^2 .

Alizarine : solution dans soude caustique bleu-violet passant au rouge, lorsqu'on la chauffe avec de la poudre de zinc.

Isopurpurine et flavopurpurine : solutions alcalines rouge fuchsine.

Chrysamine : solution alcaline orangée, sulfurique rouge fuchsine.

Nitro-alizarine : solution alcaline rouge. Réduite par la poudre de zinc, solution incolore qui, portée sur un papier à filtrer, donne des taches bleu indigo.

Brun d'alizarine : solution alcaline brun-olive ; sulfurique, brun-rouge.

Bleu d'alizarine : peu soluble dans la soude caustique en vert ; cette solution tache le papier à filtrer en violet.

3) *Indulines, nigrosines, bleus de rosaniline ou de diphenylamine à l'alcool.*

Indulines et nigrosines : solutions alcooliques bleu verdâtre. Extrait au benzène coloré avec fluorescence rouge brun très marquée.

Bleus à l'alcool : solutions alcooliques bleu foncé, verdissant par l'ac. chlorhydrique. Extrait au benzène, sans dichroïsme.

4) *Indophénol* : solution alcoolique bleue devenant rouge brun avec l'ac. chlorhydrique.

5) *Rouge de Magdala* : solution alcoolique rouge bleuté avec fluorescence rouge-cinabre.

6) *Primerose, cyanosine*.

Primerose : solution alcoolique rouge bleuté avec fluorescence jaune.

Cyanosine : solution alcoolique rouge bleu avec fluorescence couleur brique.

7) *Indigo* : le produit finement pulvérisé se réduit dans l'ammoniaque, au contact de la poudre de zinc, en une solution jaunâtre donnant sur le papier à filtrer des taches bleues.

DEUXIÈME PARTIE

NOUVELLES COULEURS ET TRAVAUX PARUS JUSQU'EN DÉCEMBRE 1895.

Depuis le commencement de l'impression de cet ouvrage, il a paru un certain nombre de mémoires, et les brevets ont continué à se succéder de plus en plus nombreux. Pour 1894, on en compte 401 relatifs aux couleurs ou aux corps dont elles dérivent; l'année 1893 en comptait 328, et l'année 1892 seulement 267. Naturellement, ce sont les brevets concernant les colorants azoïques qui dominent.

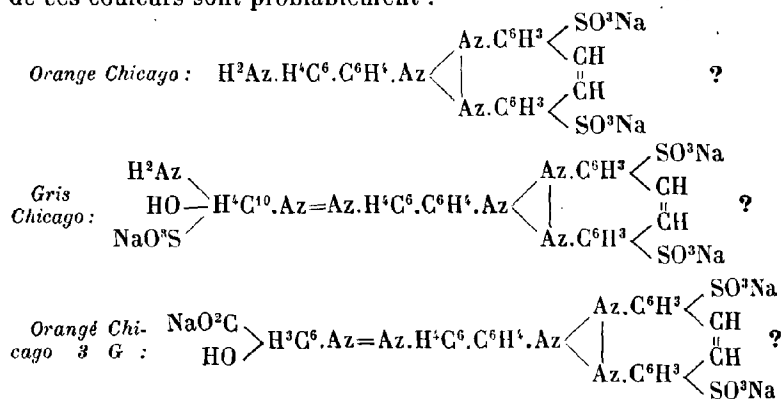
Peu de couleurs intéressantes sont sorties de ces nombreux brevets, qui ne sont pour la plupart que des suites de séries. Nous résumerons brièvement, dans ce supplément, les mémoires nouveaux, et nous indiquerons les nouvelles couleurs, en suivant l'ordre des chapitres.

CHAPITRE II

COULEURS AZOXY

Orangé Chicago [*G.*]. — Nous avons dit que l'orangé Chicago ne se diazotait pas (p. 131); or, il paraît qu'il n'en est rien. D'après une addition du 11 nov. 1893 au B. F. 227271, cette couleur se diazote; avec l'aminonaphtolsulfonique G, on a le **gris Chicago** [*G.*];

avec l'ac. salicylique on a l'orangé Chicago 3 G [G.]. Les formules de ces couleurs sont probablement :



Le gris Chicago et l'orangé Chicago 3 G sont des couleurs substantives qui ne paraissent pas avoir d'intérêt technique.

CHAPITRE III

COULEURS AZOÏQUES

GÉNÉRALITÉS SUR LES COULEURS AZOÏQUES

ÉTUDE DES AMINES, PHÉNOLS ET DE LEURS ACIDES SULFONIQUES EMPLOYÉS DANS LA PRÉPARATION DES COULEURS AZOÏQUES

On a continué à préparer beaucoup d'acides sulfoniques des dérivés aminés et hydroxylés du naphthalène. Leur emploi croissant a suggéré d'importants et intéressants travaux sur la façon dont ces dérivés se comportent à la sulfonation.

Certains auteurs, en particulier Armstrong et Wynne, avaient cru pouvoir formuler des lois générales. De nouveaux faits sont venus démontrer qu'il était imprudent de se lancer dans cette voie, car la complexité des circonstances dans lesquelles les dérivés sulfoniques en question prennent naissance rend difficile à résumer dans une loi les faits acquis.

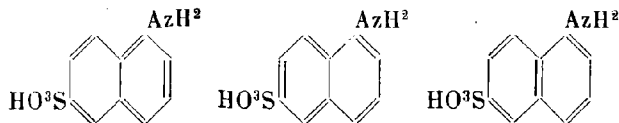
Toutefois, pour certains cas particuliers, on peut donner une indication sur le sens de la réaction. C'est ainsi que Friedlander et Lucht (*B.* 26, 3028) ont cru pouvoir énoncer que dans le remplacement de SO^3H par H , sous l'influence, à froid, de l'amalgame de sodium, les groupes en position α sont les plus facilement éliminés. Les groupes en position β demandent de la chaleur et donnent souvent lieu à des réactions secondaires.

Le remplacement des groupes sulfo par H, sous l'action des ac. minéraux étendus ou de l'eau, est également caractéristique pour les groupes en α , la réaction étant plus facile avec les naphтол-sulfoniques qu'avec les naphtylamine-sulfoniques (Dressel & Kothe, *B.* 27, 1193).

La diversité des modes opératoires rend l'application de ces règles assez difficile. Quant à la sulfonation directe, elle donne également des résultats fort variables suivant les procédés employés. Nous indiquerons pour chaque corps quels sont les faits généraux connus (1).

Amines. — α -naphtylamine-sulfoniques.

Généralités. — Erdmann (*A.* 275, 184, 192, 225, 230, 255, 262, 283, 291, 297, 305), dans une série de mémoires, a étudié la sulfonation de l' α -naphtylamine. A 150° C., avec SO³H², il se forme l'ac. 4 sulfonique (naphtionique); si l'on continue, l'ac. 4 disparaît et le produit principal est l'ac. 5 qui disparaît à son tour partiellement et est remplacé par l'ac. 6 (ac. μ) qui existerait sous trois modifications :



L' α -naphtylamine du commerce donne en outre 2 acides sulfoniques, le mono ν et un di ξ , qui dériveraient de la β -naphtylamine. Les propriétés des 7 ac. sulfoniques sont résumées dans le tableau suivant :

	2 λ.	3 AC. γ.	4	5 AC. α.	6 AC β OU μ.	7 AC. δ.	8 AC. S.
Eau de cristallisation	Anhydre.	Anhydre.	Anhydre.	H ² O	2H ² O	H ² O	H ² O
Solubilité dans l'eau	1/225	»	1/4000	1/940	1/1000	1/220	1/4800
Chaleur de combustion à pression constante.	1258.1	»	1257	1255.2	1298.4	1259.5	1257.4
Conductibilité électrique	2,23	»	0,255	0,024	0,0196	0,0227	0,00102
Solubilité du sel de sodium dans l'eau, à 15° C.	90 p.	Soluble fluorescence bleue.	Soluble.			Soluble.	60 p.
— à 100° C.	37 p.						10 p.
— dans alcool absolu			Peu soluble.			Insoluble.	

(1) Pour la bibliographie on pourra consulter : Wynne, *Thorpe's Dictionary of applied chemistry* (London 1891), article : *Naphtalène*. — Täuber : *Sulfonation des naphtylamines et des naphтоls* (Berlin 1892). — Reverdin & Fulda : *Tabellarische übersicht der naphtalinderivate* (Genf 1891, Georg & Co).

L'auteur n'a pu obtenir l'ac. I de Dahl (D. R. P. 41957); le sel de Ca de l'ac. II cristallise avec $5H^2O$; celui de l'ac. III avec $2,5H^2O$.

La transformation de l'ac. 4 en ac. 2 par l'action de la chaleur, à $200-250^\circ C.$ (D. R. P. 56563), n'est pas nette, il se forme en même temps des ac. disulfoniques, de la dinaphtylamine et AzH^3 .

2. 5 *disulfonique* (p. 37). (Tobias B. 23, 1628).

2. 7 *disulfonique* (p. 37). Cet acide est l'ac. α d'Alèn que nous avons indiqué être l'ac. 3. 6 (B. 17, 435, r).

2. 8 *disulfonique* $\begin{array}{c} HO^3S \quad AzH^2 \\ \text{Diagram} \end{array}$ En chauffant, avec les ac. minéraux, à $100^\circ C.$, l' α -naphtylamine 2. 4. 8 trisulfonique (D. R. P. 75710).

3. 8 *disulfonique* (p. 38). (Schultz, B. 23, 77; Armstrong & Wynne, Proc. C. S., 1890, 15).

4. 6 *disulfonique* (p. 38). (Armstrong & Wynne).

4. 7 *disulfonique* (p. 38). (Armstrong & Wynne; Erdmann, A. 275, 192).

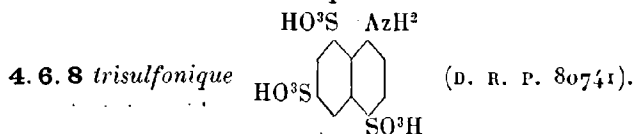
4. 8 *disulfonique* (p. 39). En réduisant l'ac. nitro-disulfoné correspondant (D. R. P. 45776). La sultone de cet acide s'obtient en le chauffant, à $80-90^\circ C.$, avec SO^2H^2 à 40 % SO^3 (P. A. F. 6584). (Bernthsen, B. 22, 3327; 23, 3088; Armstrong & Wynne, Proc. C. S., 1890, 126).

6. 8 *disulfonique* $\begin{array}{c} HO^3S \quad AzH^2 \\ \text{Diagram} \end{array}$ En chauffant, avec des ac. concentrés, la 4. 6. 8 trisulfo- α -naphtylamine, il y a désulfonation. Si l'on emploie les ac. étendus, il y a remplacement de AzH^2 par OH (P. A. K. 11396). En sulfonant l'acétyl- α -naphtylamine 8 sulfonique (D. R. P. 80853).

2. 4. 7. *trisulfonique* (p. 39). (Armstrong et Wynne, Proc. C. S. 1890, 125).

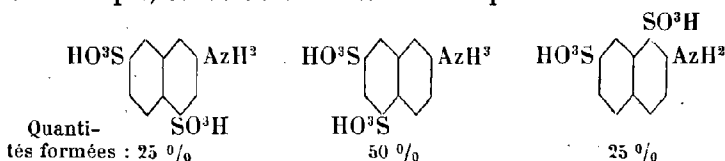
2. 4. 8 *trisulfonique* $\begin{array}{c} HO^3S \quad AzH^2 \\ \text{Diagram} \\ SO^3H \\ SO^3H \end{array}$ En sulfonant l' α -naphtylamine 4. 8 disulfonique (D. R. P. 75710). (Il ne se combine pas aux diazoïques).

3. 6. 8 trisulfonique (p. 40). En traitant, par le bisulfite de soude, le **1 nitro 3. 8** disulfonaphtalène.

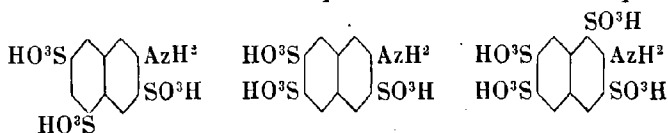


β -naphthylamine. — β -naphthylamine-sulfoniques.

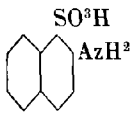
Généralités. — La sulfonation, à la température ordinaire, avec 4 p. SO^3H^2 à 25 % SO^3 pendant 2 jours, de la β -naphthylamine **7** sulfonique, conduit à trois ac. disulfoniques :




L'ac. disulfonique **3.7** conduit à des résultats variables, suivant la température. Avec 4 p. SO^3H^2 , à 40 % SO^3 , à 80° C., on a exclusivement l'ac. trisulfo **1.3.7.** ; si l'on pousse la température à 120-130° C., pendant 6-8 h., cet acide disparaît totalement, et on trouve 2 nouveaux ac. trisulfoniques et un ac. tétrasulfonique :

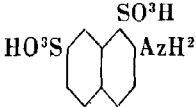


L'ac. trisulfo **1.3.7.**, par un grand excès de SO^3 , perd complètement le groupe SO^3H placé en 1 et se sulfone dans deux autres positions (B. 27, 1193).

1 sulfonique  En chauffant le β -naphthol correspondant, avec AzH^3 , on a, suivant la température, de la β -naphthylamine, son dérivé **1** sulfonique ou la sultone de cet acide (D. R. P. 74688).

3 carboxylique  (p. f. 211-212°C.). Action de AzH^3 sur le β -naphthol **3** carbonique (B. 26, 3065).

1. 5 disulfonique (p. 43). (Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1890, 168).

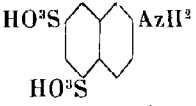
1.7 disulfonique  En sulfonant la β -naphthyl-

lamine **7** sulfonique, on a les trois isomères **1.7**, **4.7** et **5.7** disulfoniques que l'on sépare par leurs sels de K. (D. R. P. 79243); en traitant par AzH^3 , sous pression, le β -naphthol **1.7** disulfonique (P. A. F. 7274; B. 27, 1193).

3. 6 disulfonique (p. 43). (Witt, B. 24, 3468; Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1890, 11).

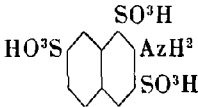
3. 7 disulfonique (p. 43). (Armstrong & Wynne, *loc. cit.*).

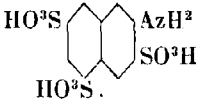
4. 7 disulfonique (p. 43). (Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1891, 27; Schultz, B. 23, 77). Par sulfonation de la β -naphthylamine **7** sulfonique (D. R. P. 79243; B. 27, 1193).


5.7 disulfonique  SO^3H^2 , à 25 % SO^3 , à 15° C.

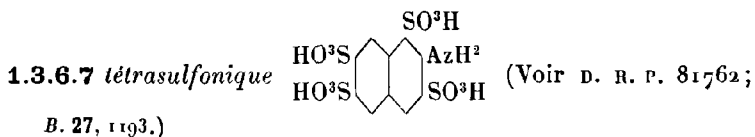
(Voir ci-dessus.)

6. 8 disulfonique (p. 44). C'est le brevet 35019 et non pas 33019, comme il a été imprimé par erreur. (Voir Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1890, 11, 128).

1.3.7 trisulfonique  On sulfone, à 80-90° C., avec SO^3H^2 , à 40 % SO^3 , la β -naphthylamine **3.7** disulfonique (P. A. F. 7036; B. 27, 1193).

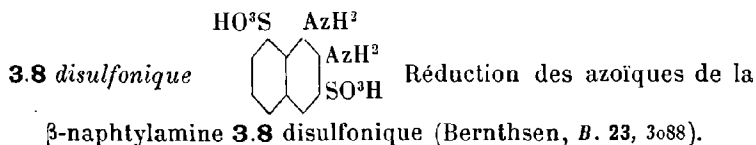
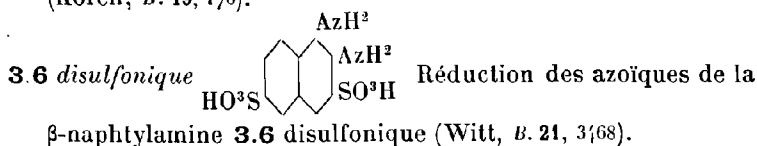
3.5.7 trisulfonique  En sulfonant, à 130° C., avec SO^3H^2 à 40 % SO^3 , la β -naphthylamine **3.7** disulfonique. Il se forme en même temps l'isomère **3.6.7** (D. R. P. 81762; B. 27, 1193).

3.6.7 trisulfonique  Voir ci-dessus (D. R. P. 81762; B. 27, 1193).

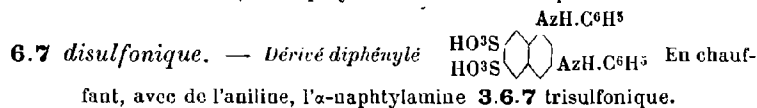
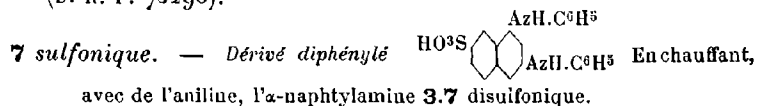


Naphtylène-diamines et ac. sulfoniques.

- 1.2** (p. 44). (Sachs, B. 18, 3125.) Réduction du **1** nitro **2** amino ou du **1** amino **2** nitronaphtalène (Lellmann & Remy, B. 19, 796; Harden, A. 255, 148). — Réduction du **1.2** dinitronaphtalène (Koreff, B. 19, 176).



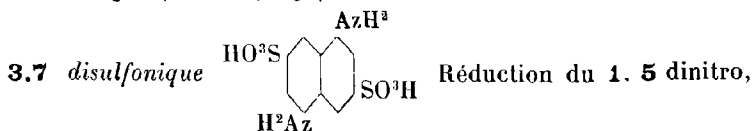
- 1.3** (p. 45). Son dérivé diphénylé symétrique a été obtenu en chauffant, avec de l'aniline, l' α -naphtylamine **3** sulfonique (D. R. P. 75296).



- 1.4** (p. 46). Liebermann & Dittler; B. 16, 945; Perkin, A. 137, 359; Griess, B. 15, 2183; Grandmougin & Michel, B. 25, 972. Pour les dérivés **6** et **7** sulfoniques de l'acétyl naphtylènediamine, voir D. R. P. 74177.

- 1.5** (p. 46). Ladenburg, B. 11, 1650; Griess, B. 15, 2183; Erdmann, A. 247, 306; Lange, C. Z. 1888, 356.

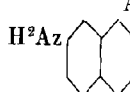
- 2 sulfonique** (D. R. P. 70890).




3.7 disulfonique (D. R. P. 61174; P. A. O. 1430 refusée. Friedländer, *C. Z.* 1892, 1795).

Ac. disulfonique (D. R. P. 72665).

1.6 (p. 47). Réduction de la β -naphthylamine **5** nitrée (Friedländer & Szymanski, *B.* 25, 2076). — AzH^3 sur le **1.6** dioxynaphtalène (D. R. P. 45788). La **2.5** de la page 49 correspond à cette **1.6**.

1.7  Réduction de la β -naphthylamine **8** sulfonique (Friedländer & Szymanski, *B.* 25, 2076). La **2.8** de la page 50 est identique à la **1.7**.

1.8 (p. 47). Atterberg, *B.* 10, 447; Ladenburg, *B.* 11, 1650; Griess, *B.* 15, 2183.

4. sulfonique  Réduction du **1.8** dinitro **4** naphthalène

(D. R. P. 70019).

3.6 disulfonique (p. 48). Alèn, *B.* 17, 4362; P. A. O. 1430 refusée; Friedländer, *C. Z.* 1892, 1799.

Ac. disulfonique. En traitant par SO^3NaH le **1.8** dinitronaphtalène (D. R. P. 79577) (Voir aussi D. R. P. 72584).

2.6 (p. 49) *ac. sulfonique*. (Voir D. R. P. 72222.)

Phénols.

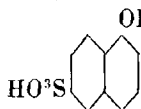
α -naphthol sulfoniques.

2 sulfonique (p. 53). (Claus & Oehler, *B.* 15, 312.) Action, à 180° C., de HCl sur l' α -naphthol **2.4** disulfonique (Bender, *B.* 22, 993; Conrad & Fischer, *A.* 273, 102). Les ac. de Clève, de Claus et Knyrim seraient bien identiques.

3 sulfonique (p. 54). Au lieu de D. R. P. 61712, lire 57910, et au lieu de 64859, lire 64979.

4 sulfonique (p. 54). (Voir P. A. B. 4197 refusée; Claus & Knyrim, *B.* 18, 2924; Conrad & Fischer, *A.* 273, 102.) — Action de HCl sur l' α -naphthol **2.4** disulfonique (Bender, *B.* 22, 993). Par sulfonation directe du carbonate d' α -naphthyle (*Bl.* 13, 1895, 214; D. R. P. 80889). — En chauffant sous pression, avec NaOH à 25 %, le chloro **4** sulfonaphtalène (D. R. P. 77446).

5 sulfonique (p. 54). (Voir P. A. G. 2393 refusée; Schultz, B. 20, 3158.)

6 sulfonique  En chauffant, sous pression, avec NaOH à 25 %, le **1 chloro 6 sulfonaphtalène** (D. R. P. 77446).

7 sulfonique (p. 55). L'ac. de Liebmann & Studer serait bien cet acide **7** (Bender, B. 22, 393).

8 sulfonique (p. 55). (Schultz, B. 20, 3158; Bernthsen, B. 23, 3088). En traitant, à 200° C., par l'eau, l' α -naphtylamine **8** sulfonique (D. R. P. 74644).

2.4 disulfonique (p. 55). (Bender, B. 27, 993.)

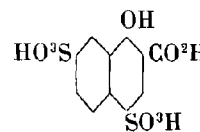
3.6 disulfonique (p. 56). En chauffant avec de l'eau, à 180° C., l' α -naphtylamine **3.6** disulfonique.

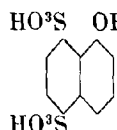
3.7 disulfonique (p. 56). En chauffant avec de l'eau, à 180° C., l' α -naphtylamine **3.7** disulfonique (P. A. C. 5069).

4.6 disulfonique (p. 56). En sulfonant le carbonate d' α -naphtyle avec SO^2H^2 fumant, on a un mélange de cet acide et de l'isomère **4.7** disulfonique (D. R. P. 80889).

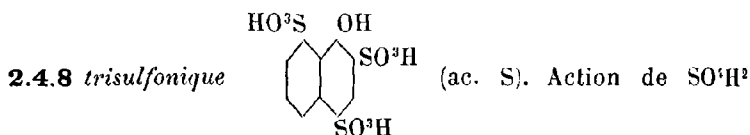
Éther éthylique. SO^2H^2 , à 100 C°, sur l' α -naphtolate d'éthyle. Il ne fournit pas de couleurs azoïques (J. pr. 49, 130).

4.7 disulfonique (p. 57). Voir ci-dessus et Armstrong & Wynne, Proc. C., S. 1890, 16.

— **2 carbonique**  (P. A. B. 15635.)

5.8 disulfonique  En chauffant, à 200° C., avec de l'eau, l' α -naphtylamine **5.8** disulfonique (D. R. P. 71895, 74879).

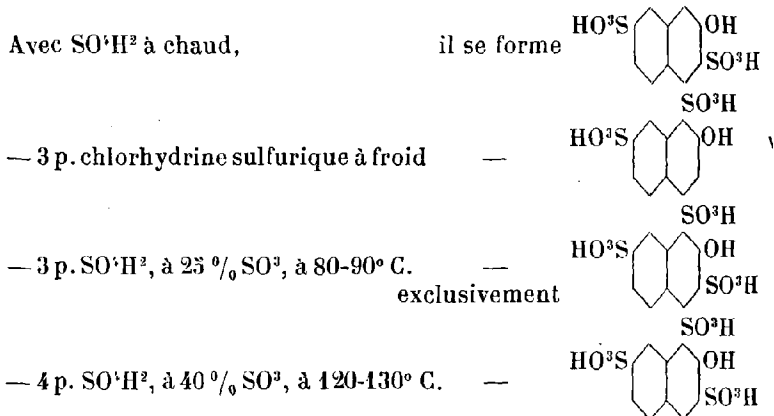
2.4.7 trisulfonique (p. 58). (Bender, B. 22, 993.) — En chauffant 7 h., avec des alcalis, le **1 chloro 2.4.7 trisulfonaphtalène** (D. R. P. 77996).



fumant sur l' α -naphtol **8** ou **4.8** disulfonique (P. A. F. 4569 refusée). Il ne se combine pas aux diazoïques.

β -naphtol sulfoniques.

Généralités. — Le β -naphtol **7** sulfonique, par sulfonation, donne divers produits suivant les conditions de la réaction (B. 27, 1193).

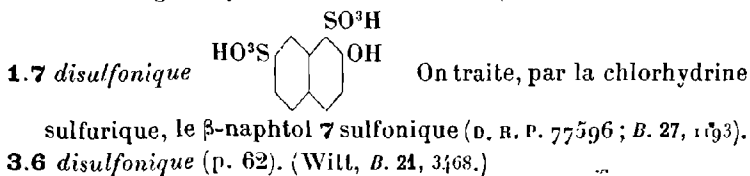


5 sulfonique (p. 61). C'est l'ac. γ de Dahl

6 sulfonique (p. 61). — P. f. 125° C. — Meldola, *Soc.* 39, 40; Armstrong & Graham, *Soc.* 39, 133; Claus & Zimmermann, *B.* 24, 1477; Armstrong, *B.* 25, 200; Green, *B.* 22, 721; — *ether éthylique*. SO³H² à 100° C. sur l' α -naphtolate d'éthyle. (Ne fournit pas de couleurs azoïques.) (*J. pr.* 49, 130).

7 sulfonique (p. 62). — P. f. 80° C. — Action de 1 mol. SO³H², à 100-103° C., sur le β -naphtol (Green, *B.* 22, 721).

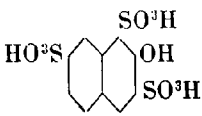
8 sulfonique (p. 62). (Armstrong, *Proc. C. S.*, 1889, 8; *B.* 15, 200; Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1889, 48.)

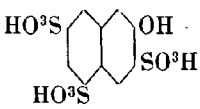


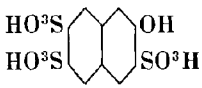
3.7 disulfonique (p. 63). (Weinberg, *B.* **20**, 2906.) On saponifie, avec SO^3H^2 , à 10 % SO^3 , le β-naphtol **1.3.6 trisulfonique** (P. A. F. 7002).

4.8 disulfonique (p. 63). C'est l'ac. C. de Cassella.

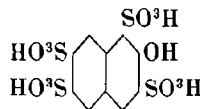
6.8 disulfonique (p. 63). (Griess, *B.* **13**, 1956; Claus & Schmidt, *B.* **19**, 3172; Witt, *B.* **21**, 3468; Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1890, 11.)

1.3.7 trisulfonique  SO^3H^2 , à 25 % SO^3 , à 80-90° C., sur le β-naphtol sulfonique (*B.* **27**, 1193). Il ne donne pas de couleurs azoïques.

3.5.7 trisulfonique  Décomposition du diazoïque de la β-naphtylamine **3.5.7 trisulfonique** (*B.* **27**, 1193).

3.6.7 trisulfonique  Action de HCl bouillant, sur le β-naphtol **1.3.6.7 tétrasulfonique** ou décomposition du diazoïque de la β-naphtylamine **3.6.7 trisulfonique** (*B.* **27**, 1193).

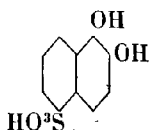
3.6.8 trisulfonique (p. 63). (Leveinstein, *B.* **16**, 462; Limpach, *B.* **16**, 462.)

1.3.6.7 tétrasulfonique  4 p. SO^3H^2 , à 40 % SO^3 à 120-130° C., sur le β-naphtol **7 sulfonique** (*B.* **27**, 1193).

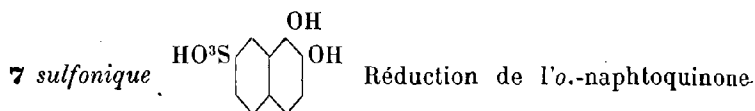
Dioxynaphtalènes et ac. sulfoniques.

1.2 (p. 64). (Stenhouse et Groves, *A.* **189**, 145, *B.* **10**, 1597; Liebermann, *B.* **14**, 1310; Korn, *B.* **17**, 3019.)

4 sulfonique. On traite, par le bisulfite de sodium et un oxydant, la β-naphtoquinone (D. R. P. 70867).

5 sulfonique  Réduction de l'α-naphtoquinone

5 sulfonique (Witt, *B.* **24**, 3154).

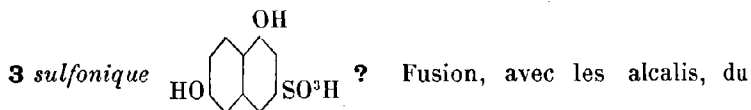


7 sulfonique (Witt, *B.* **24**, 3154).

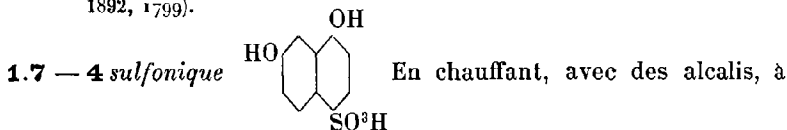
1.4 (p. 64). (Groves, *A.* **167**, 357; Liebermann & Dittler, *B.* **6**, 945; Plimpton, *Soc.* **37**, 633; Korn, *loc. cit.*)

1.5 (p. 65). P. f. 258-260° C. — Fusion, avec les alcalis, de l' α -naphtol **5 sulfonique** (D. R. P. 41934). (Armstrong & Wynne, *Proc. C. S.*, 1887, 43.) Action de HCl, à 180° C., sur la **1.5 naphtylène-diamine** (P. A. A. 4029).

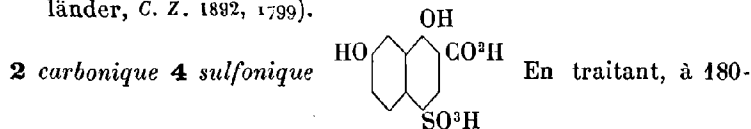
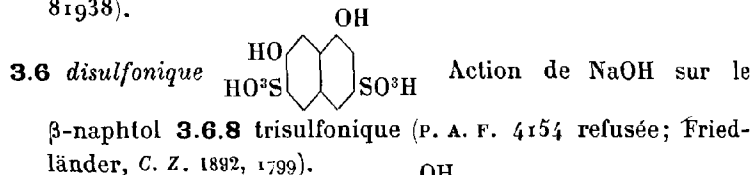
1.6 (p. 65). Voir le **2.5** p. 68. — Action de NaOH sur le **1.6 disulfonaphtalène** (D. R. P. 45229).



1.3.6 trisulfonaphtalène (D. R. P. 42261; Friedländer, *C. Z.* 1892, 1799).



230-240° C., l' α -naphtol **2 carboxy 4.7 disulfonique** (D. R. P. 81938).



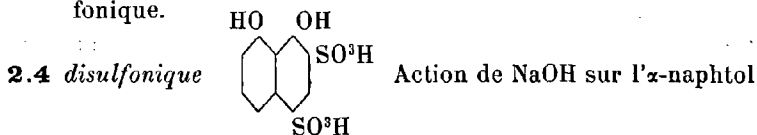
200° C., par les alcalis, l' α -naphtol **2 carboxy 4.7 disulfonique** (P. A. B. 15635).

1.8 (p. 66). On chauffe 5 h., à 220-260° C., avec NaOH, l' α -naphtylamine **8 sulfonique** (P. A. F. 6311) ou 8 h., à 180° C., avec HCl la naphtylènediamine correspondante (P. A. F. 4028).

3 sulfonique (p. 66). Au lieu de D. R. P. 67426, il faut lire D. R. P. 58648. — Fusion, avec les alcalis, à 160-220° C., de l' α -naphtol **6.8** disulfonique (D. R. P. 82422).

4 sulfonique (p. 67), ac. S, ac. α (D. R. P. 54116). — En chauffant, à 200-250° C., avec un lait de chaux, la naphtylènediamine correspondante (D. R. P. 75962). En chauffant, avec des alcalis, à 200° C., le **1 amino 8 naphtol 4 sulfonique** (D. R. P. 80315). En chauffant, avec des alcalis, à 170° C., l' α -naphtol **5.8** disulfonique ou sa sultone (D. R. P. 80667).

Dérivés alcoylés (D. R. P. 73741). En chauffant, avec des éthers halogénés, à 100° C., le sel neutre du dioxynaphtalène **4 sulfonique**.



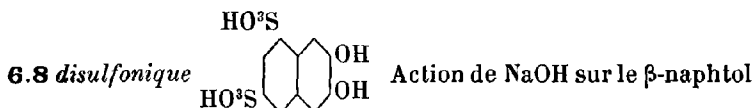
2.4.8 trisulfonique (P. A. F. 4569 ref.). En traitant, par des alcalis, à 160-220° C., l' α -naphtylamine **2.4.8** trisulfonique, ou, par des alcalis étendus, le **1 amino 8 naphtol 5.7** disulfonique (P. A. B. 16142).

3.6 disulfonique (p. 67). (Rudolph, C. Z. 1892, 779; Friedländer, C. Z. 1892, 1799.)

Dérivés alcoylés (D. R. P. 73741).

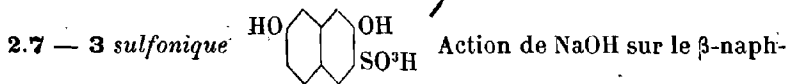
2.3 (p. 67). P. f. 160-161° C.

6 sulfonique (p. 68). (Friedländer, C. Z. 1892, 1799.)



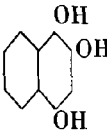
3.6.8 trisulfonique (P. A. F. 4154; Friedländer, C. Z. 1892, 1799).

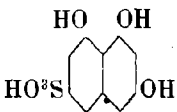
2.6 et 2.7 (p. 68, 69). (Armstrong & Graham, Soc. 39, 133; Dusart, A. 144, 124; Clausius, B. 23, 517; D. R. P. 55204.)

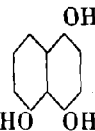


3.7 disulfonique (D. R. P. 52873, 56500; Friedländer, C. Z. 1892, 1799).

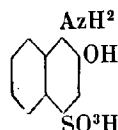
Trioxynaphtalènes.

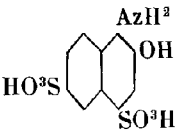
1.2.4  Réduction de l'hydroxy-*o*-naphtoquinone (Graebe & Ludwig, *A.* 154, 303).

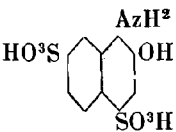
1.3.8 — **6 sulfonique**  On fond, avec les alcalis, l' α -naphtol **3.6.8** trisulfonique (D. R. P. 78604).

1.4.5  (p. f. 168-170° C., α -hydrojuglon). Réduction de l'hydroxy-*p*-naphtoquinone (Mylius, *B.* 47, 2411).

Aminonaphtols et ac. sulfoniques.

1.2 (p. 71) **4 sulfonique**  Action du bisulfite sur le β -naphtol- α -nitrosé, en présence de HCl (Boeniger, *B.* 27, 23).

4.6 disulfonique  Action du bisulfite et de HCl sur le β -naphtol- α -nitroso **6** sulfonique (*B.* 27, 3050).

4.7 disulfonique  Action du bisulfite et de HCl sur le β -naphtol- α -nitroso **7** sulfonique (*B.* 27, 3050).

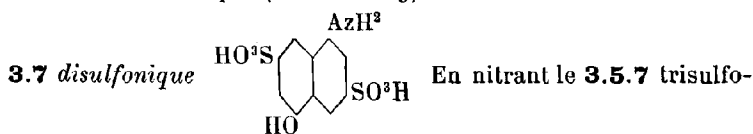
1.4 — **2 sulfonique** (p. 73). Réduction des azoïques de l' α -naphtol **3** sulfonique (Reverdin & La Harpe, *Bl.* 7, 1892, 292).

3 sulfonique (p. 74). (Conrad & Fischer, *A.* 273, 102.) — SO^3H^2 fumant sur le **1** amino **4** naphtol (Seidel, *B.* 25, 423).

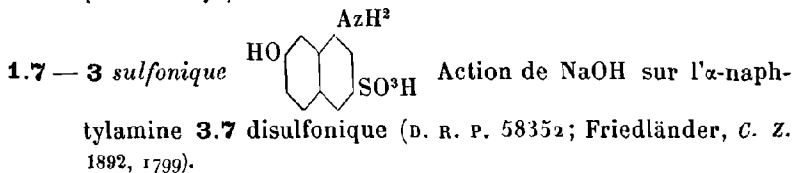
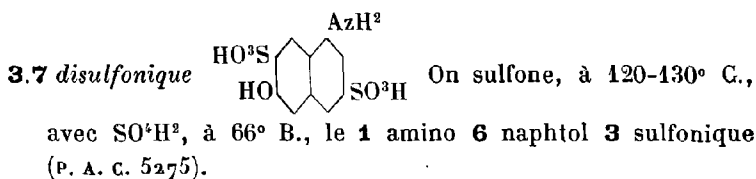
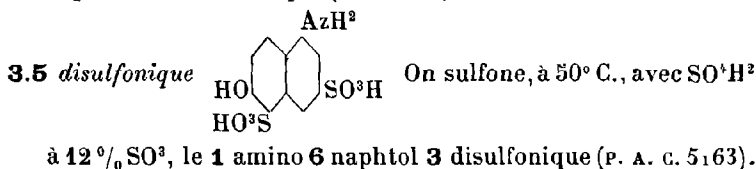
5 sulfonique (p. 74). Électrolyse du **1** nitro **5** naphthalène, puis réduction (Gattermann, *B.* 26, 844).

8 sulfonique (p. 74). (Reverdin & La Harpe, *loc. cit.*)

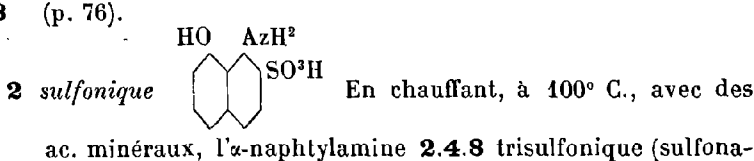
1.5 — 7 sulfonique (p. 75). En sulfonant l'acétyl- α -naphtylamine **5** sulfonique, puis désacétylant et fondant avec les alcalis le **5.7** disulfonique formé (D. R. P. 73276). En nitrant, en milieu sulfurique, le **1** nitro **7** sulfonaphthalène, puis réduisant et chauffant, avec de l'eau sous pression, la **1.5** naphtylènediamine **7** sulfonique (P. A. C. 536g).



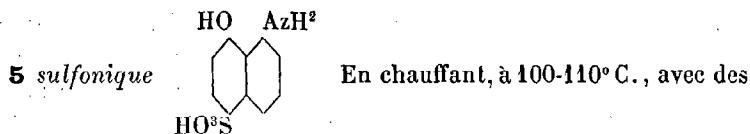
1.6 (p. 75). Réduction, avec l'amalgame de sodium, du **1.6** dioxy-naphthalène **4** sulfonique (*B.* 26, 3028).



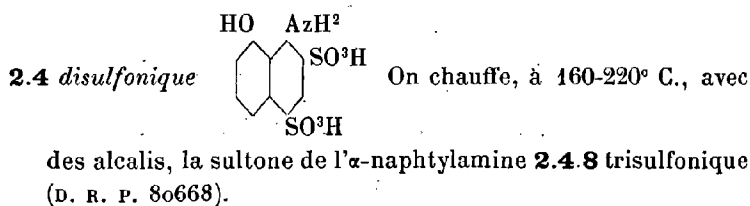
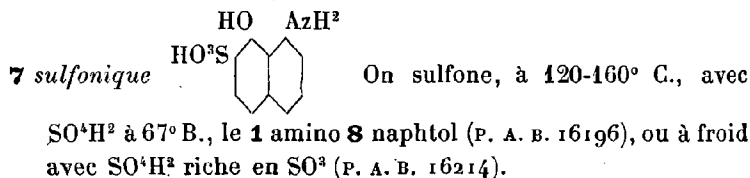
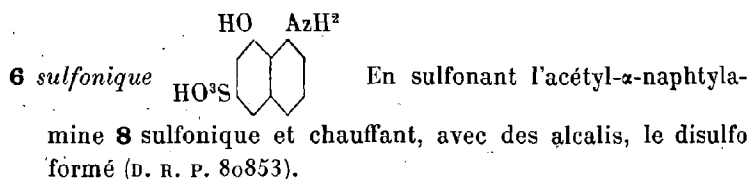
1.8 (p. 76).



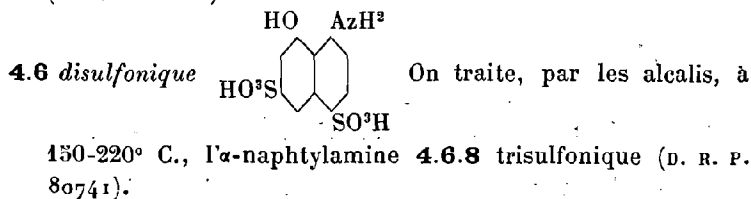
tion de l' α -naphtylamine **4.8** disulfonique), on lui enlève le **4** sulfo; on fond ensuite, avec des alcalis, l' α -naphtylamine **2.8** sulfonique qui a pris naissance (D. R. P. 75710).

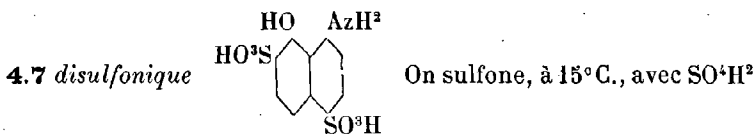


ac. minéraux, la **1.8** naphtylènediamine **5** sulfonique (D. R. P. 73607). En fondant, avec les alcalis, à 150-170° C., l' α -naphtylamine **5.8** disulfonique (D. R. P. 75055).



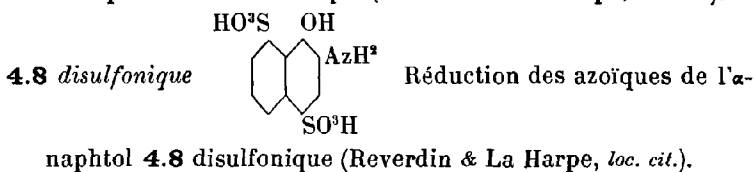
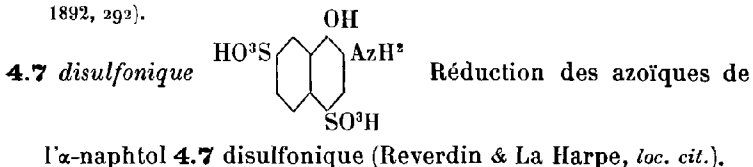
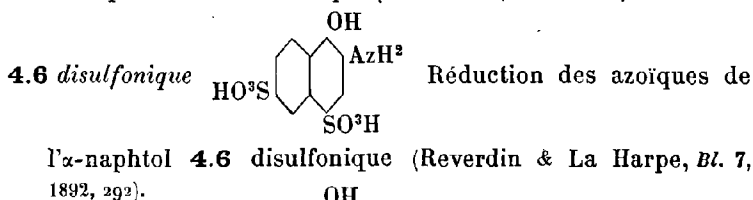
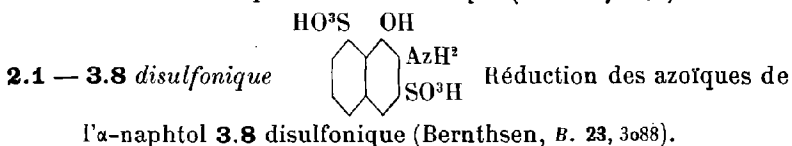
3.6 disulfonique (p. 67). En chauffant, à 160-220° C., avec des alcalis, la sultone de l' α -naphtylamine **2.6.8** trisulfonique (D. R. P. 80668).



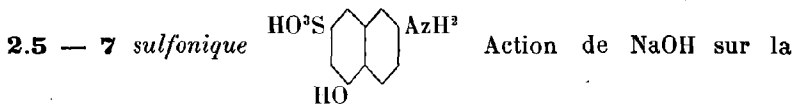


à 23 % SO³, le **1** amino **8** naphtol **4** sulfonique (P. A. A. 3918).

2 ? disulfonique (ac. L.). On chauffe, avec des ac. minéraux étendus, le diamidonaphtalène obtenu par sulfonation du **1.8** diamidonaphtalène **5** sulfonique (D. R. P. 73048).



2.3 — 7 sulfonique (p. 78). (Voir D. R. P. 68231 = D, 4903.)



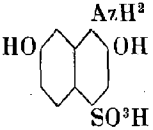
2.8 — 6 sulfonique (p. 79). Au lieu de D. R. P. 26964, lire 62964. (Voir Friedländer, C. Z. 1892, 1799.)

Dérivé phénylé. — On chauffe, à 160° C., avec C⁶H⁵AzH²Cl, la β-naphtylamine **6.8** disulfonique (D. R. P. 79014 et 80416).

Aminonaphtols de constitution incertaine (voir D. R. P. 54662, 62289, 63956, 68564, 69228, 69485, 70019, 70780, 77937, 80878, 82676 ; P. A. F. 7001, 7595).

Reverdin & La Harpe, *loc. cit.*; Schmidt, *J. pr.* 42, 156; 44, 513.

Aminodioxynaphtalène sulfonique.

1.2.7 — 4 sulfonique  On traite, par le bisulfite de

soude, avec HCl, le **1 nitroso 2.7 dioxynaphtalène (dioxine)** (B. 27, 3050).

FORMATION DES COULEURS AZOÏQUES.

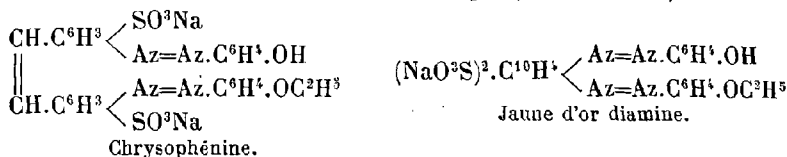
Préparation des dérivés diazoïques (*Diazotation*, p. 84). — Un fait intéressant a été constaté par Schraube et Schmidt (B. 27, 514), c'est la formation d'une nitrosamine par l'action des alcalis en excès, sur le chlorure de diazobenzène et en particulier sur celui du diazo-*p.*-nitrobenzène. Cette nitrosamine est isomère avec le corps que Griess a obtenu par l'action de KOH sur le chlorure de diazobenzène. Les deux corps sont représentés par les formules suivantes :



L'intérêt technique de ce dernier corps réside dans sa solubilité dans l'eau et dans sa transformation intégrale en diazoïque par les acides. Le fabricant a donc un produit soluble qui lui permet d'éviter la diazotation sur la fibre avec le nitrite. La nitroso-*p.*-nitraniline est vendue sous le nom de : **rouge de nitrosamine [B.]**, et elle sert à la préparation du rouge obtenu directement sur la fibre avec le β -naphitol.

Diamines. — Nous avons dit p. 84 que le monodiazoïque de la benzidine s'obtenait difficilement. Taüber (B. 27, 2627) a trouvé une méthode qui permet de l'obtenir avec 80-90 % de rendement. Elle consiste à faire agir un sel de tétrazodiphényle sur 1 mol. de sel de benzidine en solution dans l'eau. Après 2 à 3 jours, à 10-20° C., on

leurs deux fois phénoliques, ne renferment qu'un groupe C^6H^5 , au lieu de deux, comme nous l'avions indiqué (p. 268 et 370) :



Les auteurs n'ont également pu introduire qu'un groupe benzyle (B. 27, 3355).

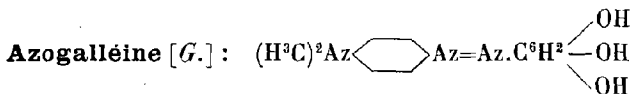
ÉNUMÉRATION DES NOUVELLES COULEURS AZOÏQUES QUI NE FIGURENT PAS DANS LES TABLEAUX DU TOME I^{er}.

Premier groupe (p. 137).

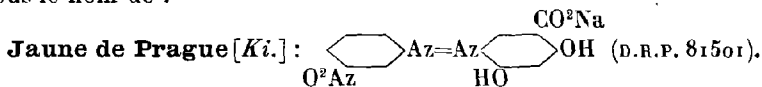
Bases diazotées : $X.\text{AzH}^3$.

Couleurs correspondantes : $X.\text{Az}=\text{Az}.$ Phénol ou amine.

BENZÈNE 1 AMINO 4 AMINODIMÉTHYLÉ. — (*Diméthyle p.-phénylène-diamine*) (p. 136-137). — Son diazo combiné au pyrogallol donne l'

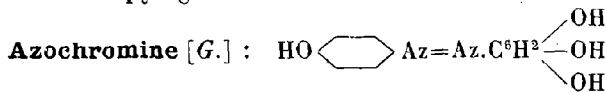


BENZÈNE 1 AMINO 4 NITRÉ. — (*m.-nitraniline*) (p. 136-137). — Avec l'ac. résorcylique son diazo engendre une couleur jaune, voisine comme propriétés du *jaune d'alizarine 2 G [M.]* et qui est vendue sous le nom de :



BENZÈNE 1 AMINO 4 NITRÉ. — (*p.-nitraniline*) (p. 158-159). — Le rouge obtenu directement sur la fibre soit à l'aide de son diazo, soit, plus commodément, à l'aide de la nitroso-oxime et du β -naphtol, continue à être de plus en plus employé. Sa beauté et sa solidité en font un sérieux concurrent des rouges substantifs du groupe Congo, sur lesquels il a l'avantage de la solidité.

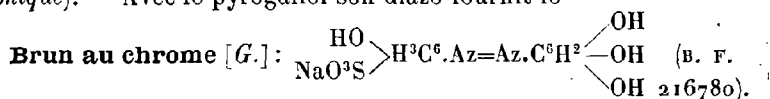
BENZÈNE 1 AMINO 4 HYDROXYLÉ (*p.-aminophénol*). — Son diazo combiné au pyrogallol donne l'



qui teint les mordants métalliques (D. R. P. 81109, 81376).

BENZÈNE 1 AMINO 2 ETHOXY 4 NITRÉ (*o.-phénétidine p.-nitrée*). — Le rouge de phénétidine [M.], employé concurremment avec le rouge de nitraniline, se rapproche encore plus du rouge d'alizarine:

BENZÈNE 1 AMINO 4 HYDROXYLÉ SULFONIQUE (*p.-aminophénol sulfonique*). — Avec le pyrogallol son diazo fournit le



Il est probable que les bruns au chrome RO [M.], qui teignent la laine chromée, appartiennent à la même série.

p. AMINO BENZYLAMINODIMÉTHYLÉ (p. 189). — A la phosphine nouvelle, p. 188-189, nous ajouterons, dépendant du même brevet, l'

Orangé au tannin [C.]: $(\text{H}^3\text{C})^2\text{Az}.\text{H}^2\text{C} \langle \text{hexagon} \rangle \text{Az}=\text{Az}.\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{OH}\beta$, qui est intéressant pour la teinture des cuirs et du coton et particulièrement pour l'impression de ce dernier.

L'échantillon n° 259 (p. 1500) montre la nuance de cette couleur sur coton mordancé au tannin.

Dans la série des ponceaux, nous signalerons deux nouvelles marques, la cochenille brillante 2R et 4R [C.], dont les teintures sont plus pures et plus bleuâtres que celles des anciens produits.

L'éosamine B [A.] paraît se rattacher aux ponceaux et teint en rouge bleuâtre.

Le ponceau cristallisé 4RB [M.] se fixe lentement sur laine et unit bien.

L'azofuchsine S [By.] est une nouvelle marque destinée à la teinture de la laine, comme les anciennes.

Rouge Amélie. — Cette couleur s'observe quand on fait réagir l'ac. nitreux sur l'ac. naphthionique en excès (voir p. 204).

Chromotropes [M.]. — Ces intéressantes couleurs teignent la laine en nuances variées. Il est probable que les différentes marques correspondent aux compositions suivantes :

2R	=	aniline	+ ac. chromotropique.
2B	=	<i>p.</i> -toluidine	—
6B	=	β -naphtylamine	—
8B	=	ac. naphthionique	—
10B	=	α -naphtylamine	—

Il existe encore les marques FB, 2R, S, SR, etc.

Le **jaune chrome R extra** [By], le **noir diamant NR** [By], le **jaune d'alizarine 3 G** [By.] teignent sur mordant et sont destinés à la teinture de la laine chromée.

NAPHTALÈNE 2 AMINÉ (*β-naphthylamine*) (p. 208). — Le **jaune foulon** [D.] résulte de la combinaison de son diazo avec l'ac. salicylique. Il teint la laine en jaune, et donne, sur mordants de chrome, des nuances particulièrement solides.

Aux couleurs azoïques de ce groupe teignant également sur mordants se rattachent probablement : le **jaune d'antracène BN** [C.], (C. Z. 1893, 1433), le **brun diamant** [By.], etc.

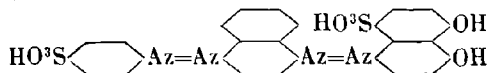
Deuxième groupe. — Première classe (p. 218).

Bases diazotées : $X\text{Az} = \text{Az.Y.AzH}^2$

Couleurs correspondantes : $X.\text{Az} = \text{Az.Y.Az} = \text{Az}$ Phénol ou amine.

Noir naphtol 3B [B.] [C.] (voir p. 250). — On sait que les diverses marques de noir naphtol ne diffèrent entre elles que par les ac. *β*-naphtolsulfoniques employés. La consommation de ces noirs pour la teinture et l'impression de la laine est des plus importantes. Nous croyons qu'on peut l'estimer, rien que pour la France, à près de 500 000 kilog. par an.

Noir Victoria [By.] (D. R. P. 61707). — C'est un noir bleu qui teint la laine (échantillon n° 36, p. 462), et qui a pour formule :



Deuxième groupe. — Deuxième classe (p. 258).

Bases diazotées : $X \begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$

Couleurs correspondantes : $X \begin{cases} \text{Az} = \text{Az.} & \text{Phénol ou amine.} \\ \text{Az} = \text{Az.} & \text{Phénol ou amine.} \end{cases}$

Ce sont surtout les aminonaphtols et leurs ac. sulfoniques qui ont donné les couleurs intéressantes :

BIPHÉNYL 1.6 DIAMINÉ (*benzidine*) (p. 272 et suivantes).

Le **rouge pour coton 4B**. [B.] doit correspondre à la *benzopurpurine 4B*.

Avec **2** mol. du **2** amino **5** naphтол **7** sulfonique on a le **violet oxamine** [B.]. Ce violet teint le coton en mauve terne, il se diazote sur la fibre et fournit des tons foncés allant du bleu foncé au brun noir, selon le développeur employé.

Couleurs de benzidine substantives de constitution inconnue.

L'**orangé brillant** [A.], qui teint directement le coton, est voisin de l'**orangé de toluylène G**; l'**orangé TA** [A.], recommandé pour la teinture des tissus mi-coton mi-laine, se rapproche des **orangés Congo**.

Les **bleus Chicago** [A.], dont il existe un grand nombre de marques, paraissent dériver du **1** amino **8** naphтол **5** sulfonique.

Les **bleus Congo pur** et **Congo B X** [A.] se rapprochent des précédents.

Les **bleus Columbia R, G, solide 2 G** [A.], teignent directement le coton sur bain alcalin, mais ne colorent pas la soie; d'où leur emploi pour la teinture des tissus mixtes. Mais les **noirs colombia B** et **2 B** [A.] teignent aussi bien la soie que le coton.

Les **bleus, bruns, noirs et gris Zambèze** [A.] sont employés pour être rediazotés sur la fibre.

Le **rouge bleuâtre diazoïque 3 R** [By.], la **brillante azurine B** [By.], le **benzo noir au chrome N** [By.], les **noirs directs T R** et **G** [By.], le **noir bleu direct B** [By.] sont des colorants de la même classe teignant directement le coton.

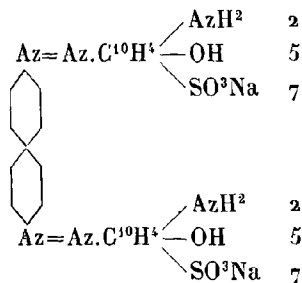
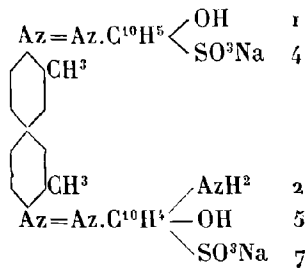
Dans les couleurs diamines de Cassella, dérivées de la benzidine, un grand nombre de nouvelles marques sont venues s'ajouter aux anciennes. Citons les **bruns diamine B** et **3 G**, **écarlate diamine 3 B**, **bleu brillant diamine G**, les **bleus nouveaux diamine G** et **B**, **bordeaux diamine B** et **S**.

On a préparé, dans le groupe des *noirs diamine*, une série de couleurs hexazoïques substantives, comme le **gris diamine G**; le **noir oxydiamine S000**, le **noir jais diamine 2S**, le **bleu noir diamine B**, tous brevetés par la maison Cassella.

Comme autres couleurs hexazoïques de la même maison, nous citerons l'**orangé diamine B**, qui teint directement, et l'**héliotrope au tannin**, qui se fixe sur coton mordancé au tannin.

2.5 BICRÉSYL 1.6 DIAMINÉ (Tolidine) (p. 334 et suivantes).*Couleurs mixtes.*

Avec 1 mol. d' α -naphтол 4 sulfonique et 1 mol de 2 amino 5 naphтол 7 sulfonique on a le **bleu oxamine [B.]**:

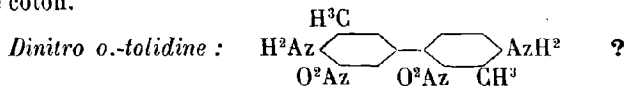
Violet oxamine.*Bleu oxamine*

qui teint directement en bleu plus vif que le *violet oxamine*.

Le **rouge d'oxamine [B.]**, également substantif, appartient à la même famille.

DIPHÉNYLURÉE 1.6 DIAMINÉE (p. 360).

Les **orangés pour coton G et R [B.]** sont de la même famille que le **jaune pour coton** de la même maison et teignent directement le coton.



Cette base, obtenue en nitrant la tolidine en milieu sulfurique, donne des couleurs substantives (D. R. P. 81036).

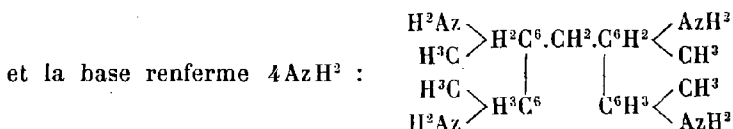
Troisième groupe. — Première classe.

Bases diazotées : $\text{X.Az} = \text{Az.Y.Az} = \text{Az.Z.AzH}^2$.

Couleurs dérivées : $\text{X.Az} = \text{Az.Y.Az} = \text{Az.Z.Az} = \text{Az}$, Phénol ou amine.

Le **bleu benzoïque [C.]** appartiendrait à la même famille que l'**olive benzoïque [By.]** qui résulte de l'union du diazo de la base ac. salicylique-azobenzidine-azo- α -naphtylamine (p. 388-389) avec le **1.8 aminonaphтол 3.6 disulfonique**, mais que l'on peut envisager comme un azoïque mixte résultant de l'action du tétraoïque de la base : benzidine-azo- α -naphtylamine sur 1 mol. ac. salicylique et 1 mol. **1.8 aminonaphтол (ac. H)** (voir pages 392-393). (C. Z. 1893, 1414).

BASE : *Tolidine et aldéhyde formique en présence de SO²H².* — Les bases de Durand, Huguenin et C^{ie} sont obtenues par condensation de ces deux corps, qui se soudent par l'azote (p. 384). Si l'on opère en présence d'un grand excès de SO²H², la soudure se fait par les noyaux



Cette base nouvelle donne des couleurs substantives; avec l'ac. naphthionique on a le **rouge de Prague** [K_i.] qui correspond et a les propriétés de la *benzopurpurine 4 B* (P. A. K. 11488).

SUPPLÉMENT AUX BREVETS DES COULEURS AZOÏQUES

D. R. P.

73321. — 14 mai 1893. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Nouveau procédé de préparation de la nouvelle matière colorante décrite dans le brevet 70884, au moyen de la para-phénylène-diamine et de l'ac. α₁-α₄-dioxynaphtalène β₂-β₃-disulfonique. — M. S. 1894, 70.
73741. — 18 janv. 1893. **FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.**
Procédé de préparation des dérivés alcoylesubstitués des acides α₁-α₄-dioxynaphtalènesulfoniques. — M. S. 1894, 85.
74058. — 4 fév. 1892. **A. GALLINEK.**
Procédé de préparation du *m.*-diamino-dibenziminazol. — M. S. 1894, 100.
74177. — 21 mai 1893. **L. CASSELLA & C^o.**
Procédé de préparation d'ac. sulfoconjugués de l'α₁-α₂-acétonaphtylène-diamine. — M. S. 1894, 100.
74196. — 4 oct. 1893. **ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.**
Procédé de préparation de la dialcoyle-*p.*-amino-*m.*-oxydiphénylamine. — M. S. 1894, 85.
74386. — 12 sept. 1893. **DURAND, HUGUENIN & C^o.**
Bases complexes obtenues en condensant la tolidine ou la dianisidine, et la *m.* ou la *p.*-phénylènediamine au moyen d'aldéhyde formique. — M. S. 1894, 129.
74593. — 28 déc. 1890. **L. CASSELLA & C^o.**
Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen de l'ac. aminonaphtoldisulfonique H. — M. S. 1894, 100.
74688. — 19 fév. 1893. **GEORG. TOBIAS.**
Procédé de préparation de β-naphtylamine, d'ac. β₁-α₁-naphtylamine-sulfonique et β-naphtylesulfonique (β-naphtylesulfurique). — M. S. 1894, 130.
- 74879 (F. 6147). — 12 juil. 1892. **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.**
Procédé de préparation de l'α-naphtol au moyen de l'α-naphtylamine. — M. S. 1894, 101.

75044. — 5 oct. 1893. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de la tétraméthyle-*p.*-diaminodiphényle- β_1 - β_4 -
naphtylène-diamine. — *M. S.* 1894, 130.
- 75055 (F. 6846). — 3 juin 1893, FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de l'ac. α_1 -amino- α_4 -naphtol- α_3 -sulfonique. —
M. S. 1894, 131.
- 75084 (F. 6857). — 7 juin 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de l'ac. α_1 -naphtylamine- β_3 - α_4 -disulfonique. —
M. S. 1894, 131.
- 75142 (A. 3582). — 20 août 1893. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation d'un ac. β_1 - β_4 -aminonaphtoldisulfonique. —
M. S. 1894, 131. — Add. à D. R. P. 62964 et 63956.
- 75258 (G. 7344). — 19 mars 1892. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques noires du groupe
congo, dérivées de l'ac. dioxynaphtoïque monosulfonique. — *M. S.* 1894, 131.
75260. — 7 fév. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'aminophénols par réduction électrolytique
d'hydrocarbures benzéniques nitrés, en solution sulfurique. — *M. S.*
1894, 132.
- 75292 (F. 6346). — 3 nov. 1892. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de la *p.*-amino-éthoxy-méthyle-diphénylamine.
M. S. 1894, 132.
- 75293 (F. 6460). — 23 déc. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs azoïques brunes et brun-noir. —
M. S. 1894, 132.
75296. — 12 avril 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d' α_1 - β_2 -naphtylènediamines substituées, et de
leurs ac. sulfoniques. — *M. S.* 1894, 147.
- 75317 (F. 5668). — 11 oct. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'ac. α_1 - α_4 -aminonaphtol- α_2 -sulfonique. — *M. S.*
1894, 147.
- 75319 (F. 6185). — 30 juil. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de l'ac. α_1 -naphtylamine- β_1 -sulfonique par l'ac-
tion d'ac. aminosulfoniques aromatiques sur l' α -naphtylamine. — *M. S.*
1894, 147.
- 75327 (B. 14210). — 17 janv. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques dérivées de l'ac. α_1 -
amino- α_3 -naphtol- β_4 -sulfonique. — *M. S.* 1894, 149.
75469. — 10 janv. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques dérivées de l'ac. β_1 -
amino- α_3 -naphtol- β_4 -sulfonique. — *M. S.* 1894, 148.
75571. — 7 fév. 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de couleurs azoïques au moyen des ac. α_1 - α_4 -
naphtylamine-sulfoniques substitués par des restes aromatiques. —
M. S. 1894, 149.

75710. — 24 sept. 1893. L. CASSELLA & Co.
Procédé de préparation de l'ac. α_1 -amino- α_4 -naphтол- β_1 -sulfonique. —
M. S. 1894, 148.
- 75745 (B. 14796). — 3 juin 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs disazoïques bleues préparées au moyen de l' α_1 - α_3 -naphtylène-
diamine. — *M. S.* 1894, 148.
75962. — 2 juil. 1893. L. CASSELLA & Co.
Procédé de préparation d'ac. α_1 - α_4 -dioxynaphthalène- α_2 -sulfonique. —
M. S. 1894, 166.
- 76118 (B. 15272). — 10 oct. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs disazoïques primaires dérivées de l'ac. *m.*-phénylènediamine-
disulfonique. — *M. S.* 1894, 166. — Add. à D. R. P. 73369.
76230. — 28 nov. 1893. K. OEHLER.
Procédé de préparation d'ac. α_1 -chloronaphthalène- α_2 - β_1 - β_4 -trisulfonique,
au moyen de l' α -chloronaphthalène ou de l'ac. α_1 - α_2 -chloronaphthalène-
sulfonique. — *M. S.* 1894, 166.
76396. — 31 déc. 1893. K. OEHLER.
Procédé de préparation des ac. α_1 - β_3 - et α_1 - β_4 -chloronaphthalène-sulfo-
niques. — *M. S.* 1894, 167.
76414. — 8 juin 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation d'ac. *m.*-naphtylènediamine-sulfoniques deux
fois substitués. — *M. S.* 1874, 167. — Add. à D. R. P. 75296.
- 76816 (B. 13868). — 27 oct. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de couleurs azoïques du groupe de la *p.*
phénylènediamine, au moyen de l'ac. *p.*-aminobenzène-azosalicylique. —
M. S. 1895, 22.
- 77160 (G. 7890). — 24 déc. 1892. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Procédé de préparation d'une couleur disazoïque mixte rouge, au
moyen de l'o.-mononitrobenzidine. — *M. S.* 1895, 8. — Add. à D. R. P. 72867.
- 77169 (R. 5584). — 25 août 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Couleurs bleues monoazoïques obtenues avec les dialcoyle-*p.*-phény-
lènediamines non symétriques et les ac. α_1 - α_4 -dioxynaphthalène-mono ou
disulfoniques S. — *M. S.* 1895, 66.
77256. — 19 juil. 1893. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de couleurs azoïques teignant sur mordants
métalliques, dérivées de l' α_1 -amino- β_1 -naphтол. — *M. S.* 1895, 66.
- 77286 (A. 3208). — 26 août 1892. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Couleurs disazoïques mixtes teignant directement le coton non mor-
dancé. — *M. S.* 1895, 67.
77425. — 25 nov. 1893. L. CASSELLA & Co.
Couleurs azoïques contenant le reste α_1 - α_4 -azimionaphthalène. —
M. S. — 1895, 67.
- 77551 (K. 8335). — 26 fév. 1891. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs azoïques dérivées de l'ac. α_1 - α_4 -dioxynaphthalène- β_1 - β_3 -disul-
fonique. — *M. S.* 1895, 65. — 2^e add. à D. R. P. 69095 et 75738.
77625. — 21 oct. 1893. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Couleur trisazoïque noire teignant le coton non mordancé. — *M. S.*
1895, 65.

77703. — 22 fév. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de couleurs azoïques violettes et bleues, au moyen de l'ac. α_1 - α_4 -aminonaphtol- α_2 - β_1 -disulfonique. — *M. S.* 1895, 65.
77804. — 14 avril 1893. KALLE & C^o.
Couleurs hexazoïques dérivées de la triaminobenzanilide. — *M. S.* 1895, 65.
78493. — 17 sept. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs monoazoïques feignant sur mordants avec les éthers de l'aminocrésol et les ac. carboxyliques aromatiques.
78831. — 7 juin 1893. L. CASSELLA & C^o.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques dérivées des ac. α_1 - α_3 -acétonaphtylène-diamine- β_3 - β_4 -sulfonique. — *M. S.* 1895, 101.
78875. — 26 nov. 1893. L. CASSELLA & C^o.
Procédé de préparation de couleurs au moyen des diazoafranines et des aminonaphtols. — *M. S.* 1895, 101.
78887. — 20 déc. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Couleurs azoïques jaunes dérivées d'un ac. dioxynaphtalène disulfonique. — *M. S.* 1895, 101.
- 78937 (F. 6538). — 2 fév. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques substantives dérivées des ac. α_1 - α_4 -dioxynaphtalène-sulfoniques monoalcoylés. — *M. S.* 1895, 101.
79029. — 16 avril 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation d'une couleur monoazoïque dérivée de l'ac. α_1 - α_4 -dioxynaphtalène-disulfonique G. — *M. S.* 1895, 101.
79030. — 16 avril 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une couleur dérivée de l'ac. α_1 - α_4 -dioxynaphtalène-disulfonique R. — *M. S.* 1895, 101.
- 79082 (D. 5471). — 2 déc. 1892. — *M. S.* 1895, 101. DURAND, HUGUENIN & C^o.
79165. — 24 mars 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Couleurs azoïques rouges et violettes préparées avec les ac. α_1 - α_4 -dioxynaphtalène- α_2 -monosulfonique et α_2 - β_2 -disulfonique. — *M. S.* 1895, 103.
79166. — 14 juil. 1891. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Couleurs azoïques dérivées des ac. α_1 - α_4 -dioxynaphtalène- α_2 -monosulfonique et α_2 - β_1 -disulfonique. — *M. S.* 1895, 103. — Add. à D. R. P. 79165
79425. — 23 fév. 1891. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Couleurs azoïques dérivées des amino-triazines. — *M. S.* 1895, 143.
- 79471 (K. 8335). — 27 oct. 1891. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs azoïques préparées au moyen de l'ac. α_1 - σ_4 -dioxynaphtalène- β_2 - β_3 -disulfonique. — *M. S.* 1895, 143. — Add. à D. R. P. 69095.
- 79563 (F. 6163). — 20 juil. 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Nouveaux colorants polyazoïques verts. — *M. S.* 1895, 143.
79644. — 16 mai 1893. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Couleurs disazoïques noires dérivées l'ac. dioxynaphtalène sulfonique. — *M. S.* 1895, 165. — Add. à D. R. P. 59161 et 73176.
79780. — 11 fév. 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de couleurs substantives disazoïques au moyen de l'ac. β_1 - β_4 -naphtylènediamine-disulfonique. — *M. S.* 1895, 163.

79910. — 7 juin 1893. L. CASSELLA & Co.
Procédé de préparation de couleurs polyazoïques dérivées de l'ac. α_1
 α_2 -naphtylènediamine- β -sulfonique. — *M. S.* 1895, 167.
80003. — 7 fév. 1891. L. CASSELLA & Co.
Couleurs disazoïques et trisazoïques teignant directement le coton,
obtenues au moyen de l'ac. β -aminonaphtol-disulfonique du brevet 53023.
— *M. S.* 1895, 164.
80070. — 13 fév. 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques substantives au moyen
de l'ac. β_1 - β_2 -naphtylènediamine-disulfonique. — *M. S.* 1895, 163. —
Add. à D. R. P. 79780.
80095. — 26 mai 1895. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs avec les tétrazodiphényle et tétrazoditolyle.
80234. — 12 août 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs azoïques préparées au moyen de l'ac. aminonaphtolsulfonique
du brevet 62289. — *M. S.* 1895, 164.
80409. — 4 nov. 1893. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation, sur la fibre, de couleurs bleues avec le tétrazoïque de la
dianisidine ou de la diphénitidine et le β -naphtol.
80421. — 17 déc. 1891. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs azoïques avec le p -aminobenzène-azo-amino-
 β -naphtalène.
- 80816 (D. 5708). — 14 avril 1893. DURAND, HUGUENIN & Co.
- 80851 (K. 8335). — 17 mars 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
80912. — 24 fév. 1894. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE.
Préparation de couleurs polyazoïques noires avec l'ac. dioxynaphtoïque
monosulfonique. — Add. à D. R. P. 75258.
80973. — 8 oct. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation de couleurs coton substantives avec la nitro- m -phény-
lène-diamine.
81109. — 17 juin 1893. J.-R. GEIGY & Co.
Préparation, avec le pyrogallol, de couleurs azoïques teignant sur
mordants.
81152. — 31 mars 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation de couleurs azoïques rouges avec l' α_1 - α_2 -dioxynaphtalène
mono et disulfonique S. — 5^e add. à D. R. P. 54116.
- 81241 (B. 12203). — 18 juil. 1891. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
81376. — 12 juin 1894. J.-R. GEIGY & Co.
Préparation, avec le pyrogallol, de couleurs azoïques teignant sur mor-
dants. — Add. à D. R. P. 81109.
81501. — 13 mars 1894. KINZELBERGER & Co.
Préparation de couleurs azoïques avec l'ac. β -résorcyclique.
81573. — 13 fév. 1892. FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Préparation de couleurs noires disazoïques avec l'ac. dioxynaphtalène
sulfonique. — 3^e add. à D. R. P. 59161.

81915. — 19 juil. 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation d'une couleur solide pour laine avec la dichlorotolidine.
81938. — 31 mai 1894. FABRIQUE BALOISE BINDSCHEDLER & C^o.
81963. — 11 mai 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs aziniques rouges et violettes.
82724. — 7 nov. 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs azoïques substantives avec l'ac. β_1 - β_2 -naphtyl-
lènediamine-disulfonique. — 2^e add. à D. R. P. 79780.
82774. — 2 juil. 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs azoïques primaires avec le β_1 - β_2 -dioxynaphta-
lène- β_2 -sulfonique.
82820. — 25 mars 1894. DUBAND, HUGUENIN & C^o.
Préparation de couleurs azoïques substantives avec les produits de
condensation de l'aldéhyde formique, avec la dianisidine, l'aniline et la
dianisidine. — 3^e add. à D. R. P. 73123.
82966. — 25 fév. 1893. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation de couleurs disazoïques avec l' α_1 - α_4 -amino-naphtol- α_2 - β_1 -
disulfonique.
83011. — 22 janv. 1892. L. CASSELLA & C^o.
Préparation de couleurs disazoïques avec l' α_1 - α_3 aminonaphtol- β_2 - β_4 -
disulfonique.
83015. — 7 oct. 1894. K. OERLER.
Préparation de couleurs polyazoïques brunes avec le brun Bismarck
sulfonique.
83043. — 7 oct. 1894. K. OERLER.
Préparation d'une couleur azoïque brune avec la crésylènediamine
sulfonique.

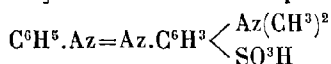
APPENDICE. — SUPPLÉMENT AUX BREVETS

75674. — 16 mai 1893. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.
Procédé de préparation de bases soufrées du groupe du thiochromo-
gène. — M. S. 1894, 148.
79206. — 11 mai 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen de la benzo-
dithiotolidine. — M. S. 1895, 103.
79207. — 11 mai 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Couleurs disazoïques obtenues au moyen de la benzothiotolidine. —
M. S. 1895, 103.
79214. — 26 juin 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Procédé de préparation d'une couleur rouge au moyen du *p*-amino
phényle-benzthiazol. — M. S. 1895, 105. — Add. à D. R. P. 63951.
83089. — 2 fév. 1895. ACTIENGESELCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation d'une couleur azoïque rouge avec le *p*-amino-*m*-crésyl-
benzthiazol.

Coréine 2 R [*D. H.*]. — Elle résulte de l'action de l'azoïque : $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2HCl$ sur l'ac. gallamique (D. R. P. 76937). La couleur a un aspect vert, sa solution aqueuse vire au rouge par HCl, et précipite par les alcalis. La solution sulfurique bleue devient rouge par dilution. La coréine 2 R teint en bleu le coton mordancé au chrome.

Coréine A R [*D. H.*]. — On fait agir l'aniline sur la coréine 2 R, puis on sulfone (D. R. P. 80434).

Coréine A B [*D. H.*]. — Action de l'azoïque :



sur l'ac. gallamique (D. R. P. 80434).

Les coréines A R et A B se trouvent sous forme de pâtes, à 15 %, d'un aspect bleu foncé, solubles dans l'eau et précipitant par les acides. La solution sulfurique est rouge violet. Elles s'emploient pour la teinture et l'impression du coton qu'elles colorent en bleu sur mordant de chrome. L'impression se fait en mélangeant 150 p. de couleur en pâte à 800, 1500 ou 2000 p. d'épaississant (amidon), selon l'intensité de la nuance à obtenir, et ajoutant 60 p. d'acétate de chrome à 19° B., vaporisant 1 h. à 1 h. 1/2, lavant et savonnant.

Outre la condensation des oxazines avec les tétralcoyldiaminodiphénylméthane et méthanol, que nous avons indiquée dans nos tableaux (p. 622 et suivantes), on a constaté que ces couleurs s'unissent également aux phénols. A cette nouvelle classe de corps appartiennent les :

Phénocyanines V et VS [*D. H.*]. — D'une façon générale les galloxyanines, au bain-marie, se combinent aux phénols par union directe, et donnent des leucodérivés qui, par oxydation, forment des couleurs plus bleues que les galloxyanines. Les dérivés sulfoniques de ces couleurs ont un pouvoir colorant plus grand ; on les prépare en partant soit d'un phénol sulfonique, soit de la galloxyanine sulfonique, ou encore en sulfonant le produit de l'action de la galloxyanine sur le phénol.

En particulier, la *phénocyanine* résulte de l'union, avec le β -naphthol 6 sulfonique, de la galloxyanine dérivée de l'ac. gallamique et du chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline (D. R. P. 77452 et 79839). Le leuco formé est soluble en vert jaune dans l'eau, surtout à chaud ;

il est soluble dans l'alcool ou l'ac. acétique cristallisable. La solution aqueuse est précipitée par addition d'un acide ou d'un sel. La solution alcaline est d'un jaune brun vert passant au vert puis au bleu par oxydation à l'air. La solution sulfurique est brun verdâtre; par addition d'une très faible quantité de AzO^3H , elle se colore en bleu; une plus grande quantité d'acide fait passer la couleur au rouge, puis à l'orangé.

La phénocyanine est surtout intéressante pour l'impression du coton par oxydation sur la fibre même. La couleur mère, pour nuance foncée, se prépare en faisant cuire 100 p. phénocyanine V S, 120 p. épaississant (amidon et adragante), 1 p. huile d'olive, 420 p. d'eau et 20 p. d'ac. acétique. Après refroidissement, on incorpore 20 p. acétate de chrome à 19° B. et 8 p. chlorate de chrome à 10° B., que l'on remplace, quand les couleurs adjointes ne le supportent pas, par du chlorate de soude. On imprime, vaporise 1 h. 1/2, lave et savonne. Pour les nuances moins foncées, on coupe cette couleur. La marque **V** est l'ac. sulfonique et la marque **V S** son sel.

L'échantillon n° 260, p. 1300 a été fait de cette façon; pour la nuance moyenne on a coupé à 1/6 la nuance foncée, et pour la nuance claire, on a coupé à 1/15.

Les bleus solides nouveaux **F** et **H** [*By.*], (p. 615), le bleu indamine **N extra** [*M.*] sont des oxazines.

SUPPLÉMENT AUX BREVETS DES COULEURS OXAZINES

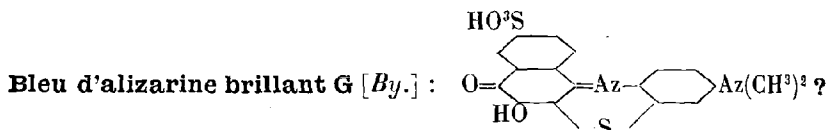
D. R. P.

74519. — 14 fév. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
M. S. 1894, 99. — Add. à D. R. P. 45268 et 71147.
74918. — 25 mars 1892. — M. S. 1894, 130. A. LEONHARDT & Co.
- 75234 (L. 7707). — 11 nov. 1892. A. LEONHARDT & Co.
M. S. 1894, 131. — 1^{re} add. à D. R. P. 74918.
- 75243 (L. 8163). — 17 juin 1893. A. LEONHARDT & Co.
Procédé de préparation de couleurs bleues basiques au moyen des nitroso-dialcoyle-*m.*-amino-*p.*-crésols et des diamines aromatiques. — M. S. 1894, 131. — 2^e add. à D. R. P. 74318.
75753. — 12 janv. 1892. A. LEONHARDT & Co.
Procédé de préparation d'une couleur bleue basique. — M. S. 1894, 165.
76937. — 1^{er} fév. 1894. DURAND, HUGUENIN & Co.
Procédé de préparation de couleurs gallocyaniques bleues. — M. S. 1895, 23.

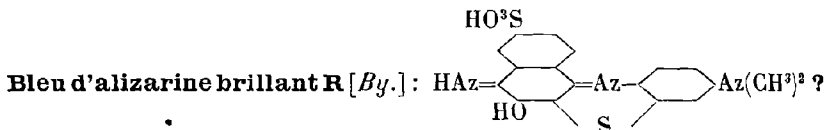
77452. — 6 oct. 1893. DURAND, HUGUENIN & C^o.
Procédé de préparation de couleurs bleues du groupe de la gallocyanine. — *M. S.* 1895, 67.
77802. — 31 mars 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de couleurs oxaziniques. — *M. S.* 1895, 65.
77885. — 20 juin 1893. A. LEONHARDT & C^o.
Procédé de préparation de couleurs bleu violet basiques. — *M. S.* 1895, 66.
78710. — 18 avril 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une couleur bleue teignant sur mordant avec le nitroso-dialcoyl-*m.*-aminophénol.
79122. — 20 janv. 1894. DURAND, HUGUENIN & C^o.
Préparation d'une couleur verte et d'une couleur bleu gris au moyen de la muscarine. — *M. S.* 1895, 102.
79839. — 29 juil. 1894. DURAND, HUGUENIN & C^o.
Matière colorante bleue dérivée du bleu de gallamine. — *M. S.* 1895, 165. — Add. à D. R. P. 77452.
79858. — 23 sept. 1892. DAHL & C^o.
Procédé de préparation de couleurs bleues et bleu violet, pour laine. — *M. S.* 1895, 165. — Add. à D. R. P. 79815.
80744. — 27 fév. 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs oxaziniques bleues teignant sur mordant. — Add. à D. R. P. 77120.
81110. — 19 août 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une couleur bleue acide avec le nitroso-*m.*-dialcoyl-aminophénol.
81242. — 13 août 1893. A. LEONHARDT & C^o.
Préparation d'une couleur bleue basique. — 2^e add. à D. R. P. 74690.
81371. — 17 janv. 1895. A. LEONHARDT & C^o.
Préparation d'une couleur bleue basique. — Add. à D. R. P. 75753.
82233. — 17 juin 1893. A. LEONHARDT & C^o.
Préparation de couleurs basiques bleues. — 6^e add. à D. R. P. 62367.
82921. — 13 août 1893. A. LEONHARDT & C^o.
Préparation d'une couleur bleue basique. — 4^e add. à D. R. P. 74918.
82922. — 28 nov. 1893. A. LEONHARDT & C^o.
Préparation d'une couleur bleue basique. — 5^e add. à D. R. P. 74918.
- P. A. L.
7160. — 11 janv. 1892. A. LEONHARDT & C^o.
Procédé de préparation du mononitrosodiméthylaminocrésol. — *M. S.* 1893, 269.

CHAPITRE IX

THIO-INDAMINES OU THIAZINES



Cette couleur intéressante, obtenue par l'action des dérivés sulfoniques de la β -naphthoquinone sur la nitrosodiméthylaniline, en présence d'hyposulfite (p. 669), a été appliquée à la teinture de la laine sur mordants de chrome. Les nuances obtenues résistent bien au foulon et à la lumière; elles rappellent celles du bleu d'alizarine, mais elles résistent moins bien au chlore que celles-ci.



Il se prépare comme le précédent, en partant du **1** amino **2** naphтол **6** sulfonique; il s'emploie de même et possède des propriétés analogues.

Bleu d'alizarine brillant S D [By.]. — Cette marque est spéciale à l'impression du coton et ne convient ni à la teinture du coton ni à celle de la laine. On imprime sur coton huilé, avec acétate de chrome, vaporise, savonne et lave.

SUPPLÉMENT AUX BREVETS DES COULEURS THIAZINES

D. R. P.

76923. — 2 nov. 1893.

NIETZKI.

Procédé de préparation de couleurs du groupe des thionines, au moyen des dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires, et de l'ac. gallique ou de ses dérivés. — *M. S.* 1895, 23. — Add. à D. R. P. 73556.

79172. — 29 déc. 1893.

NIETZKI.

Procédé de préparation de couleurs du groupe des thionines, teignant sur mordants. — *M. S.* 1895, 102. — 1^{re} add. à D. R. P. 76923. — 2^e add. à D. R. P. 73556.

83046. — 22 nov. 1892.

FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & CO.

Préparation d'une couleur bleue thiazinique teignant sur mordant.

CHAPITRES XI ET XII

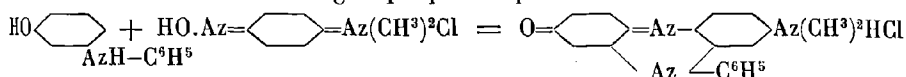
INDULINES ET SAFRANINES

Généralités. — *Safranines.* — La théorie de Witt faisant des safranines des bases azonium, ne paraît pas exacte, d'après les récents travaux exécutés sur ces corps par Jaubert. Ce savant a également apporté de nouvelles preuves en faveur de la formule symétrique qui paraît de plus en plus probable. (V. p. 701 et suivantes.)

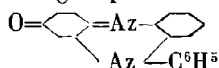
Ris (220) a préparé, par oxydation d'une *p.*-diamine-acétylée et d'une indamine, une amino-safranine qui, saponifiée, fournit les mêmes nuances que la safranine ordinaire.

L'auteur, s'appuyant sur les propriétés tinctoriales inattendues de cette safranine, qui auraient dû être différentes de celle des safranines connues, en conclut que le 3^{me} AzH² ne doit pas être entré dans le noyau chromogène azinique, car il y aurait eu influence sur la nuance et que la formule symétrique s'accorde donc avec ces faits.

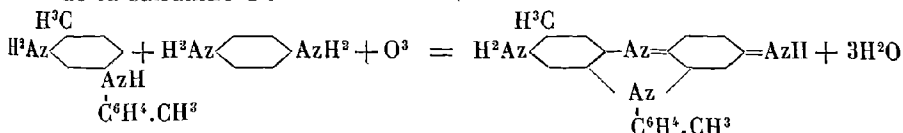
Jaubert (*B.* 28, 270, 508), en faisant agir une *p.*-nitrosamine sur la *m.*-oxydiphénylamine, ou en oxydant ce dernier corps avec une *p.*-diamine, a eu des couleurs qu'il appelle *safraninones*, et qui ont les réactions et les caractères des safranines. D'après l'auteur, elles renfermeraient un groupe quinonique et s'écriraient :



La safraninone la plus simple se forme, avec un mauvais rendement, en oxydant mol. égales de *p.*-phénylènediamine et de *m.*-oxydiphénylamine. En enlevant le groupe AzH² on a la safranone :



L'auteur, par le même procédé, en partant de la *m.*-amino-di-*p.*-crésylamine et de la *p.*-phénylène-diamine, a préparé un isomère de la safranine T :



Isomère de la safranine T (formule de Jaubert).


Cette réaction se passe avec formation d'indamine que Jaubert a

pu isoler et transformer quantitativement en safranine par ébullition de la solution aqueuse ou alcoolique. Cette réaction est semblable à celle de Witt pour la transformation du bleu de toluylène en rouge.

Jaubert conclut de ses expériences que les safranines sont des eurhodines substituées dans l'azote azinique, ne se trouvant pas en *para* des groupes amino du noyau phénazique et renfermant une liaison *quinoïdique* en *para*.

L'auteur a été plus loin. On sait qu'il a été impossible d'enlever les deux AzH^2 que l'on supposait exister dans la safranine (p. 705), or, d'après Jaubert, ce fait s'expliquerait par la présence, dans cette couleur, d'un seul AzH^2 , l'autre azote étant à l'état de $=AzH$, hypothèse qui concorde également avec la différence de basicité des deux Az . Le tétrazoïque que l'on a cru obtenir n'existerait pas. Comme autre preuve à l'appui de sa théorie. Jaubert cite la conductibilité électrique des solutions de phénosafranine, qui est la même que celle des solutions de fuchsine, du jaune d'acridine et du bleu méthylène, il en conclut que, comme ces corps, la safranine doit avoir une liaison *quinoïde*. Il ajoute que les analyses de Nietzki pour la safranine, ne conduisent pas à des résultats concluants, et que cette couleur, par analogie avec la formation des indazines, ne peut contenir de l'eau, de même que le safranol qui est anhydre. De telle sorte que l'aposafranine et la benzinduline seraient identiques, ce qui serait conforme aux vues de Kehrmann (*B.* 28, 1543, 1578) mais contraire aux premières observations de Fischer et Hepp, sur lesquelles d'ailleurs ceux-ci sont revenus dans leur mémoire cité plus loin.

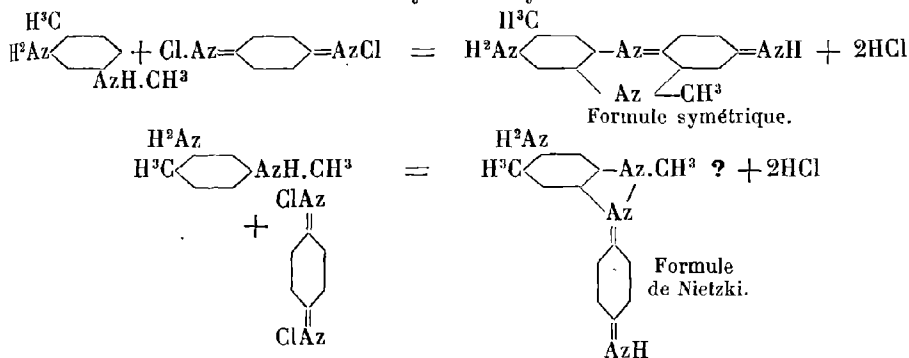
Nietzki (*B.* 28, 1354) a contesté la valeur de la preuve qu'apportent les expériences de Jaubert en faveur de la formule symétrique des safranines. Il fait remarquer que pour obtenir ces corps, il faut que la *p*-diamine renferme des H substituables en *ortho* d'un groupe AzH^2 , et que par conséquent si un corps qui ne remplit pas ces conditions donne une safranine, il faut forcément qu'elle ait une constitution asymétrique. Or Nietzki, en oxydant le

diaminodurool: H^2Az  AzH^2 avec la *mé*ta-amino-*para*-dicrésyl-

amine, a obtenu, avec un mauvais rendement, un corps, pas fluorescent (les safraninones de Jaubert sont fluorescentes) qui doit être un représentant de la classe des safraninones de Jaubert;

par suite, s'il existe des safraninones asymétriques, il doit exister des safranines asymétriques.

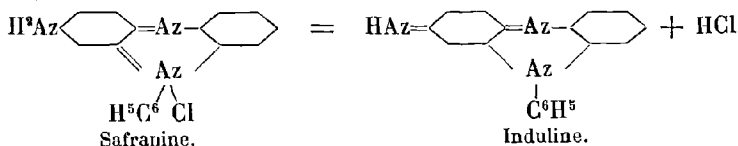
Jaubert (*B.* 28, 1578) a répondu à la critique de Nietzki en faisant voir que la formule de celui-ci est impossible dans le cas de formation de safranine avec la méthyl-*m.*-crésylène-diamine :



De plus, il a préparé une safranine trinitrée avec le corps $\text{H}^2\text{Az} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O}^2\text{Az}$ (chlorure de picryle sur *m.*-phénylène-diamine), ce qui serait impossible d'après les O^2Az $\text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{AzO}^2$ idées de Nietzki (Voir Jaubert, *C. R.* déc. 1895 ; *Bl.* 1896, *Arch. des sciences phys. de Genève*, 1896).

Fischer & Hepp (*B.* 28, 2283) sont d'accord avec Jaubert et ont confirmé son dire. Pour eux il n'est pas possible d'envisager les sels des safranines comme des sels de bases azonium. Ces sels précipitent bien par les alcalis contrairement à ce que l'on croyait (p. 704) et en traitant par la potasse diluée un sel de safranine et extrayant à l'éther, ils ont pu isoler la base de la couleur. Enfin de l'analyse de la benzoylaposafranine, ils concluent que cette dernière est *anhydre* et constitue la substance mère des safranines et indulines.

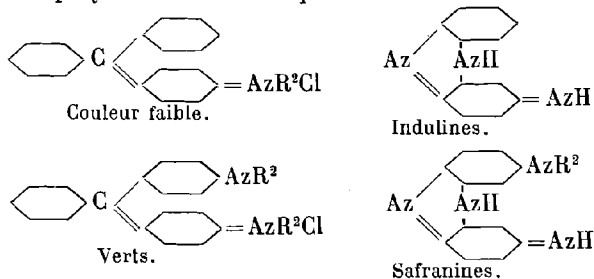
Relations entre les indulines et les safranines. — On sait que Fischer et Hepp ont transformé l'aposafranine en induline par un simple chauffage avec de l'aniline et qu'ils envisageaient cette réaction comme un passage d'une classe de combinaisons à une autre classe de combinaisons :



nique $-HAz-$ peut être remplacé par un radical gras ou aromatique. Les safranines résulteraient de la substitution, par un deuxième groupe AzH^2 ou AzR^2 , de l'hydrogène situé *en para* de l'azote azinique non substitué.

En remplaçant le groupe quinoïde $-AzH$ par $=O$ on a les indulones. Indulones et safraninones sont identiques.

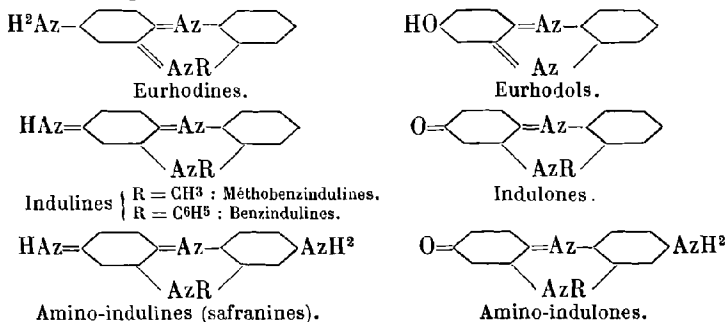
De telle sorte que dans les couleurs aziniques, comme dans celles du triphénylméthane, le remplacement par AzH^2 de l'hydrogène situé *en para*, joue un rôle capital. Le parallélisme est encore plus frappant en employant les formules quinoïdes :

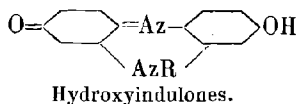
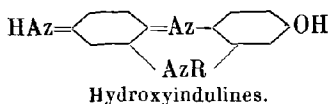


Dans les deux séries de couleurs l'introduction d'un groupe salifiable dans une place autre que celle *en para* a bien moins d'influence sur les propriétés colorantes des corps formés, que si cette substitution a lieu *en para*.

La théorie de Jaubert est très séduisante, et nous l'adopterons, car, chose importante, elle explique bien tous les faits connus sur les indulines benzéniques. Il est permis de supposer que les mêmes idées peuvent s'appliquer aux indulines à noyau naphthalénique.

On peut ainsi dresser le tableau suivant des principaux types des couleurs aziniques.





Ce terme se transposera probablement en son isomère, l'amino-indulone.)

Il résulte de ces formules, que les réserves faites pages 681 et 749 se trouvent justifiées et que nous avons, sur les affirmations de Fischer & Hepp, classé comme indulines de véritables safranines.

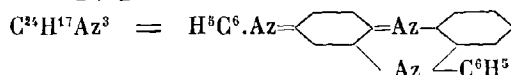
Nous allons indiquer les corps décrits dans les mémoires analysés ci-dessus en leur donnant leurs formules nouvelles.

I. — INDULINES.

Les indulines à noyau gras décrites pages 751, 752 et 753 sont des *méthonaphthobenzindulines* et des *méthonaphtotolu-indulines*.

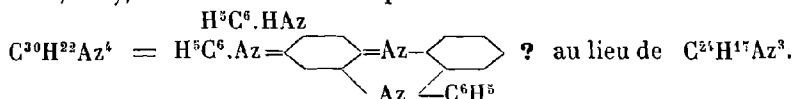
BENZINDULINES. — BENZINDULINE B_1 4 AMINÉE (p. 753). — Elle fondrait à 203-204° C. et non aux températures que nous avons indiquées p. 754 (A. 286, 187).

BENZINDULINE B_1 4 IMINOPHÉNYLÉE :

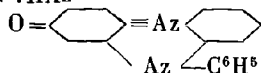


Elle se forme, en même temps que l'induline précédente, dans l'action de l'aniline sur l'aposafranine (Fischer & Hepp, A. 286, 187).

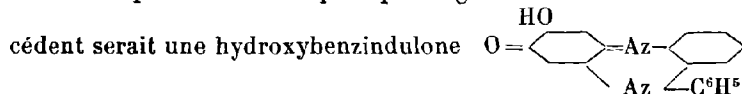
BENZINDULINE B_1 4 IMINOPHÉNYLÉE, 5 AMINOPHÉNYLÉE (*Phénylinduline*) (p. 757). — D'après un récent mémoire (Fischer & Hepp, B. 28, 2283), cette induline aurait pour formule :



Le corps qui prend naissance par l'action de HCl, à 160-170° C., sur la phénylinduline et que les auteurs considéraient comme une base ammonium (p. 745) serait simplement une aminoxybenzindulone $\text{H}^5\text{C}^6.\text{HAz}$



et le corps $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2$, qui prend naissance par une action plus prolongée de HCl sur le dérivé précédent serait une hydroxybenzindulone

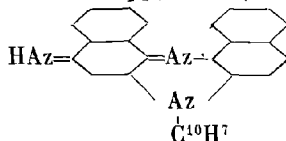


BENZINDULINE B_1 , **4** IMINOPHÉNYLE, **5** AMINOPHÉNYL, B_2 , **4** AMINÉE (*aminophénylinduline*) (p. 758). — Fischer & Hepp (*loc. cit.*) la préparent en chauffant, à 140° C. : alcool 50 gr., aniline 10 gr., chlorhydrate de *p.* phénylène-diamine 2 gr., et azophénine 4 gr.; celle-ci agit comme oxydant. La formule de l'aminophénylinduline ne serait pas en C^{24} , mais bien en $C^{30}H^{23}Az^5$ (B. 28, 2283). Le corps résultant de l'action de HCl sur cette induline ne serait pas une base ammonium mais une hydroxybenzindulone.

PHÉNYLROSINDULINE (p. 766). — **Dérivés nitrés.** — Avec SO^4H^2 et AzO^3K on a un dérivé mononitré $C^{28}H^{18}Az^3(AzO^2)$ qui fond à 270° C.; ses sels sont dissociables. L'ac. nitrique fumant fournit une trinitrophénylrosinduline cristallisant, dans le nitrobenzène, en lamelles ou aiguilles rouges. Ces corps se dédoublent, par HCl, à 200° C., en rosindone et nitranelines, ce qui démontre que la nitration se fait dans un seul noyau benzénique (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

NAPHTINDULINE

N_1 , **4** IMINO, N_3 , NAPHTYLE :



On sait que Hofmann avait trouvé, pour le rouge de Magdala, la formule $C^{30}H^{19}Az^3$, et Julius $C^{30}H^{20}Az^4$ (p. 773). D'après Fischer & Hepp (*loc. cit.*), le produit commercial serait un mélange de ces deux bases; on arrive à les séparer par le benzène chaud et KOH alcoolique. La base $C^{30}H^{19}Az^3$ se dissout dans SO^4H^2 en bleu passant au violet rouge par dilution. Ses sels teignent en violet rouge. Par HCl, à 220° C., elle fournit la naphtylnaphtindulone.

II. — AMINO-INDULINES OU SAFRANINES.

MÉTHOBENZOSAFRANINES. — Jaubert a préparé des corps de ce genre en oxydant la *p.*-phénylènediamine et la méthyl-*m.*-phénylènediamine.

Le **violet neutre solide** [C.] (p. 751) doit être classé comme une *éthobenzosafranine*.

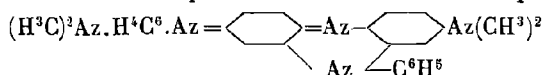
MÉTHOBENZOTOLUSAFRANINES. — On les obtient en oxydant la *p.*-phénylène diamine et la méthyl-*m.*-crésylène diamine (Jaubert).

BENZOSAFRANINES. — Les *mauvéines* et les *indazines* sont également des safranines. L'absence d'oxygène dans leurs bases, invoquée par Fischer & Hepp pour les classer dans les indulines, doit

au contraire, d'après Jaubert, les faire considérer comme des safranines dont d'ailleurs elles ont toutes les propriétés.

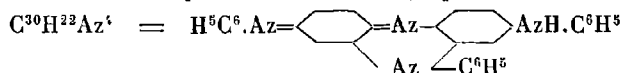
Donc la **phénomauvéine** (p. 756), l'**indazine M** [C.] (p. 757), la **mauvéine** ou **rosolane** [P.] (p. 759), les **bleus de métaphénylénédiamine R** et **B** [C.] (p. 761) sont des safranines.

BENZOSAFRANINE B₁ 4 IMINOPHÉNYLE, B₂ 4 AMINODIMÉTHYLÉE. — **Indazine M** (p. 757). — En faisant réagir en solution alcoolique, à 80° C., 3 mol. de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur 2 mol. de diphenyl-*m.*-phénylène-diamine, il se forme deux couleurs : l'une C²⁸H²⁷Az⁵ et l'autre C²⁶H²³Az⁴ est l'indazine. On les sépare par le benzène. La première cristallise avec C⁶H⁶ et fond à 218-220° C. ; la seconde cristallise aussi avec C⁶H⁶ et fond à 178° C. et à 210-212° C. avec départ du benzène. Celle-ci a pour formule :



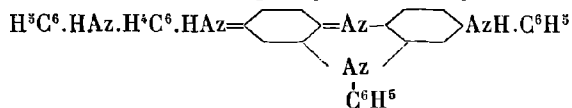
En opérant avec la nitroso-méthyl, éthyl ou diéthylaniline, on obtient également deux couleurs.

BENZOSAFRANINE B₁ 4 AMINOPHÉNYLE, B₂ 4 AMINOPHÉNYLÉE :



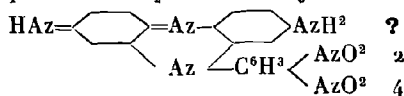
Dans l'action de la nitrosodiphénylamine sur la diphenyl-*m.*-phénylène-diamine, on obtient deux couleurs : C³⁰H²⁷Az⁴ et C³⁶H²⁷Az⁵. La première est la phényl-mauvéine. Comme elle fond à 256-257° C., elle doit être identique au corps résultant de l'aniline sur la phényl-induline (p. 760), dont la formule serait alors changée. Elle se dissout dans SO⁴H² en vert d'herbe qui vire au bleu par dilution.

La couleur C³⁶H²⁷Az⁵ est une phénylaminophénylmauvéine :



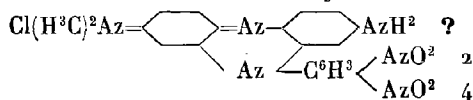
se déposant par addition de ligroïne à sa solution benzénique, en petits cristaux bronzés fondant à 202° C., en se décomposant. Leur solution sulfurique est bleue (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

BENZOSAFRANINE : B₁ 4 IMINÉ, B₂ 4 AMINO, B₃ 2.4 DINITRÉ (dinitrophénosafranine) :



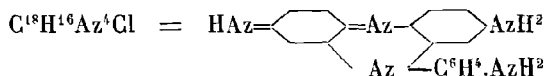
La dinitro-*m.*-aminodiphénylamine se prépare par l'action du 1 chloro 2.4 dinitrobenzène sur la *m.*-phénylène-diamine. En oxydant, à froid, par $\text{Cr}^2\text{K}^2\text{O}^7$ un mélange de dinitro-*m.*-aminodiphénylamine et de *p.*-phénylène-diamine, on a une indamine, poudre bleue cristalline à reflet cuivré. Cette indamine, presque insoluble dans l'eau, bouillie 2 h., avec 20 p. d'alcool, se transforme en safranine dinitrée. Le chlorhydrate de cette safranine se dissout en rouge carmin dans l'eau et l'alcool, en bleu dans HCl, en vert dans SO^4H^2 . Sur coton au tannin la nuance est plus bleue que celle de la safranine T (Jaubert, *B.* 28, 270; D. R. P. 54157).

BENZOSAFRANINE : B_1 4 CHLORO-DIMÉTHYLIMINO, B_2 4 AMINO, B_3 2 4 DINITRO (*diméthyl-di-nitrophénosafranine*) :



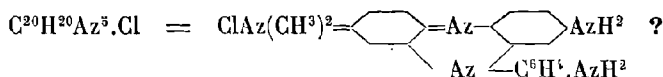
Elle se prépare, comme la précédente, en partant de la dinitro-*m.*-diméthylaminodiphénylamine (p. f. 136-137° C.) (D. R. P. 54157 et *B.* 28, 270).

BENZOSAFRANINE : B_1 4 IMINO, B_2 4 AMINO, B_3 4 AMINÉE :



Oxydation de l'indamine $\text{HAz}=\text{C}_6\text{H}_3=\text{Az}-\text{C}_6\text{H}_3\text{AzH}^2$ et de l'acétyl-*p.*-phénylène-diamine. L'*acétylaminosafranine* obtenue est saponifiée; l'aminosafranine qui en résulte fournit, en teinture, les mêmes nuances que les safranines ordinaires et donne les mêmes colorations avec SO^4H^2 (Ris, 219).

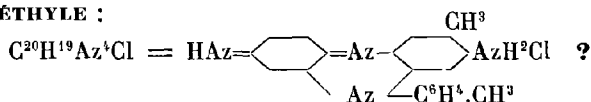
BENZOSAFRANINE : B_1 4 CHLORO-DIMÉTHYLIMINO, B_2 4 AMINO, B_3 4 AMINO :



On part du dérivé diméthylé de l'indamine précédente. Après saponification on a la diméthylaminosafranine qui fournit un tétrazoïque bleu indigo s'unissant au β -naphтол pour donner une couleur noir bleu peu soluble dans l'eau acide (219).

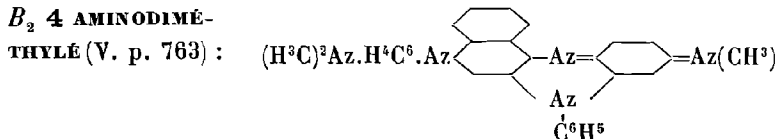
BENZOTOLUBENZOSAFRANINES. — Les deux tolu-indulines de la page 1562 sont des safranines.

BENZOTOLUSAFRANINE : B_1 4 IMINO, B_2 5 MÉTHYLE 4 AMINO, B_3 4 MÉTHYLE :



Cet isomère de la safranine T s'obtient en condensant la *m.*-amino-*p.*-crésylamine avec la quinone dichlorimine, en solution acétique. C'est une poudre cristalline d'un vert cantharide formé par un sel soluble dans l'eau en rouge avec une fluorescence jaune. Elle fournit un *mono-diazoïque* qui, avec le β -naphtol, engendre une couleur bleue. Sur coton mordancé, elle donne une nuance rouge semblable à celle de la safranine T (*B.* 28, 270).

NAPHTOBENZOSAFRANINE N_1 4 IMINOPHÉNYL *p.*-AMINODIMÉTHYLE, B_2 4 AMINODIMÉ-



Cette couleur, qui se forme par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la phényl- β -naphtylamine, serait voisine du *bleu neutre* ou un de ses dérivés; elle doit se classer parmi les safranines. Elle se dissout en bleu dans l'alcool; les acides font virer la couleur au violet (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

BENZONAPHTOBENZOSAFRANINES. — *L'aminophénylrosinduline* (p. 770) est une safranine.

NAPHTOSAFRANINE N_1 4 IMINÉ, N_2 4 AMINÉ. — **Rouge de naphyle** (p. 772). — Dans sa préparation il se forme de la rosinduline $C^{22}H^{15}Az^3$, que l'on sépare par addition de HCl à la solution alcoolique; le rouge se précipite en aiguilles jaune d'or peu solubles dans l'eau en rouge violet, avec fluorescence. La solution sulfurique est jaune vert passant au violet rouge par dilution (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

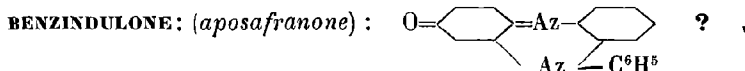
BENZONAPHTOSAFRANINES. — Le **rouge** et le **violet de naphyle** (p. 773) sont des safranines, ainsi que leurs dérivés phénylés.

NAPHTOSAFRANINES. — Le **rouge de Magdala** [*D. H.*] est bien une safranine comme on le supposait.

III. — INDULONES.

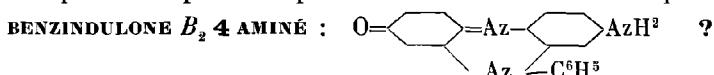
§ 1^{er}. — Indulones aminées.

Les safraninones de Jaubert obtenues en oxydant une *p.*-diamine avec la *m.*-hydroxydiphénylamine, ou en faisant réagir, sur ce dernier corps, une *p.*-nitrosamine sont identiques aux indulones.



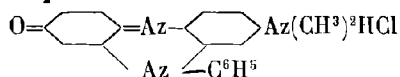
On l'obtient en chauffant l'aposafranine (p. 709) avec SO^4H^2 à 75^o/₀, ou, à 180° C., en solution aqueuse (F&H) ou encore en enlevant le groupe AzH^2 de l'aminosafranine. Ce corps cristallise en petites aiguilles peu solubles dans l'eau en rouge fuchsine, facilement solubles dans l'alcool, sans fluorescence. Sa solution sulfurique est rouge brun avec des reflets verts (Jaubert, *B.* 28, 270).

La benzindone de Fischer et Hepp (p. 779) doit avoir un poids moléculaire plus élevé que celui que ces auteurs ont d'abord indiqué.



On l'obtient, avec de mauvais rendements, en oxydant mol. égales de *p.*-phénylène-diamine et de *m.*-hydroxydiphénylamine. Elle se produit aussi, en petite quantité, en chauffant, 8 h., à 180° C., le safranol avec AzH^3 (*B.* 28, 270).

BENZINDULONE B_2 4 DIMETHYLAMINÉ *diméthylaminosafranone* :



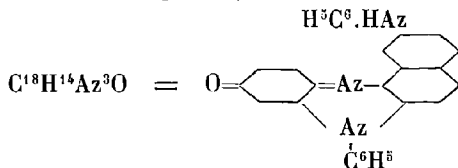
On chauffe, au bain-marie, le chlorhydrate de nitrosodiméthyl-aniline avec la *m.*-hydroxydiphénylamine, en présence d'acétate de sodium et d'ac. acétique ou d'alcool. En opérant en présence d'ac. minéraux on a un noir (D. R. P. 50612).

La couleur rouge cramoisi a toutes les propriétés des safranines, elle se dissout dans l'alcool en rouge orangé avec une fluorescence jaune.

BENZINDULONE B_2 4 AMINOPHÉNYLÉ. — **Mauvindon** (p. 779). — Fischer & Hepp (*loc. cit.*) l'obtiennent en dissolvant 6 gr. de nitroso-phénol, 7 gr. diphényl-*m.*-phénylène-diamine dans 150 gr. d'alcool, additionné de 4 gr. de HCl. Après 40 h., il se sépare un précipité cristallin qui augmente par une courte ébullition. Le mauvindon

se dédouble incomplètement, par les alcalis, en aniline et oxybenzindulone symétrique. Il se dissout en bleu violet dans SO^4H^2 .

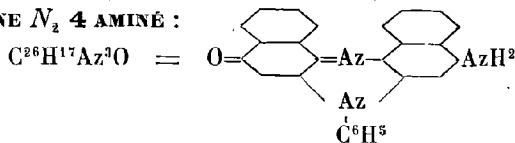
BENZONAPHTINDULONES (p. 779) : **BENZINDULONE** N_2 **7 AMINO-PHÉNYLÉ** :



On ajoute, à froid, 8 c. c. HCl à un mélange de 5 gr. *p.*-nitrosophénol et de 8 gr. de diphényl **2.7** naphtylène-diamine; dans 150 gr. d'alcool; après quelques heures, on porte à l'ébullition, dissout le précipité dans l'alcool chaud, additionne de KOH, étend d'eau et fait bouillir. Le précipité cristallin qui prend naissance est soluble dans l'alcool en violet passant au vert par HCl. A 200° C., HCl le scinde en aniline et **7** hydroxy-isorosindulone (p. 782). (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

1.2 NAPHTOBENZINDULONES (*rosindone*) (p. 780). — **Dérivé nitré.** — Il se forme par nitration de la rosindone; par réduction on a une aminorosindone qui cristallise dans l'éther et donne des sels bleus et des sels orangés (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

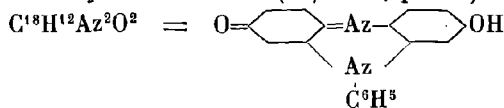
NAPHTINDULONE N_2 **4 AMINÉ** :



Action ménagée, à 200° C., de HCl sur le rouge de naphtyle. Le chlorhydrate est en aiguilles bronzées et la base libre en tables vertes, solubles dans l'alcool et le benzène avec une fluorescence rouge (Fischer & Hepp, *loc. cit.*).

§ 2. — Indulones hydroxylées.

BENZINDULONE B_2 **4 HYDROXYLÉ** (*Safranole*, p. 715) :

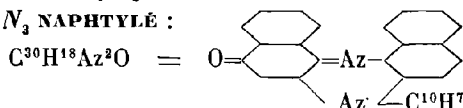


Jaubert (*B.* 23, 270) l'a obtenu en chauffant au bain-marie, en solution aqueuse, la *m.*-hydroxydiphénylamine et le sel de sodium du *p.*-nitrosophénol, en présence de NaOH (rendement 82 %), ou en

oxydant, par $\text{Cr}^2\text{K}^7\text{O}^2$, en solution acétique, un mélange de *m.*-hydroxy-diphénylamine et de *p.*-aminophénol (rendement 70 %).

Fischer & Hepp (*loc. cit.*) en chauffant, à 180° C., avec de la baryte alcoolique, la phénylmauveïne ont eu un corps identique au safranole de Nietzki & Otto, mais, contrairement à ce que ceux-ci avaient admis, Fischer & Hepp montrent que dans ce dérivé il n'y a qu'un seul OH, car l'éther monométhylé (p. f. 240° C.) est insoluble dans les alcalis. L'éther éthylique fond à 265° C.

NAPHTINDULONE N_3 NAPHTYLÉ :



Action de HCl, à 210° C., sur la naphthinduline N_1 4 iminée. Petits cristaux prismatiques solubles dans SO^3H^2 en bleu vert devenant jaune puis rose par dilution. Sa solution alcoolique possède une fluorescence rouge feu.

INDULINES DE CONSTITUTION INCONNUE.

Il est probable que les **bleu diazine**, **vert diazine** et **noir diazine** de Kalle sont des indulines. Ces couleurs, non brevetées, s'emploient pour la teinture du coton non mordancé ou préparé au tannin.

SUPPLÉMENT AUX BREVETS SUR LES INDULINES.

D. R. P.

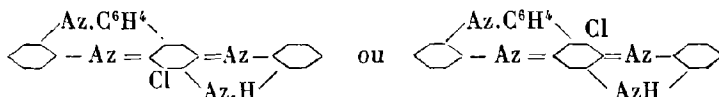
75806. — 28 mars 1893. DAHL & Co.
Procédé de préparation d'une couleur bleue au moyen du tétraphényl-tétramino-dinaphtyléméthane. — *M. S.* 1894, 165.
77116. — 23 avril 1892. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs aziniques basiques solubles à l'eau. — *M. S.* 1895, 8.
77227. — 23 sept. 1892. DAHL & Co.
Procédé de préparation de couleurs bleues ou violettes pour laine. — *M. S.* 1895, 66.
78222. — 1^{er} mars 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'indulines alcoylées à l'azote. — *M. S.* 1895, 66.
78497. — 15 avril 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Préparation, au moyen des α_1 - β_2 -naphtylène-diamines phénylées, de couleurs basiques et d'ac. sulfoniques dérivées. — *M. S.* 1895, 144.
78601. — 11 juin 1893. CHEMISCHE FABRIK « BETTENHAUSEN »
MARQUART & SCHULZ.
Préparation de couleurs du groupe des fluorindines.
78852. — 22 juin 1893. CHEMISCHE FABRIK « BETTENHAUSEN »
MARQUART & SCHULZ.
Préparation de couleurs du groupe des fluorindines. — Add. à D. R. P. 78601.
79189. — 21 mai 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & Co.
Procédé de préparation de couleurs basiques et des ac. sulfoniques dérivés, au moyen des α_1 - β_2 -naphtylène-diamines phénylées. — *M. S.* 1895, 102. — Add. à D. R. P. 78497.

79410. — 16 mars 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Couleurs du groupe des indulines. — *M. S.* 1895, 142.
79539. — 9 juil. 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une induline alcoylée à l'azote azinique (α - β -diméthyl-
eurhodine). — *M. S.* 1895, 143. — 7^e add. à D. R. P. 66361, et 1^{re} add. à
D. R. P. 78222.
79540. — 12 mars 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Préparation d'une induline alcoylée à l'azote azinique (β -méthyleurho-
dine). — *M. S.* 1895, 143. — 8^e add. à D. R. P. 66361 et 1^{re} add. à 79539.
79564. — 9 août 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Matières colorantes du groupe des rosindulines. — *M. S.* 1895, 166.
79570. — 8 août 1893. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation d'une phénanthrophénazine substituée à l'azote
azinique. — *M. S.* 1895, 166.
79815. — 29 janv. 1893. DAHL & C^o.
Couleurs bleues et bleu violet pour laine. — *M. S.* 1895, 144.
79953. — 21 oct. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Couleurs du groupe des rosindulines. — *M. S.* 1895, 167. — Add. à
D. R. P. 79564.
79954. — 13 déc. 1892. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation de couleurs du groupe des rosindulines. —
M. S. 1895, 167. — Add. à D. R. P. 79564 et 79953.
79960. — 30 janv. 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation d'indulines alcoylées à l'azote azinique. —
M. S. 1895, 167. — Add. à D. R. P. 66361 et 79540.
- 79972 (B. 14464). — 7 juin 1894. BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.
Procédé de préparation d'indulines alcoylées à l'azote azinique et ac.
sulfoniques dérivés. — *M. S.* 1895, 162. — 10^e add. à D. R. P. 66361 et
1^{re} add. à D. R. P. 79960.
79983. — 21 juil. 1894. GLEUCK & C^o.
Procédé de préparation de couleurs analogues aux indulines au moyen
du *m.*-dinitrobenzène ou du *m.*-dinitrotoluène. — *M. S.* 1895, 163.
80778. — 8 juin 1893. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs aziniques avec les dérivés phénylés de l' α -
 β -naphtylènediamine.
82240. — 1^{er} juin 1894. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Préparation de couleurs aziniques.
83101. — 24 oct. 1894. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION.
Préparation d'une couleur du groupe des indulines.
- P. A. B.
11504. — 6 nov. 1880. PROCK & C^o.
Matières colorantes bleu gris préparées avec la nitrosodiméthyl-
aniline et l'orthotoluidine ou l' α -naphtylamine. — *M. S.* 1891, 552.
- P. A. F.
4851. — 2 juil. 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de matières colorantes dérivées de l'ac. nitroso-
monobenzylanilinesulfonique. — *M. S.* 1891, 551. — Add. à P. A. F. 4780.
4780. — 27 mai 1890. FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER & C^o.
Procédé de préparation de matières colorantes à l'aide des dérivés
nitrosés des ac. méthylbenzyle, éthylbenzyle ou dibenzylanilinesulf-
oniques. — *M. S.* 1871, 437.

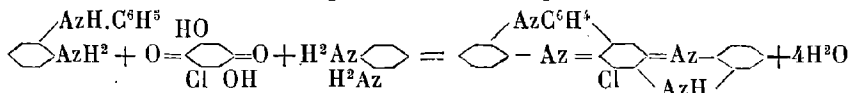
APPENDICE AUX INDULINES

FLUORINDINES (p. 812). — Nietzki n'admet pas les formules que Fischer & Hepp ont attribué à ces corps (*B.* 28, 293, 1357) mais Kehrman & Führer (*B.* 28, 3543) ont apporté de nouvelles expériences en faveur de la formule de Fischer & Hepp et ils ont décrit quelques nouveaux corps.

CHLOROPHÉNYLFLUORINDINE :

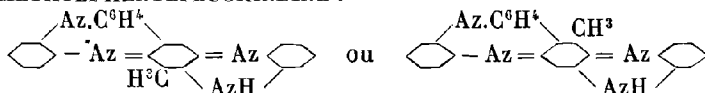


On chauffe dans un ballon, à 250° C., le mélange du produit de condensation de la chlorodihydroxyquinone et de la phényl-*o*-phénylènediamine, avec 3 mol. de chlorhydrate d'*o*-phénylènediamine additionné de 10 fois son poids d'ac. benzoïque :



Le produit bleu foncé de la réaction est dissous dans l'alcool nécessaire, on ajoute quelques gouttes HCl et laisse en repos 24 h. On obtient ainsi un chlorhydrate cristallisé en beaux feuillets solubles dans l'alcool en bleu foncé, rouge par réflexion, avec une forte fluorescence violet rouge. La base fond à 120-130° C. et correspond à C²⁴H¹⁵Az⁴Cl.

MÉTHYLPHÉNYLFLUORINDINE :



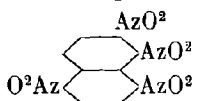
On remplace dans la préparation précédente, la chlorodihydroxyquinone par la dihydroxycrésylquinone. Le chlorhydrate de la couleur se forme avec un rendement presque théorique ; il correspond à la formule C²⁵H¹⁹Az⁴Cl et se dissout dans l'alcool en bleu foncé non fluorescent. La base fond à 120° C.

CHAPITRE XIII

COULEURS DÉRIVÉES DU NAPHTALÈNE

Naphtazarine. — Nous signalerons deux nouveaux mémoires qui confirment la formule proposée pour ce corps par Schunke et

Merchlewski (*B.* 27, 3462). L'un de Zincke & Schmidt (*A.* 287, 27) décrit les dérivés acétylés de la naphthazarine, ses produits de réduction et ses dérivés chlorés, ainsi que les quinones qui en dérivent. L'autre de Liebermann (*B.* 28, 1455) fait connaître que le poids moléculaire de la naphthazarine, déterminé par la méthode Raoult, est conforme à la formule $C^{10}H^8O^4$. Il rappelle en outre que Will (*B.* 28, 2234)

a transformé le tétranitronaphtalène :  en naphthazarine, ce qui constitue une nouvelle preuve en faveur de la formule admise.

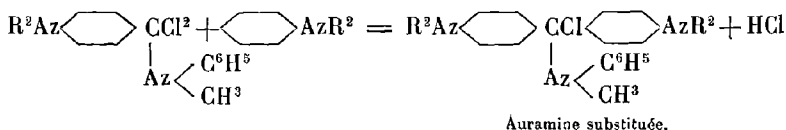
Préparation. — La naphthazarine a été obtenue comme nous l'avons indiqué page 838 en traitant une solution de 1.5 dinitro naphthalène dans SO^2H^2 , par du sesquioxyde de soufre. Gassmann remplace ce dernier par de la terre d'infusoire et opère avec SO^2H^2 à 25 % SO^3 avec addition de 4 % de son poids en terre d'infusoire. La réaction commence à froid et se termine au bain-marie (*B. M.* 1895, *proc. verb.*).

CHAPITRE XV

COULEURS DÉRIVÉES DU DIPHÉNYLMÉTHANE

§ 2. — COULEURS DÉRIVÉES DIRECTEMENT DU DIPHÉNYLMÉTHANE.

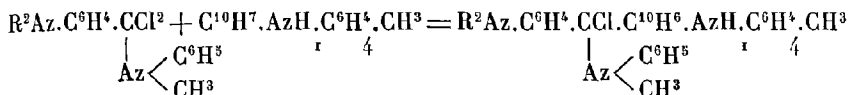
AURAMINES (p. 866). — Les dialcoylbenzamides substitués, traités par $PhOCl^3$ se transforment en dérivés chlorés qui réagissent sur les amines aromatiques secondaires ou tertiaires, en donnant lieu à des réactions différentes. Avec les amines tertiaires, il se forme des auramines substituées



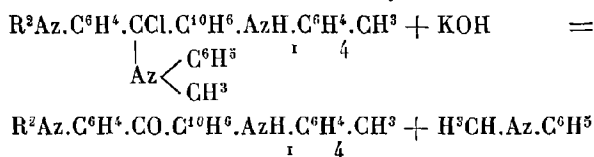
Ces auramines, traitées par les alcalis, donnent facilement la cétone correspondante.

Si l'on opère avec les amines aromatiques secondaires, il se forme bien des corps jaunes, mais ceux-ci régénèrent, sous l'influence des alcalis, le produit dont on est parti, et ne donnent pas de cétones.

Toutefois, si l'on emploie des amines secondaires renfermant un noyau *naphthalénique*, on observe une soudure sur ce noyau, et l'on obtient des auramines substituées mixtes :



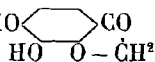
lesquelles, sous l'influence des alcalis, régénèrent de la méthylaniline avec formation d'une cétone mixte :



(Noelting, D. R. P. 79390).

§ 3. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA DIPHÉNYLMÉTHANONE (p. 875).

Nencki (B. 27, 2737) a fait voir que dans les corps de ce genre le groupe CO se met en para d'un OH et en ortho d'un autre, comme on le supposait. La gallacétophénone, son dérivé chloré et la gallobenzophénone (*jaune d'alizarine A*), dissous dans 10000 fois leur poids de SO⁴H², à 66° B, donnent une coloration violette lorsqu'on ajoute des traces de AzO³H. Le pyrogallol-carbonique donne la même réaction, qui n'a lieu ni avec le tannin ni avec l'ac. gallique. La chlorogallacétophénone bouillie avec CO²Na² fournit l'anhydro-glycogallol :



L'échantillon n° 127 (p. 896) imprimé avec le *jaune d'alizarine C* a été fait sur mordant de chrome.

SUPPLÉMENT AUX BREVETS DES COULEURS DU DIPHÉNYLMÉTHANE

D. R. P.

79320. — 8 mars 1894.

BADISCHE ANILIN & SODAFABRIK.

Add. à D. R. P. 76931. — M. S. 1895, 104.

79390. — 27 sept. 1894.

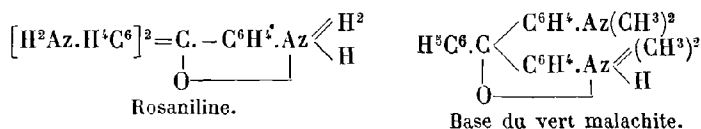
E. NOELTING.

Préparation d'auramines et de cétones.

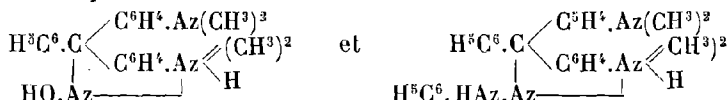
CHAPITRE XVI

COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNÝLMÉTHANE

Au point de vue théorique nous signalerons un mémoire de Weil (*B.* 28, 205) sur la constitution de ces couleurs. Cet auteur envisage les rosanilines comme des oxydes particuliers ayant un azote différent des deux autres :



Cet O ne réagirait plus comme un oxygène hydroxylique, mais comme l'oxygène de l'oxyde d'éthylène. En effet, la base du vert s'unit à l'hydroxylamine et avec la phénylhydrazine pour donner deux corps :



Prud'homme a publié un travail sur la constitution du bleu carmin breveté qui n'a pas été sans soulever de justes objections de la part de Rosenstiehl (*C. R.* 1895; *Bl.* 1895, 48, 905, et *B. M.* 1895, *proc.-verb.*).

Comme couleurs nouvelles à ajouter à celles déjà mentionnées dans le chapitre, nous citerons :

Les **bleus cétone liquides B et G**, le **bleu cétone 4 B N** [*M.*], dont les nuances bleu pur sont intermédiaires entre celles de la *cyanine B* et du *bleu carmin breveté B*, et le **bleu vert V** [*M.*], appartiennent à la série du bleu carmin breveté (bleu patenté). On a également proposé deux nouvelles marques de ce dernier; ce sont les **bleus carmin A et AJ1** [*M.*], qui sont moins solubles et par conséquent montent mieux en teinture.

A cette classe appartient aussi le **bleu turc** [*By.*].

A la série des violets résistant aux alcalis, est venu s'ajouter le **violet Guinée 4 B**. [*A.*]. Le **violet Victoria** [*M.*] est peut-être aussi une couleur appartenant à cette série.

Le **violet alcalin R** [*By.*] est probablement voisin du *violet alcalin* [*B.*].

TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS

CITÉS DANS CET OUVRAGE

A. — BREVETS FRANÇAIS.

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
38939	p. 1283	64355	p. 1285	84704	p. 1286	212063	p. 541
40437	1283	64418	1285	84872	1286	215835	1286
40635	1283	65070	1285	85834	1433	216086	541
44458	1284	67592	840	88198	1433	216407	1300
42621	1284	69848	850	88621	1433	224057	639
43809	1284	70876	1285	88713	1286	224739	840
44930	1284	71106	1285	102979	1433	224740	1434
44958	1284	71114	1285	103972	1286	225341	1300
45826	1284	71625	1285	104146	1434	225808	541
47004	1284	71970	1285	113695	1300	226635	1459
48033	1284	72561	1285	203439	565	228023	901
49692	840	72880	1285	204395	677	229625	639
51962	1284	73900	1285	204773	1300	231118	1501
52223	1284	73925	1285	205244	565	231633	1459
54078	1284	74183	1285	205459	1298	235676	1299
54191	1284	74243	1285	206564	1442	236405	1501
54738	1284	75168	1285	208394	565	239100	1459
54827	1284	76834	1433	209519	565	239714	1501
54910	1284	77000	1433	209694	565	240788	1286
54911	1284	77404	1285	210948	541	244585	1502
56109	849	78270	1286	211821	677	245593	1300
59309	1284	83557	1433				

B. — BREVETS ALLEMANDS.

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
426	p. 493	6034	p. 493	11412	p. 1287	14944	p. 1287
1886	675	6526	1434	11811	1287	14945	1287
2096	1286	6714	1286	11857	1486	14950	494
2618	1300	6715	493	11858	1486	14954	19
2869	1459	7094	493	12096	1287	14997	1486
2983	1286	7217	493	12451	493	15117	19
3216	1286	7991	1286	12601	1486	15120	1287
3224	493	8251	1287	12932	675	15250	494
3229	493	8764	1287	12933	1434	15272	696
3565	1434	9328	1287	12938	1434	15516	1486
4186	493	9384	493	13281	675	15616	1434
4322	1286	9569	1287	14014	675	15649	494
4570	1434	10410	1287	14581	675	15743	1287
4988	1286	10785	19	14612	493	15881	1288
5411	493			14621	1287	15889	19
						15915	592

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
16105	p. 1288	23008	p. 1442	29060	p. 901	35019	p. 498
16482	494	23188	850	29064	20	35341	498
16483	494	23278	675	29067	496	35615	498
16707	1288	23291	675	29084	496	35788	498
16710	1288	23432	675	29142	1288	35790	498
16750	1288	23775	1289	29939	496	36289	1434
16766	1288	23784	1289	29943	1289	36491	498
		23785	1486	29957	496	36757	498
17082	1288	23962	1502	29960	1289	36818	1290
17340	827	23967	850	29962	1290	36899	827
17627	1434	24125	675	29964	1290	36900	1290
17656	1486	24151	495	29991	496	37021	498
17695	1442	24229	724	30077	497	37064	827
18027	494	25136	1486	30080	497	37067	1290
18360	827	25144	850	30172	497	37730	898
18579	675	25146	495	30329	1487	37931	1291
18628	592	25150	675	30357	1290	37932	498
18753	675	25240	675	30598	497	38052	498
18862	494	25373	1289	30640	496	38281	499
18903	592	25469	1459	30648	1300	38310	499
18959	1288	25827	1289	30889	497	38417	1434
		25898	675			38424	499
19224	827	26012	495	31240	497	38425	499
19231	592	26016	1289	31321	1290	38433	901
19266	1486	26186	19	31509	1290	38454	1434
19304	1288	26197	1442	31658	497	38573	676
19306	850	26231	495	31842	1487	38664	499
19384	1288	26308	495	31852	676	38735	499
19580	636	26432	1434	31936	901	38742	499
19715	1288	26642	495	32008	1290	38784	1487
19721	1288	26653	496	32238	1487	38789	898
19766	850	26938	496	32271	497	38795	499
19768	1486	27032	898	32276	497	38802	499
19841	675	27271	20	32291	497	38926	1435
19847	1289	27275	1289	32356	1502	38973	499
20000	494	27277	675	32502	497	38979	677
20255	1486	27346	496	32564	1300	39029	499
20397	494	27378	496	32829	1290	39074	898
20402	494	27609	496	32830	1300	39096	499
20760	494	27785	850	32958	497	39184	499
20850	592	27789	898	32964	497	39381	499
		27948	850	33064	1487	39662	499
21178	494	27954	496	33088	498	39756	499
21592	1486	27979	1486	33538	676	39757	676
21682	850	28065	1459	33635	498	39763	827
21683	1486	28318	1289	33857	498	39925	500
21903	494	28323	850	33916	498	39944	572
		28529	676	34294	572	39954	500
22010	495	28753	496	34299	498	39958	500
22038	495	28820	496	34463	1290	40247	500
22139	495	28884	1289	34472	678	40340	1291
22265	495	28901	1459	34515	827	40369	572
22545	19	28938	898	34607	1290	40375	898
22547	495	28955	496				1502
22707	495						
22714	495						

TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS.

1357

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
40388		43196		45803		48053	
40420	p. 1435	43197	p. 503	45806	p. 828	48074	p. 507
40424	850	43204	503	45827	899	48151	507
40571	500	43230	503	45839	505	48356	1301
40575	500	43333	503	45887	676	48357	507
40740	500	43486	503	45888	1502	48367	1301
40745	572	43493	503	45889	1502	48465	563
40746	572	43524	503	45940	505	48491	1460
40748	500	43644	503	45994	505	48523	1291
40868	827	43713	503	46134	505	48528	26
40886	500	43714	1298	46203	505	48543	508
40889	1487	43720	1298	46252	26	48709	508
40890	500	43740	503	46307	506	48722	1487
40893	500	44002	1300	46321	573	48731	1301
40897	1459	44045	503	46328	506	48802	1502
40905	500	44077	898	46354	1301	48924	508
40954	500	44079	503	46375	506	48928	1291
40977	501	44089	503	46384	1291	48980	1298
41095	501	44161	504	46413	506	48996	636
41362	501	44170	504	46438	506	49008	1298
41505	501	44171	504	46479	506	49057	1301
41506	501	44209	504	46501	506	49060	1301
41510	501	44238	899	46623	506	49138	508
41512	592	44248	504	46654	1442	49139	508
41518	840	44249	504	46711	506	49149	902
41751	898	44268	1502	46737	506	49174	508
41761	501	44269	504	46746	573	49363	508
41819	501	44406	828	46756	506	49446	828
41929	1291	44554	504	46804	506	49448	508
41934	501	44650	504	46805	676	49808	508
41957	501	44770	504	46807	1301	49844	636
42006	501	44775	504	46869	1301	49850	1298
42011	501	44779	504	46938	724	49853	724
42021	501	44784	504	46953	506	49857	508
42053	1435	44792	1301	46971	506	49872	508
42112	501	44797	504	47026	506	49950	508
42227	502	44881	504	47066	507	49966	1502
42261	501	44906	504	47067	507	49969	828
42270	501	44954	505	47068	507	49970	1291
42272	501	45221	505	47102	563	49979	508
42273	502	45229	505	47136	507	50077	508
42276	20	45263	1301	47235	507	50140	508
42304	502	45268	636	47274	507	50142	509
42382	502	45272	573	47301	507	50164	1442
42440	502	45294	1298	47345	677	50177	1301
42466	502	45298	1298	47374	676	50238	902
42814	502	45342	505	47375	636	50286	1291
42853	898	45370	828	47426	507	50293	1291
42874	502	45371	505	47451	1301	50341	509
42992	502	45549	505	47549	828	50411	509
43088	828	45776	505	47752	1442	50440	1291
43100	502	45786	636	47762	507	50450	902
43125	502	45787	505	47816	507	50451	902
43142	502	45788	505	47848	828	50463	509
		45789	505	47902	507	50467	828

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
50486	p. 509	53023	p. 511	55119	p. 1487	57907	p. 514
50506	509	53076	511	55126	1460	57910	514
50525	563	53198	828	55138	512	57912	514
50534	828	53203	1460	55184	829	57984	637
50612	636	53282	511	55204	1460	58004	514
50613	509	53300	1301	55216	829	58069	573
50708	1442	53315	636	55222	564	58072	899
50782	1291	53343	511	55227	829	58076	514
50783	509	53357	829	55229	829	58160	514
50819	828	53436	511	55333	564	58165	515
50820	828	53494	511	55404	512	58197	829
50821	828	53499	511	55414	512	58198	899
50835	509	53567	511	55506	512	58204	515
50852	509	53614	901	55532	829	58271	515
50907	509	53649	511	55565	899	58276	1487
50983	509	53666	563	55621	1291	58277	901
50998	636	53799	511	55648	513	58295	515
51172	563	53915	1460	55649	513	58306	515
51321	20	53934	511	55798	513	58345	724
51331	563	53935	563	55848	513	58352	515
51348	1299	53937	899	55878	564	58360	899
51361	509	53938	563	55942	637	58363	829
51363	509	53986	511	55979	513	58415	515
51381	509	54057	1435	55988	1487	58480	1442
51478	1460	54084	512	56018	1300	58483	1291
51497	510	54085	1301	56058	513	58572	515
51504	510	54087	829	56112	829	58573	515
51559	510	54112	512	56273	1487	58574	515
51570	510	54113	1291	56293	1302	58576	830
51576	510	54114	637	56328	513	58601	830
51603	20	54116	512	56456	513	58614	515
51662	510	54154	512	56500	513	58618	515
51710	510	54157	696	56506	1298	58621	515
51715	510	54190	899	56563	513	58641	564
51738	563	54390	1442	56593	513	58648	515
51983	1304	54529	512	56621	513	58657	515
52030	1299	54599	512	56651	513	58689	1292
52045	636	54615	1460	56722	637	58699	516
52139	1301	54621	899	56843	829	58851	1460
52140	510	54617	829	56952	1435	58868	516
52183	510	54624	1442	57014	513	58893	516
52211	1301	54626	1487	57331	513	58955	899
52324	901	54655	512	57388	513	58969	1292
52338	510	54657	829	57394	514	59003	902
52509	563	54658	637	57429	514	59062	676
52596	510	54661	902	57444	514	59063	830
52616	510	54662	512	57453	637	59081	516
52661	510	54679	829	57459	637	59084	637
52724	510	54684	1302	57467	637	59121	1487
52839	510	54777	533	57525	514	59134	637
52858	510	54921	563	57545	514	59137	516
52883	510	54997	1304	57557	564	59161	516
52922	828	55024	512	57559	1291	59179	901
52927	1502	55059	829	57856	514	59180	830
52958	510	55094	512	57857	514	59190	1442

TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS.

1569

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
59216	p. 516	62179	p. 830	64859	p. 519	67063	p. 1436
59217	573	62180	1292	64908	519	67103	1436
59220	1292	62191	830	64946	1293	67104	521
59247	830	62192	830	65979	519	67128	1294
59268	1460	62289	518	64993	830	67198	830
59290	516	62309	1292		65000	637	67232
59223	516	62327	637	65047	1293	67258	1294
59294	516	62339	1292	65049	1460	67259	521
59811	899	62352	518	65055	520	67261	521
59855	516	62368	518	65077	520	67339	831
59868	1292	62504	1435	65080	520	67426	522
59874	1487	62505	1435	65143	520	67429	1294
59921	516	62506	1435	65182	1436	67434	899
60077	1292	62531	1435	65195	1302	67470	1442
60103	516	62539	1293	65230	564	67478	901
60332	516	62634	518	65236	520	67563	522
60373	516	62659	518	65280	1302	67609	901
60426	830	62703	1435	65375	1436	67649	622
60440	516	62932	518	65402	564	67829	522
60494	517	62945	518	65453	1436	67957	831
60500	517	62947	518	65480	520	67991	522
60606	1292	62950	1293	65515	520	68004	901
60748	830	62964	518	65650	1436	68022	522
60777	517	62974	830	65651	520	68047	564
60855	1435	63015	518	65733	1293	68048	564
60921	517	63026	1293	65826	520	68112	1436
60961	1292	63069	519	65834	520	68113	1436
61146	1292	63074	519	65863	520	68114	1436
61174	517	63081	879	65894	830	68123	1436
61202	517	63104	519	65985	1298	68141	676
61204	564	63181	830	65997	520	68291	1295
61326	1292	63218	1487	66021	520	68303	522
61478	1292	63260	1293	66125	1293	68344	522
61662	637	63274	519	66153	1436	68372	1488
61690	1302	63304	519	66238	1302	68381	637
61692	517	63309	1484	66241	1293	68462	522
61707	517	63325	1302	66351	521	68464	1294
61712	1487	63477	519	66361	830	68474	1437
61730	517	63507	519	66371	521	68557	637
61815	1292	63597	519	66511	1293	68558	637
61826	517	63692	1435	66611	1504	68564	522
61843	1292	63693	1435	66688	521	68583	1294
61919	1435	63743	1293	66693	521	68649	1437
61942	517	63844	1302	66712	1298	68708	522
61947	517	63951	564	66737	521	68721	522
61949	517	63952	519	66791	1293	68775	1437
61950	517	63956	519	66811	1436	68865	1294
62003	517	64043	1502	66886	830	68908	901-1298
62018	1435	64065	519	66917	1436	68920	522
62019	1435	64217	1293	67000	521	68953	522
62075	518	64270	1293	67001	899	69013	1437
62132	518	64418	1436	67013	1294	69095	522
62133	518	64434	519	67017	521	69096	831
62134	518	64602	519	67061	1436	69166	523
62151	518	64736	1293	67062	521	69189	724

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
69190	p. 523	71147	p. 638	72808	p. 899	74519	p. 638-1544
69199	1294	71156	1294	72833	527	74562	1438
69250	523	71157	524	72867	527	74593	1536
69357	523	71158	525	72898	1295	74598	1439
69384	1302	71160	525	72990	1295	74629	528
69388	523	71168	525	73048	527	74688	1536
69546	638	71178	525	73076	527	74690	638
69549	523	71182	525	73092	1295	74699	528
69554	1298	71199	525	73093	527	74744	528
69596	1302	71202	525	73115	831	74775	528
69636	1488	71228	525	73123	527	74782	528
69654	1294	71229	525	73126	1295	74879	1536
69708	523	71230	525	73128	527	74918	638-1544
69740	523	71250	638	73147	899	75015	528
69777	1294	71301	525	73170	527	75017	831
69780	523	71306	1437	73178	1295	75018	638
69785	831	71314	525	73221	527	75044	1537
69820	638	71320	901	73251	564	75054	1439
69835	1437	71329	525	73267	527	75055	1537
69842	1437	71362	902	73276	527	75066	528
69863	1294	71368	525	73303	1295	75071	1302
69933	1437	71370	1295	73321	527	75076	1439
69934	1437	71377	525	73334	1298	75084	1537
69963	523	71386	840	73349	527	75099	528
70019	523	71435	1438	73369	527	75127	638
70031	523	71442	1460	73377	1488	75138	902
70065	1298	71487	526	73378	527	75142	1537
70201	523	71490	1302	73381	528	75153	528
70234	1437	71494	526	73451	1302	75234	1544
70285	523	71495	526	73502	528	75243	1544
70296	523	71665	831	73551	528	75258	1537
70345	524	71836	526	73556	676	75260	1537
70349	524	71964	1438	73573	1302	75261	900
70515	1437	71969	526	73605	1438	75288	1439
70537	1294	72032	1295	73684	1438	75292	1537
70612	524	72173	1295	73687	1488	75293	1537
70659	524	72204	1348	73691	1438	75296	1537
70665	1442	72222	526	73717	1295	75317	1537
70678	524	72226	1438	73741	1536	75319	1537
70780	524	72253	526	73860	1438	75327	1537
70782	1437	72343	831	73880	1302	75334	900
70788	524	72346	526	73901	528	75356	528
70803	1437	72391	526	73942	1438	75357	529
70806	1437	72392	526	73946	900	75373	902
70813	524	72393	526	73951	528	75441	529
70857	524	72394	526	73961	1438	75452	529
70861	1437	72395	526	74014	1295	75469	1537
70862	524	72431	526	74058	1536	75490	1439
70867	524	72446	902	74177	1536	75500	1302
70885	524	72490	899	74196	1536	75551	529
70890	524	72552	1438	74212	1438	75571	1537
70905	1294	72576	1304	74353	1438	75633	1460
70908	901	72584	526	74386	1536	75674	1541
70935	902	72665	527	74391	638	75710	1538
70983	524	72685	1438	74431	1438	75745	1538

TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS.

1571

D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.		D. R. P.	
75753	p. 638	78493	p. 1539	79815	p. 1560	81245	p. 1440
75803	1295	78497	1559	79839	1545	81264	1299
75806	1559	78601	1559	79856	1303	81371	1545
75933	1298	78642	1439	79858	1545	81374	1296
75962	1538	78710	1545	79877	1299	81376	1540
76072	1295	78772	1439	79910	1540	81481	1440
76073	1295	78831	1539	79953	1560	81501	1540
76118	1538	78852	1559	79954	1560	81509	1504
76230	1538	78875	1539	79960	1560	81516	1296
76262	1439	78887	1539	79972	1560	81573	1540
76280	0000	78937	1539	79983	1560	81583	1440
76396	1538			80003	1540	81694	1440
76414	1538	79029	1539	80065	1303	81741	1440
76504	1303	79030	1539	80070	1540	81915	1541
76666	831	79082	1539	80095	1540	81938	1541
76816	1538	79122	1545	80153	1303	81957	1303
76922	840	79165	1539	80234	1540	81958	1299
76923	1546	79166	1539	80282	1296	81959	1504
76931	900	79168	1300	80407	1439	81960	1440
76937	1544	79172	1546	80409	1540	81961	1440
76941	1439	79189	1559	80421	1540	81962	1440
77116	1559	79206	1541	80510	1297	81963	1541
77135	1296	79207	1541	80532	0000	81965	1440
77160	1538	79214	1541	80669	1296	82233	1545
77169	1538	79241	1460	80737	1303	82240	1560
77179	1439	79263	1299	80744	1545	82268	1296
77226	831	79320	900	80758	1504	82270	1296
77227	1559	79390	1563	80777	1303	82346	1440
77228	831	79406	840	80778	1560	82324	1541
77256	1538	79409	1488	80816	1540	82740	1440
77286	1538	79410	1559	80851	1540	82748	1504
77328	1296	79425	1539	80912	1540	82774	1541
77329	901	79471	1539	80950	1296	82820	1541
77425	1538	79532	0000	80973	1540	82911	0000
77452	1545	79539	1559	80982	1296	82921	1545
77551	1538	79540	1560	81042	1303	82922	1545
77625	1538	79563	1539	81048	1299	82966	1541
77703	1539	79564	1560	81056	1303	83011	1541
77720	1439	79570	1560	81058	1303	83015	1541
77721	1439	79583	1460	81109	1540	83043	1541
77802	1545	79585	1299	81110	1545	83046	1546
77804	1539	79644	1539	81152	1540	83055	1440
77818	1439	79673	1303	81214	1440	83056	1448
77885	1545	79680	1439	81230	1440	83068	1440
78222	1559	79703	1299	81241	1540	83085	1441
78377	1299	79768	1439	81242	1545	83089	1541
		79780	1539	81244	1440	83101	1560

C. — DEMANDES DE BREVETS ALLEMANDS.

P. A. A.		P. A. A.		P. A. A.		P. A. A.	
2342*	529	2953	1460	3038	526		
2470	529	2989	529			(D. R. P. 72393)	3123
2904	526			3088	526		3205
(D. R. P. 72391)		3007	526			(D. R. P. 72394)	3208
2905*	831	(D. R. P. 72392)		3094	526		3218

P. A. A.		P. A. C.		P. A. D.		P. A. F.	
3345	529	3030*	531	3362*	565	4146	902
3346	529	3063*	531	3674	532	4153*	534
3530	529	3198	531	4127	532	4154*	534
3574	529	3264*	676	4309	832	4173*	354
3582	529	3293*	724	4336	638	4212*	
3686	529	3311*	531	4340	832	M. S. 1889	1480
		3327*	531	4588	532	4295	534
P. A. B.		3349	531	4787*	532	4314	534
4197*	530	3429	531	4903	532	4327*	535
4199*	530	3455	531	4917	832	4425*	
8432*	574	3477	638	4996	532	M. S. 1890	545
9354*	530	3503	531	5028	639	4509	1296
9514*	530	3555	525	5033	532	4520	1300
9548*	530	(D. R. P. 75015)		5162	524	4543	574
10943	530	3556	531	(D. R. P. 71157)		4559	535
11054	1559	3583	525	5267*	533	4569*	535
		(D. R. P. 71329)		5370	528	4608	526
11140	831	3595	531	(D. R. P. 74782)		(D. R. P. 71836)	
11188	530	3603	677	5372	832	4666*	639
11246	1488	363a	526	5397	528	4711*	639
11504	1560	(D. R. P. 71487)		(D. R. P. 74629)		4712	639
11573	530	3641*	532	5471	533	4723*	535
11672	1296	3654	532	5534	639	4726	1460
11728	1488	3732*	532	5540	639	4780	1559
11878	1303	3812	532	5557	527	4798	535
11898	525	3926	525	(D. R. P. 73123)		4851	1559
(n. R. P. 71199)		(D. R. P. 71301)		5584	639	4901	529
12101	638	3939	532	5661	525	(D. R. P. 75551)	
12203	530	3949	532	(D. R. P. 71377)		4907	1292
13521	1303	4019	532	5676	900	(D. R. P. 60606)	
13590	1441	4021	532	5708	533	4962*	832
13696	900	4035	528	5709	526		
13709	530	(D. R. P. 73502)		(D. R. P. 72431)		5011	1441
13808	530	4045	532	5724	533	5055	1297
14154	530	4055	1296	5926	533	5064*	1441
14155	527	4108	525	5940	533	5106	1441
(D. R. P. 73276)		(D. R. P. 71178)		6002	533	5117	535
14210	530	4304	525	6007	533	5128	1441
14464	831	(D. R. P. 71368)				5147	832
14481	831	4316	528	P. A. E.		5251	1441
14796	530	(D. R. P. 75153)		1840*	534	5315	520
14928	530	4374	526	1843*	534	(D. R. P. 66021)	
15272	531	(D. R. P. 72584)		1927*	534	5384	535
15491	1299	4393	527	2619*	534	5598	535
15936	1488	(D. R. P. 73128)		3296	534	5615	535
15958	1488	4479*	532			5667	535
16867	1303	4497	527	P. A. F.		5668	535
16952	1303	(D. R. P. 73048)		1235*	534	5669	535
17018	1299	4546	526	2084*	534	5691	1441
		(D. R. P. 72253)		3070	534	5709	527
P. A. C.		4591	532	3216*	534	(D. R. P. 73170)	
1960*	531			3884*	534	5753	535
2643*	531	P. A. D.		4091*	832	5762	1297
2883*	531	1399*	532	4097	1300	(D. R. P. 80510)	
2978*	696	1486*	502			5772	535

TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS.

1573

P. A. F.		P. A. F.		P. A. I.		P. A. O.	
5781	565	6846	537	2307	539	905*	540
5812	535	6857	537	P. A. K.		1238	574
5814	1441	6887	1297	2842*	539	1430*	540
5893	535	6928	537	3199*	539	1432*	540
5925	535	6998	537	5430*	1297	1535	1441
5954*	535	7016	537	5732*	539	1586	832
5980	525	7018	537	7264	832	1631	540
(D. R. P. 71158)		7112	537	7618	539	1654	540
6007	696	7153	1441	7698	639	1756	527
6069	524	7207	537	7852	539	(D. R. P. 73093)	
(D. R. P. 70059)		7264	1441	7861	539	1778	525
6114	536	7405	1297	7931	539	(D. R. P. 71182)	
6120	536	7416	537	8296	539	1781	525
6147	536	7458	1304	8335	539	(D. R. P. 71228)	
6163	536	7580	1297	8520	1460	1782	525
6185	536	7588	1441	8625	832	(D. R. P. 71230)	
6235	1303	8009	1304	8887	539	1783	525
6295	1297	P. A. G.		8948	677	(D. R. P. 71229)	
(D. R. P. 80510)		2393*	537	8987	1297	1915	526
6299	536	3636*	537	9038	528	(D. R. P. 72346)	
6316	536	5605	902	(D. R. P. 73901)		1921	540
6324	900	5870*	538	9298	528	P. A. P.	
6328	1303	6676	538	(D. R. P. 74775)		3099*	540
6332	536	7100	538	9725	539	3209*	540
6333	525	7192	538	9952	832	3338	540
(D. R. P. 71314)		7259	538	10363	901	3519*	540
6346	536	7327	832	10418	527	107*	541
6377	677	7344	538	(D. R. P. 73378)		P. A. R.	
6387	527	7422	525	10558	527	5874	900
(D. R. P. 72833)		(D. R. P. 71202)		10657	1460	6249	
6460	536	7525	26	P. A. L.		6482*	639
6476	677	7591	900	3205*	539	6753	541
6477	525	7592	527	5179*	539	7434	541
(D. R. P. 71168)		(D. R. P. 72867)		5765	900	7746	541
6487	526	7797*	1297	5790	902	P. A. S.	
(D. R. P. 72222)		7845	1297	6067	1460	5196	832
6497	900	7890	538	6108	832	5955	520
6508	536	7910	26	6331	639	(D. R. P. 65080)	
6538	536	8266	538	6400*	902	7097	1441
6548	537	9342	1297	6538*	539	P. A. SCH.	
6550	537	9475	1299	7160		7751	541
6555	537	P. A. H.		7325	1299	P. A. T.	
6577	900	4809*	1297	7707	639	3000	541
6578	526	7291*	538	8163	639	P. A. W.	
(D. R. P. 71969)		10182	696	P. A. M.		5138*	541
6591	677	10718	832	3334*	540	7601	541
6619	832	10921	538	9569	540	7985	541
6663	527	11753	538	10779*	540	8291	541
(D. R. P. 73076)		12155	1297	P. A. O.		8484	901
6691	526	12225	538	827*	540	P. A. Z.	
(D. R. P. 71494)		12462	538	904*	540	1312	1297
6692	537	14188	538				
6693	526						
(D. R. P. 71495)							
6707	639						

Les * indiquent une demande refusée ou retirée.

TABLE DES MATIÈRES

Acétinduline [M.].....	761, 787
Acétine (Bleu) [B.].....	761, 787
Acétophénone (o.-AMINO).....	1470
Acridine (BENZ.).....	872
— (Couleurs dérivées de l').....	872
— (— — brevets).....	901
— (Jaune) [L.].....	886, 891
— (Orangé) [L.].....	873, 891
— (Rouge 3 B d') [L.].....	874, 891
— (TOLU-).....	886
ACRIDONE	872
ALDÉHYDE BENZOÏQUE	965
Aldéhyde (Bleu à l')	846
— (Violet à l').....	846
Alizarinamine	1330
— α	1331
— β	1321
Alizarine	1417, 1419
— (action de SO ³ H ²).....	1378
— (applications sur coton).....	1378
— (— — mordants d'alumine).....	1379
— (— — — , <i>échantillon</i> n° 191 non vaporisé.....	1381
— (— — — — , <i>échantillon</i> n° 192 vaporisé... ..	1381
— (Bleu d') [B.] [M.].....	1364, 1429
— (applications).....	1408
— (— — — , <i>échantillon</i> n° 215 sur fer et aluminium)..	1398
— (— — — — n° 234 sur laine chromée)....	1413
— (— R d') [By.].....	1364
— (— S d') [By.].....	1364
— (— — (applications).....	1408
— (— — — , <i>échantillon</i> n° 218 sur coton).....	1401
— (— S N G d') [B.].....	1417
— (— — (applications).....	1415
— (— — — , <i>échantillon</i> n° 231 sur laine chromée)..	1410
— (— S N W d') [B.].....	1417
— (— — (applications).....	1415
— (— S W N d') [B.].....	1417
— (— — (applications).....	1415
— (— — — , <i>échantillon</i> n° 232 sur laine chromée)..	1410
— (— à l'acide 2 B) [M.].....	1378, 1425
— (— — (applications).....	1415
— (— — — , <i>échantillon</i> n° 233 sur laine... ..	1413
— (— brillant G [By.].....	1546
— (— — R [By.].....	1546
— (— — — S D [By.].....	1546
— (— d'hydroxy).....	1367, 1429
— (— indigo d') [B.].....	1366, 1368

Alizarine (Bleu indigo d') (applications).....	1408
— — — (— échantillon n° 216 sur fer et aluminium).....	1398
— — — (— échantillon n° 210 sur chrome).....	1402
— (— indigo S d') [B.].....	1429
— (— vert d') [B.].....	1367, 1429
— (Bordeaux d') [By.].....	1350, 1377, 1421
— — — (applications, échantillon n° 224 sur fer et aluminium).....	1405
— cardinal [By.].....	1331, 1419
— carmin.....	1334, 1419
— cyanine G [By.].....	1353, 1377, 1425
— — — (applications).....	1415
— — — (— échantillon n° 226 sur fer et aluminium).....	1406
— — — (— échantillon n° 230 sur laine chromée).....	1410
— — — R [By.].....	1353, 1377, 1425
— — — (applications).....	1415
— — — (— échantillon n° 225 sur fer et aluminium).....	1406
— — — (— — n° 229 sur laine chromée).....	1409
— — — 3 R.....	1377
— — — brillante 3 G [By.].....	1378
— (dérivés aminés).....	1330
— (— bromés).....	1329
— (— chlorés).....	1329
— (— nitrés).....	1361
— (— sulfoniques).....	1334
— (enlevage sur rouge d'—).....	1399
— (— blanc — — —, échantillon n° 198).....	1385
— (— coloré — — —, — n° 199).....	1385
— (Grenat d') [M.].....	1331, 1377, 1419
— (— sur fer, chrome et aluminium, échantillon n° 211).....	1394
— (— impression, échantillon n° 212).....	1394
— (Jaune A d') [B.].....	877, 891
— (— C d') [B.].....	876, 891, 1560
— (— (applications).....	894
— (— — —, échantillon n° 127 imprimé sur coton).....	896
— (— dérivé bromé).....	876
— (— — chloré).....	876
— (— G G) [M].....	159
— (— R d') [M.].....	161
— (— W d') [B.].....	887, 891
— (Marron) [B.].....	1330, 1419
— (méthyl).....	1362
— (mode de formation).....	1325
— (mordants de fer et d'aluminium, échantillon n° 203).....	1389
— — — d'aluminium, échantillons nos 191 et 192).....	1381
— et Noir d'aniline (échantillon n° 197).....	1385
— (Noir d') [B] (Voir Noir d'alizarine).....	838
— (Noir bleu) [By.].....	1378
— (propriétés).....	1327
— (Orangé d') [B.] [M.].....	1331, 1376, 1419
— — — (applications).....	1407
— — — (— — —, échantillons nos 213, 214, 217).....	1397, 1401
— (Puce d').....	1407
— (— — —, échantillon n° 210 sur chrome).....	1394
— (Rose d').....	1400
— (— — —, échantillons nos 200, 201 et 202).....	1386
— (Rouge d').....	1334, 1380, 1419

Alizarine (Rouge d') [B.].....	1334, 1419
— — (applications).....	1415
— — sur soie, <i>échantillon</i> n° 221).....	1402
— — (teinture en).....	1380, 1392, 1395
— — — procédé à l'ac. sulfuricinique).....	1383
— — — — H. Koechlin.....	1391
— — — — Erban et Specht.....	1391
— — — S), sur laine chromée, <i>échantillon</i> n° 227).....	1409
— (Vert d').....	1193
— — [B.].....	1367, 1429
— — (applications).....	1408
— — (— , <i>échantillon</i> n° 219 sur coton).....	1401
— — S.....	1429
— (Vert acide G d') [M.].....	1425
— — (applications).....	1415
— — — — , <i>échantillon</i> n° 235 sur laine.....	1413
— (Vert S d' — en pâte) [M.].....	1907, 1369, 1429
— — — (applications, <i>échantillon</i> n° 258.....	1500
— (Violet d').....	1403
— — (applications, <i>échantillons</i> n°s 207, 208 et 209).....	1393
— GI [B.].....	1347
— OR ou OB [By.].....	1331
— RX [M.].....	1349
— 2S [B.].....	1349, 1423
— 3S [B.].....	1348, 1423
— SX et GD [B.].....	1349
— SX extra [By.].....	1349
— SDG [M.].....	1347
— V ₁ nouvelle [B.].....	1323
— WS [M.].....	1334
— W en poudre [By.].....	1334
— n° 4 [M.].....	1323
— n° 6 [M.].....	1323
— 1 ^{re} [By.].....	1345
Alsace (Vert d') (Thann).....	1445
— — —.....	1446
— — — J —.....	1447
ALUMINE (mordantage du coton en).....	437
Amarante [M.] [C.].....	205
Améthyste [K.].....	712
AMINES (action sur les diazoïques).....	93, 1529
— (dérivés nitrés).....	5, 6
— (— sulfoniques.....	31, 1513
— (diazotation).....	81
— (sulfonation industrielle).....	417
AMINOACÉTOPHÉNONE (o.).....	1470
— ANISIQUE (AC.) (couleurs azoïques dérivées).....	177
— BENZOÏQUE (couleurs azoïques dérivées de l'ac. o.).....	149
— — — (— — — n.).....	151
— — — (— — — p.).....	153
— — NITRO (AC.) (couleurs azoïques dérivées).....	172
— — SULFONIQUE (AC.) — —.....	176
— BENZOYLFORMIQUE (AC. o.).....	1469
— CINNAMIQUE (— — — o.).....	153
— CRÉSOL CARBONIQUE (couleurs azoïques dérivées).....	184
— — — SULFONIQUE — —.....	190

TABLE DES MATIÈRES.

1377

AMINOCRÉSOL MÉTHOXYLÉ (couleurs azoïques dérivées).....	184
— DIOXYNAPHTALÈNES.....	80, 1528
— HIPPIRIQUE (AC.) (couleurs azoïques dérivées).....	152
— α -NAPHTOÏQUE (AC.).....	202
— β -.....	203
— β -NAPHTOL.....	203
— PHÉNOL SULFONIQUE (o.).....	176
AMINONAPHTOLS et AC. SULFONIQUES.....	71, 1524
— 1.2.....	71
— — (dérivé acétique).....	72
— — 4 sulfonique.....	1524
— — 5 sulfonique.....	72
— — 6 — (iconogène).....	72
— — — (éther méthylique).....	72
— — — (dérivé acétique).....	72
— — 7 sulfonique.....	72
— — 8 —.....	73
— — 3.6 disulfonique.....	73
— — 6.8 —.....	73
— — 4.6 disulfonique.....	1524
— — 4.7 —.....	1524
— 1.4 — 2 carbonique.....	73
— — 2 sulfonique.....	73, 1524
— — 3 —.....	74, 1524
— — 5 —.....	74, 1525
— — 8 —.....	74, 1525
— — 3.6 di —.....	74
— 1.5.....	75
— — 2 sulfonique.....	75
— — 7 —.....	75, 1525
— — 3.7 di —.....	1525
— 1.6.....	75, 1525
— — 4 sulfonique.....	75
— — 3.5 di —.....	1525
— — 3.7 —.....	1525
— 1.7.....	75
— — 3 sulfonique.....	1525
— — sulfoniques.....	76
— 1.8.....	76
— — 2 sulfonique.....	1525
— — 3 —.....	76
— — 4 —.....	76
— — — (dérivé benzoylé).....	76
— — 5 —.....	1526
— — 6 —.....	1526
— — 7 —.....	1526
— — 2.4 di —.....	1526
— — 2.7 —.....	77
— — 3.6 disulfonique.....	77, 1526
— — — (AC. II) (dérivé alcoylé).....	77
— — 4.5 — (AC. L).....	77
— — 4.6 —.....	1526
— — 4.7 —.....	1527
— — 2 ? —.....	1527
— — 4 ? —.....	77
— 2.1.....	78

AMINONAPHTOLS	2.1	4	sulfonique	78
—	—	5	—	78
—	—	3.8	disulfonique	1527
—	—	4.6	—	1527
—	—	4.7	—	1527
—	—	4.8	—	1527
—	2.3	—	—	78
—	—	6	sulfonique	78
—	—	7	—	78, 1527
—	2.5	—	—	79
—	—	7	sulfonique	1527
—	—	8	—	79
—	2.6	—	—	79
—	—	7	sulfonique	79
—	2.7	—	(dérivé phénylé)	79
—	2.8	—	—	79
—	—	6	sulfonique (AC. γ)	79, 1527
—	—	3	carbonique 6 sulfonique	80
—	—	3.6	disulfonique	80
—	—	—	de constitution incertaine	80, 1528
—	—	—	sulfonique B.	80
AMINOPHÉNAZINE	—	—	—	683
—	PHÉNOL (o.)	(couleurs azoïques dérivées)	—	163, 1530
—	—	amylé	—	165
—	—	(m.)	—	165
—	—	alcoylé	—	1199
—	—	carbonique	—	70
—	—	diméthylé	—	1199
—	—	—	carbonique	71
—	—	—	sulfonique	71
—	—	(p)	(couleurs azoïques dérivées)	163, 1530
—	—	—	sulfonique	1531
—	—	—	disulfonique	71
—	PHÉNOLS	(action sur les diazoïques)	—	108
—	—	(dérivés nitrés)	—	6
—	PHÉNYLGLYOXYLIQUE	(AC. o.)	—	1469
—	PHÉNYLROSEINDOLINE	—	—	769
—	PHTALIQUE	(AC.) (couleurs azoïques dérivées)	—	172
—	RÉSORCINE	DIÉTHYLÉE	—	176
—	SALICYLIQUE	(AC.)	—	172
—	—	SULFONIQUE	—	178
ANALYSE QUALITATIVE DES COULEURS	—	—	—	1505
Andrinople (rouge d')	—	—	—	1380
Aniléine	—	—	—	759
Anilide du bleu Meldola	—	—	—	600
—	de la muscarine	—	—	608
Aniline (couleurs azoïques dérivées)	—	—	—	140
—	(Bleu d')	—	—	1070
—	(Jaune d')	—	—	140
—	(Noir d')	—	—	814
—	(Orangé d')	—	—	10
—	(Pourpre d')	—	—	759
ANILINE BROMÉE (couleurs azoïques dérivées)	—	—	—	149
—	m. CHLORÉE	(couleurs azoïques dérivées)	—	148
—	p.	—	—	149
—	DIBROMO-SULFONIQUE	—	—	179

TABLE DES MATIÈRES.

1579

ANILINE <i>p.</i> DISULFONIQUE (couleurs azoïques dérivées).....	178
— <i>o.</i> NITRÉE — — —	157
— <i>m.</i> NITRÉE — — —	157, 1530
— <i>p.</i> — — —	159, 1530
— <i>o.</i> SULFONIQUE — — —	177
— <i>m.</i> SULFONIQUE — — —	165
— — — — —	31
ANISIDINE (<i>o.</i>)(couleurs azoïques dérivées).....	163
— — chlorée — — —	172
— (ponceau d') [B.].....	163
Anisol (rouge d').....	163
Anisoline [Mo.] [B.].....	1076, 1206, 1271
Anisolines.....	1150, 1175
ANTHRACÈNE (MÉTHYL).....	1362
— (—) (DI).....	1363
— (—) (TRI).....	1364
— (purification).....	137
— (transformation en anthraquinone).....	1371
Anthracène (Bleu d').....	1361
— (Brun) [B.] [M.] [By.].....	1344
— — (applications).....	1415
— — (— , échantillons nos 223 et 228).....	1405, 1409
— (Cachou) [K. S.].....	1452
— (couleurs d').....	1305
— (— action des agents chimiques).....	1314
— (— applications).....	1378
— (— bibliographie).....	1430
— (— brevets allemands).....	1433
— (— — français).....	1434
— (— constitution).....	1314
— (— demandes de brevets allemands).....	1441
— (— généralités, historique).....	1306
— (— méthodes générales de préparation).....	1308
— (— préparation industrielle).....	1369
— (— relations entre les formules et les prop. tinctoriales).....	1318
— (— résistance aux agents physiques et chimiques).....	1320
— (— technique).....	1369
— (Jaune) [By.].....	1489
— (— B N d') [C.].....	1532
— (Rouge d').....	295
— (Vert d').....	1193
ANTHRACHRYSONE.....	1353
Anthracite B (noir) [C.].....	251
ANTHRAFLAVIQUE (AC.).....	1342
— (AC. DIMÉTHYLE).....	1360
— (AC. ISO).....	1343
ANTHRAGALLOL (DIMÉTHYL).....	1363
— (TRIMÉTHYL).....	1364
ANTHRAMINE.....	50
ANTHRAPURPURINE.....	1348
ANTHRAQUINOLÉINEQUINONE (<i>m. p.</i>).....	1364
— (dérivés dihydroxyles).....	1364
— (— tri —).....	1367
— (— tétra —).....	1368
— (— penta —).....	1368
— (<i>o. m.</i>).....	1369

ANTHRAQUINOLÉINEQUINONE (dérivé dihydroxylé).....	1369
— (couleurs dérivées des).....	1364
— (brevets).....	1441
ANTHRAQUINONE.....	1308
— (fusion alcaline des ac. sulfoniques de l').....	1374
— (sulfonation).....	1308, 1372
— HYDROXYLÉES (tableau général).....	1356
— HYDROXYLÉES.....	1321
— DI —.....	1322
— TRI —.....	1344
— TÉTRA —.....	1350
— PENTA —.....	1352
— HEXA —.....	1354
— SULFONIQUES.....	1309
— (fusion avec la soude).....	1309
ANTHRARUFINE.....	1338
— (DIMÉTHYL).....	1363
Auramine G [B.] [L.].....	885, 889, 892
— O [B.] [L.].....	868, 889
— (applications).....	894
— (—) (échantillon n° 123 sur papier).....	895
— (—) (— n° 124 sur coton).....	895
— (préparation industrielle).....	892
— (propriétés).....	868
— (réactions).....	869
— crésyl.....	871, 889
— (crésylène).....	871, 889
— (di).....	871, 889
— (éthylène).....	871, 889
— (méthylphényl).....	871, 889
— (phényl).....	871, 889
— (— o. amino-).....	871
— (— p. —).....	872
AURAMINES.....	866, 1362
— (brevets).....	90
— (définition).....	866
— (méthodes générales de préparation).....	866
— (propriétés).....	867
— (supplément, brevets).....	1360
Aurantia	6
— (recherche sur les tissus).....	15
Auréosine	1275
Aurine	1036, 1245
— (dérivés carboxylés).....	1043
— (— — hydroxylés).....	1047
— (— hydroxylés).....	1045
Aurotine [Cl. C°].....	1170, 1269
AUXOCHROMES.....	1
Azaléine	1056
Azamine 4 B	335
Azarine [M.].....	179
— (applications).....	452
— (échantillon n° 22 sur coton).....	453
— (réactions sur les tissus).....	410
Azinique (Vert) [L.].....	764
AZINIQUES (couleurs).....	3, 679

AZINIQUES (couleurs, généralités).....	680
Azoblu [A.] [By.].....	337
Azocarmine [B.].....	768, 785, 795
Azococcine G [A.].....	143
— 2 R [A.].....	193
— 7 B [A.].....	221
Azo-corinthe [O.].....	1535
— (applications).....	479
— (réactions sur les tissus).....	415
Azochromine [G.].....	1530
Azodiphényle (Bleu d').....	754, 787
Azo-ésosine [By.].....	163
Azoflavine [B.].....	167
Azofuchsine B [By.].....	183
— G [By.].....	171
— (applications).....	452
— (— échantillon n° 21 sur laine).....	453
— (réactions sur les tissus).....	410
— S [By.].....	1531
Azogalléine [G.].....	1530
Azogris [D. II.].....	385
Azoïque (Noir bleu) [O.].....	351, 952
— (Vert) [By.].....	215
AZOÏQUES (couleurs).....	2, 27
— (— alcoylation).....	123, 1529
— (— appendice, couleurs de primuline).....	542
— (— applications).....	429
— (— bibliographie).....	490
— (— brevets allemands).....	493
— (— brevets français).....	541
— (— définition et historique).....	27
— (— demandes de brevets).....	529
— (— diazotation sur la fibre).....	433
— (— fixation à l'albumine).....	436
— (— formation).....	81, 1528
— (— formation directe par impression).....	433
— (— généralités).....	31
— (— méthodes générales d'application).....	437
— (— préparation industrielle).....	417
— (— procédés particuliers d'application).....	442
— (— procédés pour les rendre solides à la lumière).....	436
— (— produites directement sur la fibre).....	429
— (— réactions).....	113
— (— réactions sur les fibres textiles).....	408
— (— relations entre leurs formules et leurs nuances).....	124
— (— résistance à la lumière et aux agents chimiques).....	130
— (— supplément aux).....	1512
— (— , brevets).....	1536
— (— tableaux).....	133
— (— 1 ^{er} groupe).....	137, 1530
— (— 2 ^e — 1 ^{re} classe).....	218, 1532
— (— — 2 ^e —).....	258, 1532
— (— — 1 ^{re} —).....	388, 1535
— (— — 2 ^e —).....	390
— (— — 4 ^e —).....	399
— (— technique).....	417

Azoïques (couleurs, teinture).....	430
Azomauve B [O.].....	341
— R [O.].....	281
Azonoirs [D. H.].....	385
— [M.].....	253
Azo-orangé [D. H.].....	385
— (applications).....	483
— (— échantillon n° 66 sur coton).....	482
Azo-orselline [A.] [By.].....	275
AZOPHÉNINE	727, 750
Azoparme B [D. H.].....	386
— R [D. H.].....	386
— (applications).....	487
— (— échantillon n° 71 sur coton).....	486
Azophosphine [L.].....	157, 183
Azopurpurine 4 B [D. H.].....	385
— (applications).....	484
— (— échantillon n° 69 sur coton).....	485
Azorésorufine	611
Azorubine A [C.].....	205
— (applications).....	455
— (— échantillon n° 25 sur laine).....	454
— (réactions sur les tissus).....	410
— S [A.].....	205
— acide [D.].....	205
— 2 B [D.].....	205
— grenat [P.].....	205
Azoviolet [By.].....	311
AZOXY (couleurs).....	211, 1511
— (— applications).....	25
— (— brevets).....	26
— (— recherche sur la fibre).....	24
AZOXYANILINE p. (couleurs azoïques dérivées).....	376
— <i>m.</i> — —	376
AZOXYTOLUIDINE (<i>m.</i>) — —	380
— (<i>p.</i>) — —	380
AZOXYLYDINE — —	382
Azuline	1002, 1036, 1040, 1237
— (Jaune d').....	7
Azurine	1040
— [B.].....	603, 617
— G (benzo) [By.].....	309
— 3 G — [By.].....	309
— brillante B [A.].....	1534
— 5 G [By.].....	309
— (méta-) V [D. H.].....	385
— 2 V [D. H.].....	385
— (napht-) [O.].....	351
— B (méta) [D. H.].....	385
— R — [D. H.].....	385
— V — [D. H.].....	385
— B (rose) [By.].....	337
— G — [By.].....	345
— (sulfone) [By.].....	325
Azur de méthylène	658
AZYLINES	156

TABLE DES MATIÈRES.

1583

Bâle (Bleu de) [D. H.].....	765
Bavière (Bleu de — à l'alcool) [A.].....	1003
— (— D S F) [A.].....	1005
— (— D B F) [A.].....	1006
Bengale (Rose) [B.].....	1189, 1279
— (—) [B.] [C.].....	1189
— B (—) [J.].....	1189
— N (—) [C.].....	1189, 1279
Benzaurine.....	1032, 1245
— (dérivé <i>o</i> -hydroxylé).....	1035
— (leucodérivé).....	1035
BENZDIHYDROXYANTHRAQUINONE.....	1339
BENZDIHYDROXYANTHRAQUINONE (DIMÉTHYL).....	1363
BENZÉINES.....	1144
— résorcine.....	1144, 1267
Benzeurhodines.....	683
Benzeurhodols.....	692
Benzidine (Bleu de).....	275
BENZIDINE (couleurs azoïques dérivées).....	272, 1532
— DINITRÉE.....	306
— (m.).....	268
— (MÉTHYL).....	328
— SULFONE SULFONIQUE.....	322
— DI.....	323, 1534
— SULFONIQUE.....	300
— <i>o</i> -DI.....	320
— <i>m</i>	322
— TRI.....	322
— TÉTRA.....	326
BENZINDAMINES.....	576, 578
BENZINDULINES.....	753
— (supplément aux).....	1553
BENZINDULONES.....	779
Benzoazurine G [By.].....	309
— (applications).....	475
— (— échantillon n° 54 sur coton).....	474
— (réactions sur les tissus).....	414
— R [By.].....	309
Benzobrun B [By.].....	175
— G [By.].....	207
Benzoflavine [O.].....	1137, 1267
— (amino).....	1267
— (application).....	1139
— (— , échantillon n° 171 sur coton).....	1140
— (méthyl).....	1265
BENZOÏQUE (ALDÉHYDE).....	965
Benzoïque (Bleu) [C.].....	1535
— (Olive) R [By.].....	393
— (Orangé) [By.].....	281
Benzogris [By.].....	389
— (applications).....	487
— (— échantillon n° 72 sur coton).....	486
— (réactions sur les tissus).....	416
BENZONAPHTEURHODINES.....	688
— NAPHTEURHODOLS.....	693, 762
— NAPHTINDAMINES.....	576, 583

BENZONAPHTINDOLINES	762
— NAPHTINDOLONES.....	779
— NAPHTOTHIAZINES.....	664
— — HYDROXYLÉES.....	665
— NAPHTOXAZINES.....	595, 597
— — HYDROXYLÉES.....	607
— PHENANTHRÈNEURHODINES.....	689
Benzonoir au chrome N [By.].....	1534
Benzopurpurine B [A.] [By.].....	335
— — 4 B [A.] [By.].....	335
— — (applications).....	476
— — (— échantillon n° 56 sur coton)...	477
— — (réactions sur les tissus).....	414
— — 6 B [A.] [By.].....	335
— — 10 B [A.] [By.].....	307
BENZOSAFRANINES.....	710
BENZOTHIAZINES.....	647
— HYDROXYLÉES.....	664
BENZOTOLUEURHODINES.....	686
— TOLUEURHODOLS.....	693
— TOLUIDAMINES.....	581
— TOLUOXAZINES.....	597
— TOLUSAFRANINES.....	713
— TOLUTHIAZINES.....	661
BENZOXAZINES.....	595
— — AMINO HYDROXYLÉES.....	608
— — HYDROXYLÉES.....	603
BENZOXYLOTHIAZINES.....	714
Benzoyle (Rose) [P.].....	215
— (Vert).....	946
BENZOYLFORMIQUE (ac. o.-amino).....	1469
BIOXYDE DE PLOMB.....	965
BLANC DE LAUTH.....	651
Blackley (Bleu)	1077
Bleu acétine B [B.].....	761
— — (applications).....	806
— — (— échantillon n° 109 imprimé sur coton)...	807
— acide solide R [M.].....	1178
— alcalin D [A.].....	1005, 1239
— — [A.] [B.] [By.] [C.] [L.] [M.] [P.].....	1075, 1253
— — (applications).....	1104
— — (— échantillon n° 159 sur laine).....	1105
— — (leucodérivé).....	1076
— — (préparation industrielle).....	1098
— alcool B T B E [P.].....	1074
— — [B.] [By.] [L.].....	1074, 1253
— — (préparation industrielle).....	1089
— à l'aldéhyde.....	847
— d'alizarine [B.] [M.].....	1364, 1378, 1429
— — (applications).....	1408
— — (— échantillon n° 215 sur fer et aluminium). ..	1398
— — (— — n° 218 sur chrome).....	1401
— — (— — n° 234 sur laine chromée). ..	1413
— — R et G W [By.].....	1364
— — S [B.].....	1366, 1378, 1429
— — (applications).....	1412

Bleu d'alizarine	S N G [B.]	1378, 1417
—	(applications, <i>échantillon</i> n° 231 sur laine chromée)..	1410
—	(sur mordants de fer et d'aluminium, <i>échantil.</i> n° 236).	1414
—	S N W [B.]	1378, 1417
—	S W N [B.]	1378, 1417
—	(applications	1415
—	(— <i>échantillon</i> n° 232 sur laine chromée).	232
—	à l'acide 2 B [M.]	1378, 1425
—	(applications).....	1415
—	(— <i>échantillon</i> n° 233 sur laine chromée).	1413
—	brillant G [By.]	1546
—	R [By.]	1546
—	S D [By.]	1546
d'aniline		1005, 1070
—	(préparation industrielle, fig. 26, 27, 28).....	1088
—	(sulfonation, fig. 29).....	1096
d'anisol		663
d'anthracène	[B.]	1354, 1361, 1378, 1417
d'azodiphényle		754
azoïque	[A.] [By.]	337
de Bâle	[D. II.]	765-793
—	(applications).....	806
—	(— <i>échantillon</i> n° 111 sur coton)	807
de benzidine		275
de Bavière à l'alcool	[A.]	1003
—	D B F [A.]	1006, 1239
—	D S F [A.]	1005, 1239
Blackley		1077, 1235
brillant diamine	G [C.]	1534
Capri	[L.]	597-617-619-623
—	(applications).....	631
—	(— <i>échantillon</i> n° 91 sur coton).....	633
—	(préparation industrielle).....	626
—	(réactions sur les tissus).....	626
de carbazol		1126
carmin	A [M.]	1564
—	A J ₁ [M.]	1564
—	extra [M.] (Voir <i>Bleu patenté</i>	958, 1223
céleste	[By.]	606, 621
—	(applications).....	635
cétone	4 B N [M.]	1564
—	liquide B [M.]	1564
—	G [M.]	1564
Chicago	[A.]	1534
de Chine	[A.] [By.]	1077, 1253
au chrome	[By.]	1257
Columbia	G [A.]	1534
—	R [A.]	1534
—	solide 2 G [A.]	1534
Congo	B X [A.]	1534
—	pur [A.]	1534
coton		973
—	[P.].....	1076, 1253
—	(applications).....	1104
—	(— <i>échantillon</i> n° 160 sur coton).....	1106
—	(leucodérivé).....	1076

Bleu coton (préparation industrielle).....	1099
— — R [B.].....	597
— Coupier [P.].....	777, 785
— — (applications).....	810
— — (— échantillon n° 115 sur soie).....	811
— cyanol [C.].....	1118, 1261
— — (applications, échantillon n° 168 sur laine).....	1119
— dauphin [K. S.].....	625
— diamine B [C.].....	299
— — 2 B [C.].....	275
— — 3 B [C.].....	339
— — B X [C.].....	291
— — — (applications).....	472
— — — (— échantillon n° 50 sur coton).....	473
— — — (réactions sur les tissus).....	413
— — — 3 R [C.].....	297
— — — (applications).....	472
— — — (— échantillon n° 51 sur coton).....	473
— — — (réactions sur les tissus).....	413
— de diphénylamine à l'alcool.....	1003, 1237
— direct.....	1003, 1237
— — B [I.].....	315
— à l'eau [B.] [By.].....	1076, 1253
— — 6 B extra [A.].....	1076, 1253
— éthyle [Ge].....	1004
— — (applications, échantillon n° 145 sur soie).....	1030
— d'éthylène [O.].....	659
— excelsior [D.].....	758, 787
— fin.....	1074, 1253
— foulon [K.].....	776
— fluorescent.....	613
— — (applications).....	635
— — (préparation).....	631
— gallamine [G.].....	605, 619
— — (applications).....	635
— — (préparation).....	629
— — (réactions sur les tissus).....	626
— gentiane 6 B [A.].....	1074, 1253
— glacier [B.] [L.].....	1117, 1261
— — (applications, échantillon n° 167 sur soie et coton).....	1119
— d'homométhylène.....	662
— de Hesse [L.].....	1074
— de Höchst (nouveau) [M.].....	1241
— d'hydrol.....	864, 889
— — (propriétés).....	864
— d'hydroxylizarine.....	1367
— impression [C.].....	761
— indamine N extra [M.].....	1544
— indigo d'alizarine [B.].....	1366, 1368
— — (applications).....	1408
— — (— sur fer et aluminium, échantillon n° 216).....	1398
— — (— , échantillon n° 220 sur chrome).....	1402
— indogène.....	761
— de Java [P. C°].....	1075, 1253
— lévuline.....	761
— lumière.....	1074, 1253

Bleu lumière (préparation industrielle, fig. 28).....	1094
— — superfin (préparation industrielle).....	1089
— de Lyon	1074, 1253
— — (dérivés aminés).....	1075
— — (— chlorés).....	1075
— — (— monosulfoniques).....	1075
— marine	973, 1253
— — (préparation industrielle).....	1099
— — [L.].....	1076
— Meldola [P.].....	597, 619
— — (anilide).....	600
— — (échantillon n° 92 sur coton).....	633
— — (α -naphtalide).....	602
— — (préparation industrielle).....	627
— — (réactions sur les tissus).....	626
— — (toluide du).....	602
— métamine B G [L.].....	597
— de méthylphénylamine	1241
— métaphénylène diamine B [C.].....	761, 793
— — (applications).....	805
— — (— , échantillon n° 108 sur coton).....	804
— — R [C.].....	761, 793
— méthyle [C.].....	1006, 1239
— — à l'eau [B.].....	1006, 1239
— — M B J pour coton [O.].....	1006, 1239
— méthylène [P.].....	653
— — (impression du coton).....	673
— — (— , échantillon n° 99).....	674
— — (leuco-dérivé).....	657
— — (propriétés).....	655
— — (préparation industrielle, fig. 8).....	670
— — (teinture des tissus de coton).....	672
— — (— — , échantillon n° 97).....	674, 1092
— — (— — filés de coton).....	675
— — (— — du coton en bourre).....	673
— — B [B.].....	653
— — B G [B.].....	653
— — en poudre extra B B [A.] [B.] [M.].....	653
— — nouveau G G [C.].....	600, 623
— — — (applications).....	635
— — — (— , échantillon n° 96 sur coton).....	635
— — — (préparation industrielle).....	628
— — — (réactions sur les tissus).....	626
— — — N [C.].....	663
— — — (échantillon n° 98 sur coton).....	675
— naphtazine [D.].....	761, 793
— de naphtyle [K.].....	776, 789
— — (applications).....	809
— — (— , échantillon n° 113 sur laine).....	808
— naphtyle B B [B.].....	305
— naphtylène R en cristaux [By.].....	597
— neutre [C.].....	763, 793
— Nicholson	1075, 1253
— de Nil [B.].....	697, 617, 621, 623
— — (applications).....	632
— — (— , échantillon n° 93 sur coton).....	633

Bleu de Nil (préparation industrielle).....	628
— — (réactions sur les tissus).....	626
— — NN [B.].....	602, 621
— noir azoïque [O.].....	351
— — (applications).....	479
— — — (— , échantillon n° 59 sur coton).....	479
— — — (réactions sur les tissus).....	415
— — diamine B [C.].....	1533
— nouveau diamine B [C.].....	1533
— — G [C.].....	1533
— de nuit.....	1253
— — [B.] [I.].....	1110, 1257
— — [L.].....	1074
— — (applications).....	1112
— — (— , échantillon n° 164 sur soie).....	1113
— opale.....	1077
— — [C.].....	1074, 1253
— oxamine [B.].....	1535
— de paraphénylène diamine [D.].....	758, 787
— — (applications).....	802
— — (— , échantillon n° 104 sur coton).....	803
— de Paris.....	1074, 1253
— patentié superfin extra BN [M.].....	958, 976, 1223
— — (applications).....	984
— — (— , échantillon n° 135 sur laine).....	985
— phénamine [B.].....	1534
— phénol.....	585
— phénylène.....	578
— — diméthylé.....	579
— pur diamine [C.].....	311
— — (applications).....	475
— — (— , échantillon n° 55 sur coton).....	474
— — (réactions sur les tissus).....	474
— purifié (préparation industrielle, fig. 27).....	1093
— — de quinoléine [G.].....	848
— — de rosotoluidine.....	1261
— de Roubaix.....	797
— soie [P.].....	1076, 1253
— — (préparation industrielle).....	1099
— solide 6 G [C.].....	761, 787
— — 2 R pour coton.....	597
— — 3 R [C.].....	755
— — (applications).....	802
— — (— , échantillon n° 103 sur laine).....	803
— — en cristaux pour coton.....	597
— — nouveau F [By.].....	615, 1544
— — — H [By.].....	615, 1544
— soluble.....	1076, 1253
— — à l'eau (préparation industrielle, fig. 26).....	1090
— thionine G O extra.....	660
— de toluène.....	664
— de toluidine [A.] [B.] [M.].....	661
— de toluylène.....	582
— — [O.].....	777, 797
— turc [By.].....	1564
— verdâtre [M.].....	1077, 1255

Bleu vert d'alizarine.....	1367
— — brillant pour coton [By.].....	1006, 1239
— — V [M.].....	1564
— Victoria B [B.] [I.].....	1109, 1257
— — (applications).....	1112
— — (— , échantillon n° 163 sur laine).....	1113
— — BS [B.] [I.].....	1109, 1257
— — R [B.] [I.].....	1109
— — 4 R [B.] [I.].....	1111, 1257
— — (applications).....	1112
— — (— , échantillon n° 167 sur coton).....	1119
— — nouveau B [By.].....	1110, 1257
— — — (applications).....	1112
— — — (— , échantillon n° 165 sur soie).....	1113
— Zambèze [A.].....	1533
Bordeaux B [P.] [P. Co] [A.].....	201
— (applications).....	455
— (— , échantillon n° 24 sur laine).....	454
— (réactions sur les tissus).....	410
— BX [By.].....	247
— — [By.].....	275
— COV [A.].....	275
— G [By.].....	239
— S [A.].....	205
— d'alizarine [By.].....	1350, 1377, 1421
— — (échantillon n° 224 sur fer et aluminium).....	1405
— d'antraflavique.....	1421
— d'antragallol.....	1421
— d'anthrurufine.....	1421
— pour coton [B.].....	361
— diamine B [C.].....	1533
— — S [C.].....	1533
— extra [By.].....	275
— de flavopurpurine.....	1361, 1423
— d'isoantraflavique.....	1421
— d'isopurpurine.....	1361, 1423
— purpurine.....	1423
— quinizarine.....	1421
— rufigallol.....	1427
— xanthopurpurine.....	1421
Brahma 6 B (Rouge) [Z.].....	281
Brillant Congo G [A.] [By.].....	283
Brillante azurine B.....	1533
— — 5 G [By.].....	309
Bronze diamine [C.].....	395
— (applications).....	487
— (— , échantillon n° 73 sur coton).....	487
— (réactions sur les tissus).....	416
Brun acide [P.].....	169
— — (applications).....	451
— — (— , échantillon n° 18 sur laine).....	451
— — (réactions sur les tissus).....	410
— — G [A.].....	149, 171
— — R [A.].....	207
— — alcalin.....	561
— — d'aniline.....	153

Brun d'anthracène [B.] [By.] [M.].....	1344, 1378
— — (applications).....	1415
— — (— — , échantillon n° 223 sur fer et aluminium).....	1405
— — (— — — — n° 228 sur laine chromée).....	1409
— —	1421
— (benzo) B [By.].....	207
— benzoïque B [By.].....	207
— Bismarck.....	261
— — J.....	153
— cachou [A.].....	153, 407
— au chrome [G.].....	1531
— — RO [M.].....	1531
— Congo G [A.].....	171, 289
— — R [A.].....	207, 289
— coton [Cl. C°].....	552, 561
— diamant [By.].....	1532
— diamine B [C.].....	1533
— — 3 G [C.].....	1533
— — V [C.].....	277
— diazoïque R [By.].....	433
— — V G [By.].....	433
— direct J [I.].....	407
— foncé sulfone [By.].....	1534
— de Hesse B B [L.].....	277
— — M M [L.].....	339
— jaune pour drap [By.].....	289
— de Manchester.....	153
— — EE [C.].....	183
— Mikado B G et M [L.].....	23
— — (recherches sur les fibres textiles).....	24
— — (applications).....	25
— naphthine [P.].....	1451
— naphtylamine [B.].....	205
— d'orseille [By.].....	199
— de phényle.....	8
— phénylène [P.].....	153
— — (applications).....	444
— — (— — , échantillon n° 9 sur coton).....	445
— — (— — — — n° 10 sur papier).....	445
— de picryle.....	7
— de résorcine [A.].....	195
— rouge pour drap [By.].....	289
— solide [A.].....	207
— — [M.].....	197
— — 3 B [A.].....	211
— — G [A.] [P. C°].....	169
— — N [B.].....	205
— Soudan [A.].....	201
— sulfone [By.].....	1534
— — foncé [By.].....	1534
— thiazine B [B.].....	1534
— — G [B.].....	1534
— toluylène [P.].....	183
— — [O.].....	185
— — G [O.].....	185, 265
— — (applications).....	466

Chromotropes 2 R [M.].....	1531
— S [M.].....	1531
— S R [M.].....	1531
CHROMOTROPIQUE (AC.).....	67
Chrysamine G [A.] [By.].....	273
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 46 sur coton).....	468, 469
— — (réactions sur les tissus).....	412
— R [A.] [By.].....	337
Chrysaniline C ¹⁹	1133, 1265
— C ²⁰	1134, 1265
— (couleurs azoïques dérivées).....	387
Chrysaürine.....	169
CHRYSAZINE.....	1340
— (dérivé tétranitré).....	1341
Chrysoéoline.....	169
Chrysoïdine C B E [P.].....	141
— J E [P.].....	141
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 7 sur coton).....	443, 444
— — (réactions sur les tissus).....	409
— R E.....	181
Chrysoïne [P.].....	169
— (applications, <i>échantillon</i> n° 17 sur laine).....	450, 451
— (réactions sur les fibres).....	410
Chrysoline [Mo.].....	1182, 1275
CHRYSOPIANIQUE (AC.).....	1362
Chrysophénine.....	1529
— [A.] [By.] [L.].....	371
— (applications, <i>échantillon</i> n° 62 sur coton).....	480, 481
— (réactions sur les tissus).....	416
Chrysotoluidine.....	1138, 1267
Cinéérine [P.].....	778, 785
CINNAMIQUE (AC.).....	1471
— (AC. O-NITRO).....	1471
CINNAMYLE FORMIQUE (AC. O-NITRO).....	1475
CITRACONÉINE.....	1197
CITRÉINE.....	1197
Citronine A. [L.].....	11
— [P.].....	167
— (applications, <i>échantillon</i> n° 15 sur soie).....	448, 449
— (réactions sur les tissus).....	410
Coccine nouvelle [A.].....	207
— R [A.].....	201
Coccinine [M.].....	163
— B [B.].....	185
Cochenille A (rouge) [B.].....	207
— G (Écarlate de) [Sch.].....	145
— 2 R — [Sch.].....	181
— 4 R — [Sch.].....	193
— brillante 2 R [C.].....	1531
— — 4 R [C.].....	1531
Codéine (Violet de).....	1491
Columbia (Bleu G) [A.].....	1533
— (— solide 2 G) [A.].....	1553
Congo [By.].....	273
— (applications, <i>échantillon</i> n° 44 sur coton).....	468, 469
— — — — — n° 45 avec impression noir d'aniline) ..	469

Coron (imprimé avec l'alizarine sur chrome, échantillon	n° 210)	1394
— sur fer,	n° 208)	1393
— — (fond)	n° 209)	1393
— — (uni)	n° 207)	1393
— rose,	n° 200)	1386
— — (fond)	n° 202)	1386
— — (réserve)	n° 201)	1386
— et noir d'aniline	n° 197)	1385
benzoflavine,	n° 171)	1140
bleu acétine,	n° 109)	807
— d'alizarine S sur chrome,	n° 218)	1401
— indigo d'alizarine sur Cr,	n° 220)	1402
— méthylène B,	n° 99)	674
cachou S,	n° 249)	1495
— — passé en $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$,	n° 251)	1495
— — SO^4Cu ,	n° 250)	1495
cerise,	n° 153)	1101
cérulène,	n° 189)	1214
congo et noir d'aniline,	n° 45)	469
fuchsine,	n° 151)	1101
gallocyanine,	n° 94)	634
grenat d'alizarine, fond,	n° 212)	1394
— sur Fe, Cr, Al,	n° 211)	1394
indophénol et indigo,	n° 90)	591
indophor,	n° 247)	1181
jaune d'alizarine C,	n° 127)	896
— direct,	n° 238)	1453
naphline S sur Co,	n° 241)	1455
— sur Cr,	n° 243)	1456
— sur Fe,	n° 240)	1455
— sur Ni,	n° 242)	1455
— sur U,	n° 244)	1456
— sur divers mordants	n° 245)	1456
nigrisine,	n° 116)	811
noir d'aniline, envers noir,	n° 120)	821
— — réserve,	n° 119)	821
— Vidal S, clair,	n° 255)	1499
— — foncé,	n° 256)	1499
— — passé en $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$,	n° 257)	1499
orangé d'acridine,	n° 125)	895
— d'alizarine (fond)	n° 217)	1401
— M G,	n° 8)	445
phénocyanine,	n° 260)	1500
pyronine,	n° 126)	896
rhodamine 6 G	n° 177)	1206
— S	n° 178)	1206
rosinduline G	n° 117)	811
rouge Saint-Denis (enlevage)	n° 65)	482
sel d'indigo,	n° 246)	1484
thiocatéchine S,	n° 252)	1496
— — passée en SO^4Cu ,	n° 253)	1496
— — $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$,	n° 254)	1496
vert d'alizarine sur chrome,	n° 219)	1401
— S	n° 258)	1500
vert azinique,	n° 110)	807
— solide sur Fe,	n° 237)	1453

TABLE DES MATIÈRES.

1595

CORON	(imprimé avec violet benzyle,	échantillon n° 144).....	1033
—	— au chrome,	n° 150).....	1044
—	(teint avec l'alizarine non vaporisée,	n° 191).....	1381
—	— vaporisée,	n° 192).....	1381
—	— sur Fe et Al,	n° 203).....	1389
—	— cyanine G sur Fe et Al,	n° 226).....	1406
—	— R sur Fe et Al,	n° 225).....	1406
—	auramine O,	n° 124).....	895
—	azurine,	n° 22).....	453
—	azocorinthe,	n° 60).....	478
—	azo-orangé,	n° 66).....	482
—	azoparme R,	n° 71).....	485
—	azopurpurine,	n° 69).....	485
—	benzo-azurine G,	n° 54).....	474
—	benzo brun N B,	n° 75).....	489
—	benzo gris,	n° 72).....	485
—	— noir bleu,	n° 74).....	489
—	benzopurpurine 4 B,	n° 56).....	477
—	bleu d'alizarine sur Fe et Al,	n° 215).....	1398
—	— SNG sur Fe et Al,	n° 236).....	1414
—	— de Bâle,	n° 111).....	807
—	— capri,	n° 91).....	633
—	— coton,	n° 160).....	1106
—	— diamine B X,	n° 50).....	473
—	— 3 R,	n° 51).....	473
—	— indigo d'alizarine Fe et Al,	n° 216).....	1398
—	Meldala,	n° 92).....	633
—	— méthylène B,	n° 97).....	674
—	— — nouveau G,	n° 96).....	634
—	— — N,	n° 98).....	674
—	— de Nil,	n° 93).....	633
—	— noir azoïque,	n° 59).....	478
—	— de p.-phénylène-diamine,	n° 104).....	803
—	— m. — B,	n° 108).....	804
—	— pur diamine,	n° 55).....	474
—	— Victoria 4 R,	n° 166).....	1119
—	bordeaux d'alizarine sur Fe et Al,	n° 224).....	224
—	brun d'anthracène sur Fe et Al,	n° 223).....	1405
—	— de Hesse M M,	n° 76).....	489
—	— mikado,	n° 5).....	25
—	— phénylène,	n° 9).....	445
—	— toluylène G,	n° 41).....	466
—	bronze diamine,	n° 73).....	485
—	chrysamine,	n° 46).....	469
—	chrysoïdine,	n° 7).....	444
—	chrysophénine,	n° 62).....	481
—	congo,	n° 44).....	469
—	— corinthe B,	n° 57).....	477
—	crocène,	n° 35).....	462
—	érika,	n° 81).....	553
—	flavopurpurine,	n° 194).....	1382
—	— sur Fe et Al,	n° 205).....	1390
—	flavo et isopurpurine,	n° 196).....	1382
—	géranine G,	n° 77).....	547
—	héliotrope,	n° 53).....	474
—	indazine M,	n° 107).....	804

Coron (teint avec l'indoïne,	échantillon n° 32).....	461
— (— isopurpurine,	— n° 195).....	1382
— (— — sur Fe et Al,	— n° 206).....	1390
— (— Jaune d'alizarine G G,	— n° 11) ..	446
— (— — carbazol,	— n° 43).....	466
— (— — chloramine,	— n° 84).....	555
— (— — Mékong,	— n° 70).....	485
— (— — d'or diamine,	— n° 42).....	466
— (— — oriol,	— n° 80).....	551
— (— — pour coton,	— n° 63).....	481
— (— — soleil,	— n° 2).....	22
— (— — lutécienne,	— n° 187).....	1213
— (— — métazurine B,	— n° 68).....	485
— (— — brillante V V,	— n° 67).....	482
— (— — mimosa,	— n° 88).....	561
— (— — naphthazurine,	— n° 58).....	477
— (— — noir d'aniline,	— n° 118).....	821
— (— — — solide B S,	— n° 261).....	1502
— (— — orangé d'alizarine,	— n° 214).....	1397
— (— — — sur Fe et Al,	— n° 213).....	1397
— (— — — Chicago,	— n° 3).....	23
— (— — — mikado,	— n° 4).....	25
— (— — — tannin,	— n° 259).....	1500
— (— — — primuline,	— n° 82).....	555
— (— — — — chlorée	— n° 83).....	555
— (— — — et β -naphtol,	— n° 85).....	556
— (— — — et m.-phénylènediamine	— n° 87).....	556
— (— — — et résorcine,	— n° 86).....	556
— (— — — purpurine,	— n° 193).....	1381
— (— — — sur Fe et Al,	— n° 204).....	1389
— (— — — phloxine,	— n° 185).....	1213
— (— — — pourpre de Hesse,	— n° 61).....	478
— (— — — rose benzoyle,	— n° 31).....	458
— (— — — rouge diamine solide,	— n° 48).....	470
— (— — — — neutre extra,	— n° 100).....	695
— (— — — de p.-nitraniline,	— n° 6).....	431
— (— — — — Saint-Denis,	— n° 64).....	481
— (— — — safranine G G S,	— n° 101).....	721
— (— — — — T,	— n° 102).....	721
— (— — — — thioflavine S,	— n° 79).....	549
— (— — — — T,	— n° 78).....	548
— (— — — — vert diamine,	— n° 49).....	470
— (— — — — malochite,	— n° 129).....	981
— (— — — — violet de Paris,	— n° 138).....	1029
— (— — — — (Rouge 4 B pour) [B.].....		1532
COULEURS (analyse qualitative).....		1505
— (supplément).....		1511
COUMARINE (DIBROMODIHYDROXY- β -MÉTHYL.....		1489
— (O-DIHYDROXYANTHRA-).....		1489
Crésol (Rouge de) [M.].....		187
Crésolaurine.....		1122
Crésols (dérivés carboniques).....		51
— (— — dicarboniques).....		52
— (— — dinitrés).....		10
— (— — nitrés).....		9
— (— — sulfoniques).....		52

CRÉSORCINE DINITROSÉE.....	1446
— PHTALÉINE.....	1195
Crésotine G (Jaune de) [O.].....	275
— R — [O.].....	337
CRÉSOTIQUES (AC.).....	51
CRÉSYLÈNE-DIAMINE.....	33
— — (couleurs azoïques dérivées).....	264
— — m. (— —).....	182
— — SULFONIQUE.....	33
— — — — —.....	184
CRÉSYLMÉTHANONE.....	887
Crétylosinduline (Iso)	771
Crocéine [P.].....	241
— (applications).....	463
— (— — , échantillon n° 34 sur laine).....	461
— B [Sch.].....	221
— 3 B (Écarlate de) [By.].....	225
— 7 B (— [By.].....	241
— — [Sch.].....	239
— 3 B X [By.].....	205
— brillante [C.].....	221
— — (applications).....	460
— — (— — , échantillon n° 33 sur laine).....	461
— (Jaune de).....	13
— (Orangé de) [By.] [K.].....	145
CUIR (teinture avec les couleurs azoïques).....	441
— (— — — basiques).....	983, 1032
— (— — — de fuchsine).....	1103
— (teint avec le <i>bleu d'aniline</i> , échantillon n° 161).....	1106
— (— — <i>fuchsine</i> — — n° 154).....	1102
— (— — <i>phosphine</i> — — n° 170).....	1140
— (— — <i>vert brillant</i> — — n° 131).....	981
— (— — <i>violet de Paris</i> — — n° 140).....	1029
CUMIDINE (couleurs azoïques dérivées).....	196
— (déhydrothio- ψ -).....	33, 554
— (Ponceau de).....	199
— (Rouge de).....	199
Curcuméine [A.].....	167
—	189
Curcumine S [L.].....	21
CUVE MIXTE A L'INDOPHÉNOL ET A L'INDIGO.....	591
Cyanamine	601, 623
Cyanéosine B [I.].....	1277
Cyanine B [M.].....	959, 976, 1223
— (applications).....	986
— (— — — , échantillon n° 136 sur laine).....	985
— d'alizarine G [By.].....	1377, 1425
— — R [By.].....	1377, 1425
— — 3 R [By.].....	1377, 1421
— brillante 3 G [By.].....	1378
— (Noir d'alizarine) [By.].....	1378
— de flavopurpurine	1427
— d'isopurpurine	1427
— de purpurine	1427
Cyanines	848
Cyanol (bleu) [C.].....	1118

Cyanosine.....	1188, 1277
— (thio) [Mo.].....	1188, 1277
Cyclamine [Mo.].....	1189, 1279
— (applications).....	1211
— (— , échantillon n° 184 sur laine).....	1210
Dahlia.....	1072, 1253
— B.....	1251
— 2 B.....	1251
Dahlias.....	1069
DÉHYDRO-THIO- <i>p</i> -TOLUIDINE.....	546
— — sulfonique.....	549
— <i>m</i> -XYLIDINE.....	552
— — sulfonique.....	553
— ψ CUMIDINE.....	554
Deltapurpurine 5 B [A.] [By.].....	343
— 7 B [A.] [By.].....	335
— G [By.].....	283
Diamant (Brun) [By.].....	1532
— (Flavine).....	173
— (Noir).....	233
— (Noir N R) [By.].....	1532
— (Orangé).....	173
— (Vert) [Mo.].....	946
— — G [B.].....	960
DIAMINES (action sur les diazoïques).....	82
Diamine (Bleu) [C.].....	299
— — 2 B [C.].....	275
— — 3 B.....	339
— — B X [C.].....	291
— — 3 R [C.].....	297
— (— brillant G) [C.].....	1533
— (— noir B) [C.].....	1533
— (— nouveau B) [C.].....	1533
— (— — G) [C.].....	1533
— (— pur).....	311
— (Bordeaux B) [C.].....	1533
— (— S) [C.].....	1533
— (Bronze) [C.].....	395
— (Brun B) [C.].....	1533
— (— 3 G) [C.].....	1533
— (Brun V) [C.].....	277
— (Cachou).....	433
— (Écarlate) [C.].....	287
— (Écarlate 3 B) [C.].....	1533
— (Gris G) [C.].....	1533
— (Jaune) N [C.].....	299
— (Jaune d'or) [C.].....	269
— (Jaune solide B) [C.].....	1542
— (Noir B) [C.].....	297
— (Noir B H) [C.].....	293
— (Noir R) [C.].....	277
— (Noir bleu E) [C.].....	299
— (Noir jais 2 S) [C.].....	1533
— (Orangé B) [C.].....	1533
— (Rose B extra) [C.].....	1542

Diamine (Rouge B).....	343
— (Rouge 3 B) [A.] [Hy.].....	335
— (Rouge solide) F.....	289
— (Rouge) N O [C.].....	299
— (Vert) [C.].....	287, 315
— (Violet N) [C.].....	277
DIAMINODIPHÉNYLAMINE (couleurs azoïques dérivées).....	375
DIAMINODIPHÉNYLDICARBONIQUE (AC. o.) — —.....	304
— — (AC. m.) — —.....	304
DIAMINODIPHÉNYLURÉE.....	360
— — THIO-CRÉE.....	362
DIAMINOFUORÈNE.....	300
Diaminogène extra [C.].....	1554
— R [C.].....	1534
DIAMINOPHÉNANTHRÈNQUINONE (couleurs azoïques dérivées).....	306
DIAMINOSALICYLIQUE (AC.).....	265
DIAMINOSULFOBENZIDE.....	379
DIAMINO-OXY-SULFO-BENZIDE.....	379
DIAMINOTRIPHÉNYLMÉTHANE.....	943
DIANISIDINE (couleurs azoïques dérivées).....	306
— — — supplément.....	1534
— (Bleu de) [M.].....	1532
Dianthine B.....	1187, 1279
— G.....	1186, 1277
DIAZOÏQUES (action sur les amines benzéniques).....	93
— (— — du naphtalène).....	98
— (— — , supplément).....	1589
— (— sur les aminophénols).....	108
— (— sur les diphénoles.....	107
— (— sur les phénols du benzène).....	90
— (— — du naphtalène).....	101
— (préparation des).....	81
— (— — , supplément).....	1528
Diazorésorcine.....	613
Diazorésorufine.....	611
DIAZOTATION.....	81
— — , supplément.....	1528
— — DES DIAMINES.....	82
— — supplément.....	1528
Diazurine.....	307
DIBENZILE DIAMINÉ (couleurs azoïques dérivées).....	374
DIBENZYLDIAMINÉ.....	374
DICRÉSYLMÉTHANE (couleurs dérivées).....	884
— — (matières premières).....	884
DIHYDROQUINOXALINES.....	813
Diméthyl (orangé de).....	167
— p.-phénylène diamine (couleurs azoïques dérivées).....	156
Diméthylaniline (orangé de).....	167
— — phtaléine.....	1168
— — 3 SULFONIQUE.....	32
DIMÉTHYLANTHRACÈNE.....	1363
— ANTHRACHRYSONE.....	1364
— ANTHRAFLAVIQUE.....	1363
— ANTHRAGALLOL.....	1363
— ANTHRARUFINE.....	1363
— ANTHRAQUINONE.....	1363

DIMÉTHYLANTHRAQUINONE DIHYDROXYLÉE.....	1363
— — TRI —	1363
— — TÉTRA —	1364
— BENZDIHYDROXYANTHRAQUINONE.....	1365
— THIONOLINE.....	667
DINITRANILINE (couleurs azoïques dérivées).....	176
DINITROAMINODIPHÉNYLAMINE — —	1566
— CRÉSOLS.....	10
— PHÉNOL.....	8
— — AMINÉ.....	14
— — SULFONIQUE.....	9
— α -NAPHTOL.....	10
— — (recherches sur les fibres).....	15
— β - —	13
— — SULFONIQUE.....	13
DIOXINDOL.....	1467
Dioxine [L.].....	1450
DIOXYBENZIDINE (couleurs azoïques dérivées).....	316
DIOXYNAPHTALÈNES 1.2.....	64, 1521
— — 4 sulfonique.....	1521
— — 5 —	1521
— — 6 —	64
— — 7 —	1522
— — sulfonique sans constitution.....	64
— — 3.6 disulfonique.....	64
— — 6.8 —	64
— 1.3 dinitrosé.....	1449
— — nitrosé.....	1449
— 1.4.....	64, 1522
— 1.5.....	65, 1522
— — 2 sulfonique.....	65
— 1.6.....	65, 1522
— — 3 sulfonique.....	1522
— — 4 —	65
— 1.7.....	65
— — 6 carbonique.....	65
— — 3 sulfonique.....	66
— — 3 sulfonique, 6 carbonique (ac. nigrotique).....	66
— — 4 —	1522
— — 4 — 2 carbonique.....	1522
— — 3.6 di — (ac. chromotropique).....	67, 1522
— 1.8.....	66, 1522
— —	66, 1522
— — carbonique.....	66, 1522
— — 3 sulfonique.....	66, 1523
— — 4 —	67, 1523
— — 2.4 disulfonique.....	1523
— — 3.6 —	1523
— 2.3.....	67, 1523
— — 6 sulfonique.....	68, 1523
— — 6.8 disulfonique.....	1523
— 2.5.....	68
— 2.6.....	68, 1523
— — 3 carbonique.....	69
— — sulfonique.....	69
— 2.7.....	69, 1523

TABLE DES MATIÈRES.

1601

DIOXYNAPHTALÈNES 2.7 3 sulfonique.....	1523
— — nitrosé.....	1449
— 2.8	69
— sans constitution.....	69
DIPHÉNÉTIDINE (o.) (couleurs azoïques dérivées).....	316
DIPHÉNOLS (action sur les diazoïques).....	107
DIPHÉNYLAMINE SULFONIQUE.....	32
DIPHÉNYLAMINE (AMINO-DINITRO) (couleurs azoïques dérivées).....	156
Diphénylamine (Bleu de — à l'alcool).....	1003
— — méthyl.....	1007
DIPHÉNYLCRÉSYLMÉTHANE (couleurs dérivées).....	1050
DIPHÉNYL 2 CRÉSYLMÉTHANE (couleurs <i>p.</i> -triaminées).....	1055
— — — (— — méthyléthylées).....	1055
— 3 — — (— — <i>p.</i> -diaminées).....	1054
— — — (— — —).....	1056
— 2 CRÉSYLMÉTHANOL (couleurs <i>p.</i> -monaminées).....	1050
— — — (— — méthylées).....	1050
— — — (— — <i>p.</i> -diaminées).....	1050
— — — (— — —).....	1050
— — — (— — — éthylées).....	1053
— — — (— — — méthyléthylées).....	1054
DIPHÉNYLIQUES (BASES).....	270
DIPHÉNYLMÉTHANE (couleurs dérivées).....	851
— (— — , bibliographie).....	897
— (— — , brevets).....	898
— (— — — , supplément).....	1560
— (— — — , généralités).....	851
— (— — — , nomenclature).....	854
— (— — — , supplément).....	1560
— (— — — , technique).....	892
— (— — — directement du).....	863
— (matières premières dérivées).....	856
— DIAMINÉ.....	856
— — DIÉTHOXYLÉ.....	858
— — DIÉTHYLDIBENZYLÉ.....	858
— — DIPHÉNYLÉ.....	856
— — DIMÉTHYLDIBENZYLÉ.....	857
— — EXO-CYANURE.....	857
— — — SULFONIQUE.....	857
— — TÉTRAMÉTHYLÉ.....	857
— — — DIHYDROXYLÉ.....	858
— — TÉTRÉTHYLÉ.....	858
— — TÉTRÉTHYLEDIHYDROXYLÉ.....	859
DIPHÉNYLMÉTHANOL DIAMINÉ.....	861
— — — DIMÉTHYLÉ.....	862
— — — ÉTHYLBENZYL SULFONIQUE.....	862
— — — EXO-CYANURE.....	865
— — — TÉTRAMÉTHYLÉ.....	862
— — — TÉTRÉTHYLÉ.....	865
DIPHÉNYLMÉTHANONE (couleurs dérivées).....	875, 1563
— (— — — , brevets).....	902
— — — HYDROXYLÉE.....	877
— — — (dérivés de la).....	859
— — — DIAMINÉE.....	859
— — — — DIMÉTHYLÉE.....	859
— — — — TÉTRAMÉTHYLÉE.....	859

DIPHÉNYLMÉTHANONE DIAMINÉE	DIMÉTHYL DIBENZYLÉE.....	861
—	— DIMÉTHYL DIÉTHYLÉE.....	860
—	— SULFONIQUE.....	860
—	— TÉTRÉTHYLÉE.....	860
DIPHÉNYLMÉTHANETHIOL-DIAMINO-TÉTRAMÉTHYLÉ.....		863
DIPHÉNYLMÉTHANETHIONE-DIAMINO-TÉTRAMÉTHYLÉE.....		861
DIPHÉNYLNAPHTHYLMÉTHANE (couleurs dérivées).....		1109
—	(— — technique).....	1111
—	(— <i>p.</i> -diaminées).....	1109
—	(— <i>p.</i> -triaminées).....	1109
—	(— <i>p.</i> -dihydroxylées).....	1111
—	(— <i>p.</i> -diamino <i>p.</i> -hydroxylées).....	1111
DIPHALIQUE (PHTALÉINE DE L'AC.).....		1199
Dirésorcinephtaléine.....		1190
Double écarlate extra S [A.].....		211
— — brillant 3 R [By.].....		211
— — — G [A.].....		211
Écarlate		1062
— [P.].....		225
— J [Mo.].....		1190
— G.....		195
— G R [A.].....		195
— R [By.].....		195
— de Biebrich.....		227
— de crocécine 3 B [By.].....		225
— — 7 B [By.].....		241
— de cochenille G [Sch.].....		145
— — 2 R [Sch.].....		181
— — 4 R [Sch.].....		193
— pour coton [B.].....		221
— diamine [C.].....		287
— — (applications).....		471
— — (— échantillon n° 47 sur laine).....		470
— — (réactions sur les tissus).....		412
— — 3 B [C.].....		1533
— direct B [K.].....		1535
— — R [K.].....		1535
— double [K.].....		225
— — brillant G [A.].....		211
— — — 3 R [By.].....		211
— — extra S [A.].....		211
— d'éosine [C.].....		1190
— d'induline [B.].....	752,	797
— pour laine R [Sch.].....		193
— palatin [B.].....		195
— — A [B.].....		195
— — 3 R [B.].....		195
— — 4 R [B.].....		195
— (vieil) [By.].....		227
ÉMODINE		1863
ENVERS NOIR (Tissu dit) (Échantillon n° 120 imprimé sur coton).....		821
Éosamine B [A.].....		1531
Éosine [P.].....	1184,	1277
— (applications).....		1211
— (— échantillon n° 182 sur laine).....		1210

Éosine (éthers).....	1185
— (préparation industrielle).....	1201
— (sels).....	1185
Éosine A [B.].....	1184
— A extra [D. H.].....	1184, 1277
— B.....	1184, 1186
— B [L.].....	1190, 1279
— B B [I.].....	1277
— B N [B.].....	1190, 1279
— B W.....	1190
— 3 G.....	1183, 1275
— G G F [C.].....	1184, 1277
— J [B.].....	1187
— 3 J ou 4 J extra [L.].....	1184, 1277
— S [B.].....	1186, 1277
— à l'alcool [B.].....	1185, 1186, 1277
— bleuâtre.....	1187, 1277
— (Écarlate d') [C.].....	1190, 1279
— à l'iode B.....	1187
— à l'iode G.....	1186, 1277
— jaunâtre [A.].....	1184, 1277
— (méthyl) [Mo.] [I.].....	1185, 1277
— (—) [A.].....	1279
— (Orangé d').....	1185, 1275
— soluble à l'eau [Mo.].....	1184, 1277
Erika [A.].....	553
— (échantillon n° 81 sur coton).....	555
— (réactions sur les tissus).....	562
Erythrine.....	1277
— (méthyl).....	1185
— X [B.].....	221
Erythrosine [B.] [M.] [P.].....	1187, 1277
— (applications).....	1211
— (— échantillon n° 183 sur laine).....	1211
— (préparation industrielle).....	1203
— B [A.].....	1187, 1277
— B [I.].....	1188
— D [C.].....	1227
— G [R.].....	1186, 1277
— J [Mo.].....	1277
— jaunâtre [D. H.].....	1277
ERYTHROXYANTHRAQUINONE.....	1321
— (dérivé aminé).....	1321
— (— carbonique).....	1321
— (— sulfonique).....	1321
Essaine.....	1445
ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.....	965
— (Vert à l').....	946
Ethylène (Bleu d') [O.].....	659
ÉTHOXYBENZIDINE (couleurs azoïques dérivées).....	296
— (m.-MÉTHYL) — —.....	326
Ethylrosinduline.....	765
Eupitonique (Ac.).....	1046, 1247
Eurhodines.....	3, 679, 683
— (brevets).....	696
— (généralités).....	681

Eurhodines (historique).....	681
— (nomenclature).....	683
— (supplément).....	1547
— (technique).....	695
Eurhodol	692
Eurhodols	679, 692
— (généralités).....	681
— (historique).....	681
— (technique).....	695
EUXANTHIQUE (Ac.).....	883
EUXANTHONE	883
Excelsior (Bleus) [D.].....	758
Flavaniline	842
— S [M.].....	843
— (iso).....	842
Flavaurine	69
Flavéosine [M.].....	1132, 1265
Flavine diamant.....	173
Flavophénine	273
Flavopurpurine	1347, 1423
— (applications).....	1379
— (— échantillon n° 194 sur alumine).....	1382
— (— échantillon n° 205 sur mordants de fer et d'aluminium).....	1390
— (ac. sulfonique).....	1348, 1377
Flavopurpurine et isopurpurine sur alumine (échantillon n° 196).....	1382
— (Bordeaux).....	1361, 1423
— (Cyanine).....	1427
FLUORANES	1147
Fluorescéine	1178
— BENZYLÉE.....	1182
— (dérivés bromés).....	1183
— (— bromonitrés).....	1190
— (— carboxylés).....	1187
— (— chlorés).....	1183
— (— chlorobromés).....	1187
— (— nitrés).....	1191
— (— iodés).....	1183
— (— nitrés).....	1187
— (éthers éthyliques).....	1180
— (— méthyliques).....	1180
— (préparation industrielle).....	1201
Fluorindine	813, 1560
— (homo).....	812
— (— quinone).....	812
Fluorindines	812
Fond rouge [Cz].....	181
Francéines	1493
Fuchsia [I.].....	712
Fuchsine [B.] [By.] [C.] [P.] [M.].....	1056, 1063, 1251
— (applications sur coton).....	1100
— (— — échantillon n° 151).....	1101
— (— — sur cuir).....	1103
— (— — échantillon n° 154).....	1102
— (— — sur papier).....	1103

TABLE DES MATIÈRES.

1605

Fuchsine (applications sur papier) <i>échantillon n° 155</i>).....	1102
— (— sur soie.....)	1103
— (— — <i>échantillon n° 152</i>).....)	1101
— (couleurs azoïques dérivées).....)	386
— (préparation industrielle, fig. 24 et 25).....)	1078
— (procédé à l'ac. arsénique).....)	1059, 1079
— (— Coupier).....)	1060, 1085
— (— synthétique).....)	1061
— acide [P.] [M.].....)	1064, 1251
— — (applications sur laine).....)	1103
— — (— — <i>échantillon n° 56</i>).....)	1102
— — (préparation industrielle).....)	1087
— brevetée M L B [M.].....)	1121, 1263
— — (<i>échantillon n° 169 sur laine</i>).....)	1122
— S [A.] [D.].....)	1064, 1251
Gallacétophénone)	876, 891, 1560
Gallamine (Bleu) [G.].....)	605
Gallanilique (Violet) [D. H.].....)	606
— P S (Indigo) [D. H.].....)	608
Galléine [B.] [By.] [M.] [D. H.].....)	1190, 1279
— (applications).....)	1215
— (— — , <i>échantillon n° 188 sur laine</i>).....)	1214
— (dérivés chlorés).....)	1193
GALLÉINE (HYDRO))	1191
Galline)	1191
Gallocyanilide)	608
Gallocyanine [D. H.].....)	604, 617
— B S [D. H.].....)	604
— (applications).....)	632
— (préparation).....)	629
— — (<i>échantillon n° 94, impression sur coton</i>).....)	634
— (réactions sur les tissus).....)	626
Galloflavine [B.].....)	1490
— (applications, <i>échantillon n° 248 sur laine</i>).....)	1484
— (— — teinture).....)	1490
GALLOL)	1190
Gambine R [H.].....)	1446
— Y [H.].....)	1447
— (dérivé carbonique).....)	1447
GARANCE (LAQUE DE))	1348
Gentiséine)	881
Gentisine)	882
Géranine)	1062
— 2 B [By.].....)	553
— G [By.].....)	547
— (<i>échantillon n° 77 sur coton</i>).....)	547
— (réactions sur les tissus).....)	562
Giroflé)	714
Grenat d'alizarine [M.].....)	1331, 1377, 1414
— — (sur fer, chrome et aluminium, <i>échantillon n° 211</i>).....)	1394
— — (impression avec fond — , <i>échantillon n° 212</i>).....)	1394
— azorubine [P.].....)	205
— — (applications).....)	459
— — (— — , <i>échantillon n° 29 sur laine</i>).....)	458
— — (réactions sur les tissus).....)	411

Grenat S [D.].....	1065, 1088
— soluble.....	9
Gris azoïque [D. H.].....	385
— benzoïque [By.].....	389
— diamine G [C.].....	1533
— direct B [I.].....	337
— — B [P.].....	776
— — J [P.].....	776
— — R [P.].....	776
— — R [I.].....	275
— Zambèse [A.].....	1533
Guinée (Vert) B [A.].....	963
— — BV [A.].....	964
— (Violet 4 B).....	1564
Hélianthine [B.].....	167
Hélio-chryisine	13
Héliotrope au tannin [C.].....	1532
— [By.].....	309
— (applications).....	475
— (— , échantillon n° 53 sur coton).....	474
— (réactions sur les tissus).....	474
Helvétia (Vert).....	956
Hesse (Brun B B de) [L.].....	277
— (— M M) [L.].....	339
— (Jaune de) [A.] [By.] [L.].....	371
— (Pourpre B de).....	371
— (Pourpre D de) [A.] [By.] [L.].....	369
— (Pourpre N de) [A.] [By.] [L.].....	369
— (Pourpre brillant de) [A.] [By.] [L.].....	371
— (Violet de).....	373
Hœchst (Nouveau bleu de) [M.].....	1008, 1241
Hofmann (Violet) [P.].....	1069, 1105
Homofluorescéine	1123, 1263
— rhodamine [B.].....	1275
HYDRONAPHTOQUINONE α - α	64
— α - β	64
Hydroquinoléine safranine	715
HYDROXYANTHRAFLAVIQUE (AC.).....	1347
— (AC. ISO.).....	1348
— QUINONES (tableau général des).....	1356
Hydroxichryszine	1349
Hydroxypurpurine	1352
HYSTAZARINE	1341
HYDRAZINIQUES (couleurs).....	567
— — (tableau des).....	570
— — (brevets sur les).....	572
HYDRAZOÏNES	568
HYDRAZOÏQUES (couleurs).....	2, 567
HYDROL (TÉTRAMÉTHYLDIAMINOBENZ-).....	862
— (Bleu d').....	863
Hydroléine	865, 889
ICONOGÈNE	72
Indamine [W. N.].....	791
INDAMINES	2, 575

Indamines (généralités).....	575
— (méthodes générales de préparation).....	577
— (propriétés).....	577
— (réactions).....	577
— aminées	578
— aminohydroxylées	583
— hydroxylées	583
— N extra (bleu) [M.].....	1544
Indazine M [C.] [P.].....	757, 793, 1554
— (applications).....	804
— (— , <i>échantillon n° 107 sur coton</i>).....	804
Indigo artificiel	1477
— — (applications).....	1482
— — (dérivés carboxylés).....	1478
— — (— halogénés).....	1477
— — (— nitrés).....	1478
— — (— sulfoniques).....	1479
— — (diéthyl).....	1479
— — (diméthyl).....	1479
— — (homologues de).....	1479
— — (α -naphtyl).....	1481
— — (β - —).....	1481
— — (<i>o.</i> tolu —).....	1480
— — (<i>p.</i> tolu —).....	1480
— — (xylyl).....	1481
— — (Sel d') [K.].....	1475
— — (applications).....	1483
— — (— , <i>échantillon n° 248 imprimé sur coton</i>).....	1483
Indigos artificiels	1461
— — (alcoylés).....	1479
— — (bibliographie).....	1485
— — (brevets).....	1486
— — (généralités).....	1461
— — (homologues).....	1480
— — (synthèse avec l'indol).....	1464
— — (— avec l'isatine).....	1467
— — (— avec la bromacétanilide).....	1469
— — (— avec l' <i>o.</i> -amino-acétaphénone).....	1470
— — (— avec l' <i>ac.</i> cinnamique).....	1471
— — (— avec l'aldéhyde benzoïque).....	1474
— — (— avec le phénylglycolle).....	1475
Indigo gallanilique PS [D. H.].....	608
— — — (applications).....	635
— — — (— , <i>échantillon n° 95 sur laine</i>).....	634
— — — (préparation).....	630
Indigo liquide	573
— purpurine	1482
Indirubine	1466, 1482
Indisine	759
Indogène	1465
Indogène (Bleu)	761
INDOÛNIQUE (AC.)	1466
INDOÛNE	1466, 1482
Indoïne [B.].....	217
— (applications).....	459
— — (<i>échantillon n° 32 sur coton</i>).....	461

Indulines (sulfonation).....	800
— (Supplément).....	1552
— — (brevets).....	1559
— — (relations entre les indulines et les safranines).....	1549
— (technique).....	798
— (teinture du coton avec les).....	801
— (— de la laine —).....	801
— (— de la soie —).....	801
— aminées.....	750
— (benz.).....	751, 1553
— hydroxylées.....	782
— (napht).....	772, 1555
— (naphto-benz.).....	751, 1555
— (— -tolu).....	752
— (à noyau gras).....	751
INDULONES	680, 1557
— AMINÉES.....	779, 1557
ISATINE	1467
— SULFONIQUE.....	1469
ISATIQUE (AC.)	1469
ISONAPHTAZARINE	836
ISONITROSAMINES	1444
IONITROSÉES (couleurs)	1443
ISONITROSOPHÉNOLS	1445
Isopurpurine	1348
— (applications sur coton).....	1379
— (— — , échantillon n° 195 sur alumine).....	1382
— (— — — n° 206 sur fer et aluminium).....	1390
— (acide sulfonique).....	1349
— (Bordeaux d').....	1361, 1423
— (Cyanine d').....	1427
ISOPURPURIQUE (AC.)	9
IOSOSUCCINÉINES	1197
Jaune 2 A [P.]	167
— O S [P.]	11
— T	169
— W [By.]	191
— acide	167
— — [A.] [P.]	167
— — D [A.]	167
— — G	167
— — R [K.]	191
— — S	11
— — (applications).....	17
— — (préparation industrielle).....	16
— — (recherche sur les fibres).....	15
— — azoïque [A.]	167
— — solide [P.] [A.]	167
— — (applications).....	448
— — (— — échantillon n° 16 sur laine).....	449
— d'acridine [L.]	886, 891
— alcalin [D.]	551
— à l'alcool	141
— d'alizarine A [B.]	877, 891, 1560
— — (préparation).....	893

Jaune d'alizarine G [B.]	876, 891, 1560
— — (préparation)	893
— — (applications)	895, 1560
— — (— échantillon n° 127 sur coton)	896
— — W [B.]	887, 891
— — 3 G [By.]	1532
— — G G [M.]	159
— — (applications)	447
— — (— échantillon n° 11 sur coton)	446
— — (réactions sur les fibres)	409
— — R [M.]	161
— — (applications)	447
anglais	10
d'aniline	141, 167
— — (préparation industrielle)	425
d'anthracène [By.]	1489
— — B N [C.]	1532
azoïque [M.]	167
d'azuline	7
beurre	14
brillant [Sch.]	12
— — [A.] [By.] [L.]	371
— — [P. Co.]	167
carbazol [B.]	269
— — (applications)	467
— — (— échantillon n° 42 sur coton)	466
— — (réactions sur les tissus)	412
chloramine [By.]	549
— — (échantillon n° 84 sur coton)	555
— — (réactions sur les tissus)	562
chrome R extra [By.]	1532
Clayton [Cl. Co.]	552
coton G [B.]	363
— — (applications)	480
— — (— échantillon n° 63 sur coton)	481
— — R [B.]	551
de crésotine G [O.]	275
— — R [O.]	337
de crocéine	13
pour cuir	1139
— — R [P.]	1139
diamant G [By.]	149
— — R [By.]	151
diamine N [C.]	299
direct [A.] [By.]	329
— — G [K.]	1450
— — (applications)	1457
— — (— échantillon n° 239 sur coton)	1453
— — 3 G [K.]	1450
empereur	6
foulon [D.]	1531
— — [P.]	377
de Hesse [A.] [By.] [L.]	371
des Indes [C.]	167
indien	882
— — (constitution)	883

Jaune indien (applications).....	891
— (applications, <i>échantillon</i> n° 28 sur papier).....	897
— [By.].....	167
— pour laine [B.].....	149
— de Lancaster.....	18
— mais.....	21
— de Manchester.....	10
— de Martius.....	10
— (recherche sur les fibres).....	15
de méthanile [P.] [O.] [B.] [A.].....	165
— (applications).....	447
— (— <i>échantillon</i> n° 13 sur laine).....	446
— (réactions sur les fibres).....	409
— bromé [P.].....	165
mimosa G.....	560
— (<i>échantillon</i> n° 88 sur coton).....	561
Mékong [D. H.].....	385
— (applications).....	484
— (— <i>échantillon</i> n° 70 sur coton).....	485
Mikado.....	23
de naphthaline.....	10
de naphtol S [B.].....	11
de naphtylamine.....	10
de nitrazine [O.].....	571
nouveau.....	9; 167
— [By.].....	167
— L [K.].....	167
d'or [P.].....	10
— (préparation industrielle).....	15
— [By.].....	169
— Mikado 2 G et 4 G [L.].....	23
— (recherche sur les tissus).....	24
— diamine [C.].....	269, 1529
— (applications).....	467
— (— <i>échantillon</i> n° 42 sur coton).....	466
— (réactions sur les tissus).....	412
d'Orient.....	1186, 1277
Oriol [G.].....	551
— (<i>échantillon</i> n° 80 sur coton).....	551
— (réactions sur les tissus).....	552
de Philadelphie.....	1159
de picryle.....	7
de quinoléine à l'alcool [A.] [B.] [By.].....	843
— soluble [A.] [B.] [By.].....	844
— (<i>échantillon</i> n° 122 sur soie).....	844
résistant au savon [P.].....	151
— (recherche sur les fibres).....	409
de résorcine [A.].....	169
salicyle A.....	9
— B.....	9
safran.....	10
soleil.....	21
— (applications).....	22
— (recherche sur les fibres).....	24
solide.....	11
— diamine B [C.].....	1542

Jaune solide [B.] [By.].....	167
— — (préparation industrielle).....	428
— — G.	167
— — — extra [By.].....	167
— — — N [P.].....	189
— — — R [B.].....	190
— soufre.....	11
— sulfanile.....	273
— thiazol [By.].....	552
— — (réactions sur les tissus).....	562
— Victoria.....	10
Java (Bleu de) [P. Co].....	1075
JUGLON	837
JUTE (blanchiment du).....	440
— (teinture et impression des azoïques sur).....	440
— (— avec les phtaléines).....	1207
— (— avec les couleurs dérivées de la fuchsine).....	1032
Kermesine (orangé de) [L.].....	191
LAINÉ (blanchiment).....	438
— (formation directe des azoïques par impression sur).....	435
— (impression des couleurs azoïques).....	439
— (— avec les bleus Victoria).....	112
— (mordançage à l'alumine).....	1413
— (— au chrome).....	438
— (teinture avec les couleur d'alizarine).....	1411
— (— avec les couleurs azoïques).....	438
— (— avec les couleurs dérivées de la parafuchsine).....	1031
— (— avec les bleus Victoria).....	1112
— (— avec les phtaléines).....	1207, 1211
— (teinte avec l'alizarine cyanine G sur Cr, échantillon n° 230).....	1410
— (— — — — — R sur Cr, — n° 229).....	1409
— (— — — — — azofuchsine G, — n° 21).....	453
— (— — — — — bleu d'alizarine SNG sur Cr, — n° 231).....	1410
— (— — — — — S W sur Cr, — n° 234).....	1413
— (— — — — — S W N sur Cr, — n° 232).....	1410
— (— — — — — acide 2 B sur Cr, — n° 233).....	1413
— (— — — — — alcalin, — n° 159).....	1105
— (— — — — — cyanol, — n° 168).....	1119
— (— — — — — de naphlyte, — n° 113).....	808
— (— — — — — patentié, — n° 135).....	985
— (— — — — — solide 3 R, — n° 103).....	803
— (— — — — — Victoria B, — n° 163).....	1113
— (— — — — — Victoria B nouveau, — n° 165).....	1113
— (— — — — — bordeaux B, — n° 24).....	454
— (— — — — — brun acide, — n° 18).....	450
— (— — — — — d'anthracène sur Cr, — n° 228).....	1409
— (— — — — — céruléine S W, — n° 190).....	1214
— (— — — — — chrysoïne, — n° 17).....	450
— (— — — — — crocétine 3 R, — n° 34).....	461
— (— — — — — — brillante, — n° 33).....	461
— (— — — — — cyanine, — n° 136).....	985
— (— — — — — cyclamine, — n° 184).....	1210
— (— — — — — écarlate diamine, — n° 47).....	470
— (— — — — — éosine, — n° 182).....	1210

TABLE DES MATIÈRES.

1613

LAINE (teinte avec l'érythrosine,	échantillon n° 183).....	1210
— — fuchsine acide,	— n° 156).....	1102
— — — brevétée,	— n° 169).....	1122
— — galleïne,	— n° 188).....	1214
— — galloflavine,	— n° 248).....	
— — grenat azorubine,	— n° 29).....	458
— — indigo gallanilique,	— n° 95).....	634
— — induline R extra,	— n° 105).....	803
— — jaune acide,	— n° 16).....	449
— — — métanile,	— n° 13).....	446
— — — naphtol,	— n° 1).....	18
— — méthylphosphine,	— n° 172).....	1140
— — nacarat,	— n° 25).....	454
— — noir d'alizarine WR,	— n° 121).....	839
— — — bleu B,	— n° 40).....	465
— — — naphtol 3 B,	— n° 38).....	465
— — — phénylène,	— n° 37).....	462
— — — Victoria B,	— n° 36).....	462
— — orange II,	— n° 19).....	450
— — — IV,	— n° 14).....	449
— — ponceau brillant R,	— n° 30).....	45
— — — 2 R,	— n° 23).....	454
— — rhodamine,	— n° 173).....	1205
— — rocelline,	— n° 26).....	457
— — rosazine,	— n° 112).....	808
— — rouge d'alizarine S sur Al,	— n° 222).....	140
— — — sur Cr,	— n° 227).....	1409
— — substitut d'orseille 3 VN,	— n° 12).....	446
— — sulfone azurine,	— n° 52).....	493
— — tartrazine,	— n° 89).....	569
— — uranine,	— n° 181).....	1209
— — violet A 2 R,	— n° 180).....	1209
— — — à l'acide 6 B N,	— n° 147).....	1035
— — — alcalin,	— n° 146).....	1033
— — — cristallisé,	— n° 141).....	1031
— — — à l'éthyle,	— n° 142).....	1030
— — — formyle,	— n° 149).....	1034
— — — de fuchsine,	— n° 158).....	1105
— — — Hofmann,	— n° 157).....	1105
— — — solide à l'acide 40 B,	— n° 148).....	1034
— — vert d'alizarine acide G sur Cr,	— n° 235).....	1413
— — — naphtol,	— n° 239).....	1453
— — — solide,	— n° 137).....	985
— — — sulfo B,	— n° 133).....	982
— — — sulfo J,	— n° 134).....	982
LEUCANILINE.....		1064
— — PARA.....		988
LEUCAURAMINE.....		870
LEUCAURINE.....		1040
LEUCO-THIONINE.....		651
— — THIONOL.....		669
— — BLEU MÉTHYLENE.....		657
Léviline (Bleu de).....		761
LIN (application des azoïques sur).....		439
Lutécienne.....		169
— — {P}.....		1190, 1279

Lutécienne (applications).....	1211
— (— <i>échantillon</i> n° 187 sur laine).....	1213
— (préparation industrielle).....	1203
Lutéoline.....	197
Maclurine.....	879
Magenta.....	1056
— acide [B.].....	1064
Malachite (vert) [P.] (Voir <i>Vert malachite</i>).....	946
Manchester (Jaune de).....	10
Mandarine.....	169
— G extra [A.].....	169
Marron (préparation industrielle).....	1084
— S [B.].....	1065, 1088
— d'alizarine [B.].....	1330, 1377, 1419
Martius (Jaune de).....	10
Mauve azoïque B [O.].....	341
Mauvéine.....	759, 791
MAUVINDON.....	779, 1556
Mékong (jaune) [D. H.].....	385
Mercaptoïques (ac.).....	1497
Métanile (jaune de) [P.].....	165
— — bromé [P.].....	165
— orangé I [I.].....	167
— — II [I.].....	167
Métazurine B [D. H.].....	385
— (applications).....	484
— (— <i>échantillon</i> n° 68 sur coton).....	485
— R [D. H.].....	483
— V [D. H.].....	483
— brillante V [D. H.].....	483
— — 2 V [D. H.].....	483
— — (applications).....	483
— — (— <i>échantillon</i> n° 67 sur coton).....	482
MÉTHYLACÉTANILIDE (action de PhOCl ³).....	1491
Méthylalizarine.....	1362
— quinizarine.....	1362
MÉTHYLANTHRACÈNE.....	1362
— ANTHRAQUINONE.....	1362
— — HYDROXYLÉE.....	1362
— — DI —.....	1362
— — TRI —.....	1363
— benzoflavine.....	1265
Méthylène (Azur de).....	658
— (Bleu) (Voir <i>Bleu méthylène</i>).....	653
— (— d'homme).....	662
— (— nouveau).....	663
— (Rouge de).....	659
— (Vert).....	658
— (Violet de).....	667
— — [D. H.].....	714
Méthylérythrine.....	1185
— éosine [A.].....	1190, 1279
— — [Mo.] [I.].....	1185
Méthylorangé.....	167
Méthylphénylrosinduline.....	771

Méthylphosphine [M.].....	1135, 1267
— (échantillon n° 172 sur laine).....	1140
MÉTHYL-THIONOLINE	667
Metternich (Vert)	1068
Morphine (Violet de)	1491
MUNJUSTINE	1336
Muscarine [D. H.].....	607, 619
— (Anilide de la).....	608
— (applications).....	635
— (préparation).....	629
— (réactions sur les tissus).....	626
Nacarat [P.].....	205
— (applications).....	455
— (— échantillon n° 25 sur laine).....	454
— (réactions sur les tissus).....	410
Naphtaléine	1198
NAPHTALÈNE (couleurs dérivées).....	835
— supplément.....	1559
NAPHTALIDE DU BLEU MELDOLA	602
Naphtaline (Jaune de)	10
NAPHTALIQUE (Ac.)	836
— CHLORE.....	837
— NITRÉ.....	837
Naphtazarine	857, 1561
— (préparation).....	838
— (Iso).....	836
Naphtazine (Bleu de) [D.].....	761
Naphtazurine [O.].....	351
— (applications).....	476
— (— échantillon n° 58 sur coton).....	477
— (réactions sur les tissus).....	415
Naphteurhodols	694
Naphtindamines	576
Naphtinduline (α - β -SYM.).....	772, 789
— (— ANILIDE).....	773
— (α - β -PHÉNYL).....	775
— (— ANILIDE).....	775
Naphtindulines	772
Naphtindulones	781
Naphtine S [P.].....	1448
— (applications).....	1457
— (— sur Fe, échantillon n° 241).....	1455
— (— Co — n° 242).....	1455
— (— Ni — n° 243).....	1455
— (— Cr — n° 244).....	1456
— (— U — n° 245).....	1456
— (— mélange de mordants).....	1456
Naphtionique (Ponceau) [P.].....	205
Naphtobenzindamines	576
— benzindulines.....	765
— benzindulones.....	780
— benzoxazines.....	595, 599
Naphtocyanine [E. P.].....	275
NAPHTOL (α).....	10, 52
— — CARBONIQUE.....	52

NAPHTOL (α -)	2	4	SULFONIQUE.....	52
—	—	—	DINITRÉ.....	10
—	—	—	β -NITROSÉ.....	1446
—	—	—	SULFONIQUES.....	1518
—	2	—	SULFONIQUE.....	53, 1518
—	3	—	54, 1518
—	4	—	54, 1518
—	5	—	54, 1519
—	6	—	1519
—	7	—	55, 1519
—	8	—	55, 1519
—	—	—	(sultone).....	55
—	2.4	—	DISULFONIQUE.....	55, 1519
—	2.7	—	55
—	3.6	—	56, 1519
—	3.7	—	56, 1519
—	3.8	—	56
—	—	—	(sultone).....	56
—	—	—	(amide).....	56
—	4.6	—	56
—	4.7	—	57, 1519
—	—	—	2 CARBONIQUE.....	1519
—	5.7	—	57
—	4.8	—	(sultone).....	57
—	—	—	(amide).....	57
—	5.8	—	58, 1519
—	—	—	(sultone).....	58
—	—	—	(sans constitution).....	58
—	2.4.7	—	TRISULFONIQUE.....	58, 1519
—	2.4.8	—	1519
—	3.6.8	—	58
—	—	—	(sultone).....	59
—	—	—	(amide).....	59
—	—	—	TRINITRÉ.....	11
—	—	—	TÉTRANITRÉ.....	13
—	—	—	(Orangé de) [A.].....	169
(β -)	—	—	59
—	—	—	CARBONIQUE.....	59
—	3	—	(β -oxynaphtoïque).....	59
—	—	—	6 sulfo (ac. L.).....	59
—	—	—	8 — (ac. S.).....	60
—	—	—	6.8 disulfo.....	60
—	—	—	DINITRÉ.....	13
—	—	—	α -NITROSÉ.....	1447
—	—	—	— AZOÏQUES (dérivés).....	1451
—	—	—	(dérivé bisulfite).....	1448
—	—	—	(— carbonique).....	1448
—	—	—	(— sulfonique).....	1448
—	—	—	β -SULFONIQUES.....	60
—	5	—	SULFONIQUE (ac. α de Schultz).....	61, 1520
—	6	—	(ac. de Schaeffer ou d'Armstrong).....	61, 1520
—	7	—	(ac. F, ac. ξ).....	62, 1520
—	8	—	(ac. α , ac. crocétique, ac. de Rumpf, ac. Bayer, ac. β de Schultz).....	62, 1520
—	1.7	—	DISULFONIQUE.....	1520
—	3.6	—	(ac. α , ac. R).....	62, 1520

TABLE DES MATIÈRES.

1647

NAPHTOL (β -)	3.7	DISULFONIQUE (ac. F ou δ de Cassella).....	63, 1521
—	4.8	— (ac. γ , ac. J ou G).....	63, 1521
—	6.8	—	1521
—	1.3.7	—	1521
—	3.5.7	—	1521
—	3.6.7	TRISULFONIQUE.....	1521
—	3.6.8	—	63, 1521
—	1.3.6.7	TÉTRASULFONIQUE.....	1521
—		(Orangé de).....	169
—	3 B	(Noir de) [C.] (applications).....	464
—	6 B	[C.]	251
—		(Jaune de).....	11
—	B	(Vert) [C.].....	1448
NAPHTOLS AMINOSULFONIQUES (Voir AMINONAPHTOLS).....			71, 1524
—		(couleurs dérivées).....	1493
—		(THIO).....	63
—		SULFONIQUES (préparation industrielle).....	420
NAPHTOLSULFONIQUES (β -).....			1520
—		(généralités).....	1520
Naphtol (noir) (voir <i>Noir naphtol</i>).....			1532
NAPHTO PHÉNANTHÈNEURHODOLS			695
NAPHTOQUINONE (α -) (couleurs dérivées).....			836
—		(β -) (—).....	836
NAPHTOQUINONES (couleurs dérivées).....			836
—		(bibliographie).....	840
—		(brevets)	840
NAPHTOLU-OXAZINES.....			603
Naphtorubine [By.].....			201
NAPHTOXAZINES.....			595, 599
NAPHTYLAMINE (α -).....			33
—		(couleurs azoïques dérivées).....	198
—		NITRÉE —	200
—	4	SULFONIQUE —	204
—	5	—	208
—	4.7	DI —	208
—		SULFONIQUE	33, 1513
—		(généralités).....	1513
—	2	—	35
—	3	—	35
—	4	—	36
—	5	—	36
—	6	—	36
—	7	—	36
—	8	—	37
—	2.5	DISULFONIQUE.....	37, 1514
—	2.7	—	37, 1514
—	2.8	—	1514
—	3.6	—	37
—	3.7	—	38
—	3.8	—	38, 1514
—	4.6	—	38, 1514
—	4.7	—	38, 1514
—	4.8	—	39, 1514
—	5.7	—	39
—	5.8	—	39
—	6.8	—	1514

NAPHTYLAMINE (α -)	2.4.7	TRISULFONIQUE.....	39,	1514
—	2.4.8	—		1515
—	3.5.7	—		39
—	3.6.8	—		40
—	4.6.8	—		1515
—	2.8.?	—		40
—	(β).			40
—		(couleurs azoïques dérivées).....		208
—	5	SULFONIQUE —		210
—	6	—		210
—	7	—		212
—	8	—		212
—	6.8	DI —		212
—		SULFONIQUE.....		40
—	1	—		1515
—	5	—		41
—	6	—		41
—	7	—		42
—	8	—		42
—	3	CARBOXYLIQUE.....		1515
—	1.5	DISULFONIQUE.....	43,	1516
—	1.6	—		43
—	1.7	—		1516
—	3.6	—	43,	1516
—	3.7	—	43,	1516
—	4.7	—	43,	1516
—	4.8	—		43
—	5.7	—		1516
—	6.7	—	44,	1516
—	6.8	—		44
—	6.?	—		44
—	1.3.7	TRISULFO.....		1516
—	3.5.7	—		1516
—	3.6.7	—		1516
—	3.6.8	—		44
—	1.3.6.7	TÉTRASULFO.....		1517
—		SULFONIQUES, sans constitution.....		1515
—		(généralités).....		1515
—		(Brun de) [B.].....		205
—		(Jaune de).....		10
—		(Noir D) [C.].....		251
Naphtylcarmin [P. C ^o .]				768
Naphtyle (Bleu de).....				776
— (Bleu B B) [B.].....				305
— (Rouge de) [K.].....				773
— (Violet de).....				773
NAPHTYLÈNE-DIAMINE 1.2				44
—	4	SULFONIQUE.....		45
—	5	—		45
—	6	—		45
—	7	—		45
—	3.6	DISULFONIQUE.....		1517
—	3.8	—		1517
—	1.3	—	45,	1517
—	7	SULFONIQUE.....		1517
—	6.7	DISULFONIQUE.....		1517

TABLE DES MATIÈRES.

1619

NAPHTYLÈNE-DIAMINE	1.4.....	45, 1517
—	— (couleurs azoïques dérivées).....	266
—	— 6 SULFONIQUE.....	46
—	— 7 —.....	46
—	1.5.....	46
—	— (couleurs azoïques dérivées).....	266
—	— 2 SULFONIQUE.....	47, 1517
—	— 4 —.....	47
—	— 3.7 DISULFONIQUE.....	1517
—	— — (couleurs azoïques dérivées)....	268
—	— — SULFONIQUE.....	1518
—	1.6.....	47, 1518
—	— 2 SULFONIQUE.....	47
—	— 4 —.....	47
—	1.7.....	1518
—	1.8.....	47, 1518
—	— 3 SULFONIQUE.....	48
—	— 4 —.....	1518
—	— 5 —.....	48
—	— 2.7 DISULFONIQUE.....	48, 1518
—	— 3.6 —.....	48
—	— 3.6 —.....	1518
—	— 4.5 —.....	48
—	— 3.7 —.....	48
—	2.3.....	49
—	2.5.....	49
—	2.6.....	49
—	— SULFONIQUE.....	49
—	2.7.....	49
—	— DICRÉSYLE.....	50
—	— DIPHÉNYLÉ.....	50
—	2.8.....	50
—	— sans constitution.....	50
—	— SULFONIQUES sans constitution.....	50
—	DIAMINES.....	1517
—	— SULFONIQUES.....	1517
Naphtylène (Rouge de) [B.].....		267
— (Violet de) [C.].....		269
NAPHTIONIQUE (AC.) (couleurs azoïques dérivées).....		204
Narcéine.....		169
Nicholson (Bleu) (Voir <i>Bleu Nicholson</i>).....		1075
Nigramine [W. N.].....		793
Nigrisines [P.].....		776, 793
— (applications).....		810
— (— , échantillon n° 116 imprimé sur coton).....		811
NIGROTIQUE (AC.).....		66
Nil (Bleu de) [B.] (Voir <i>Bleu de Nil</i>).....		599
— N.....		602
Nitralizarine α.....		1333
— β.....		1331, 1376
— γ.....		1334
NITRANILINE (o) (couleurs azoïques dérivées).....		156
— (m.) —.....		156, 1530
— (p.) —.....		158, 1530
Nitrazine (Jaune de) [O.].....		571
NITRÉES (COULEURS).....		2, 5

NITRÉS (COULEURS amino).....	6
— (— applications).....	17
— (— bibliographie).....	18
— (— brevets).....	19
— (— hydroxy-).....	8
— (— liste des).....	5
— (— préparation industrielle).....	16
— (— recherche sur les fibres).....	14
NITRITE DE SODIUM.....	407
Nitrophénine [C.] [By.].....	550
NITROSÉES (COULEURS).....	1445
— (— bibliographie).....	1459
— (— brevets).....	1459
— (— combinaisons avec les phénols).....	1452
— (— dérivés azoïques).....	1451
— (— généralités).....	1443
NITROSO β-NAPHTYLAMINE.....	1444
Nouveau bleu [C.] [By.] (V. <i>Bleu Meldola</i>).....	597
— de Hœchst [M.].....	1008
Nouvelle coccine [A.].....	201
— R [A.].....	207
Nouveau rouge L [K.].....	227
NUCINE.....	837
Noir d'alizarine S [B.].....	838
— sur laine.....	839
— — — (échantillon n° 121).....	839
— sur coton.....	839
— sur soie.....	840
— cyanine [By.].....	1378
— d'aniline.....	814
— (constitution).....	817
— (sulfonique).....	818
— (sur filés de coton).....	819
— (— tissu de coton).....	820
— (— de coton en bourre).....	820
— (impression).....	820
— (échantillon n° 118 sur coton).....	821
— (— n° 119 imprimé avec réserves).....	821
— (— n° 120 imprimé des deux côtés).....	821
— sur laine.....	823
— sur soie.....	823
— anthracite B [C.].....	251
— azoïque [M.].....	253
— bleu B [B.].....	253
— C (applications).....	464
— (— — — échantillon n° 40 sur laine).....	465
— 12 B [C.].....	147
— d'alizarine [By.].....	1378
— azoïque [O.].....	351
— diamine E [C.].....	299
— direct B [By.].....	1533
— brillant B [B.].....	251
— brillant diazoïque B [By.].....	433
— — — R [By.].....	433
— diamant [By.].....	233
— — — B [C.].....	297

TABLE DES MATIÈRES.

1621

Noir diamant (Diazotation sur la fibre).....	432
— — B H [C.].....	293
— diamant N B [By.].....	1533
— diamine R [C.].....	277
— jais diamine 2 S [C.].....	1533
— jay R [By.].....	237
— laine [A.] [B.].....	227
— N [P.].....	759, 785
— naphtol 6 B [C.].....	251
— — 3 B [C.].....	1532
— — (applications).....	464
— — (— — , échantillon n° 38 sur laine).....	465
— — (— — n° 40 sur papier).....	465
— — (réactions sur les tissus).....	411
— naphtylamine D [C.].....	257
— — 6 B [C.].....	1534
— noir direct G [By.].....	1553
— — T R [By.].....	1533
— nouveau [P.].....	251
— oxydiamine SOOO.....	1533
— phénylène [P.].....	251
— — (applications).....	463
— — (— — , échantillon n° 37 sur laine).....	462
— — (réactions sur les tissus).....	411
— solide [L.].....	619
— sulfone B [By.].....	1534
— — G [By.].....	1534
— Victoria [By.].....	1532
— — (applications).....	463
— — (— — , échantillon n° 36 sur laine).....	462
— — (réactions sur les tissus).....	411
— violet B [B.].....	261
— Vidal [P.].....	1497
— — S [P.].....	1497
— — — (applications).....	1498
— — — (— — , échantillons n°s 255 et 256 imprimés sur coton).....	1499
— — — (— — n° 257 passé en Cr ² O ⁷ K ²).....	1499
Nouveau bleu de Hoechst [M.].....	1241
Or (Jaune d').....	10
— — [By.].....	10
— — [P.].....	169
— (Soleil d').....	13
— (Orangé d') [By.].....	169
Orangé G [A.] [B.] [M.].....	145
— G G [C.].....	145
— G S.....	167
— G T [By.].....	183
— M [I.].....	167
— M G [P.].....	151
— — (applications).....	444
— — — (— — , échantillon n° 8 imprimé sur coton).....	445
— M N [L.].....	165
— N [B.].....	167
— R [B.].....	197
— — [L.].....	191

Orangé de β-naphтол	169
— d'or [By.].....	169
— palatin.....	24
— de pyramine [B.].....	1535
— de pyronine [L.].....	891
— salicyle.....	9
— au tannin [C.].....	1531
— — (applications).....	1531
— — (— échantillon n° 259 sur coton).....	1500
— toluylène G [O.].....	341
— — R [O.].....	335
Orcinaurine	1123, 1263
ORCINE	52
— CARBONIQUE.....	52
— NITROSÉE.....	1446
— -PHTALÉINE β	1195
Orcine résorufine	613
Orcelline [H. R.]	181
— n° 4.....	205
Orseille (Brun d') [By.]	199
— (Rouge A d').....	247
— (Rouge extra) [C. I.].....	161
— (Substitut G) [A.].....	161
— (— V [P.].....	159
— (— 3 V N [P.].....	159
Orselline 2 B [By.]	239
Oxamine (Bleu) [B.]	1535
— (Rouge) [B.].....	1535
— (Violet) [B.].....	433, 1533, 1535
Oxazines	3, 593
— AMINÉES.....	593
— AMINOHYDROXYLÉES.....	608
— HYDROXYLÉES.....	603
— (bibliographie).....	825
— (brevets sur les).....	636
— (formules).....	594
— (historique).....	593
— (nomenclature).....	595
— (préparations générales).....	595
— (propriétés).....	594
— (supplément).....	1542
OXYANTHRAQUINONE (m.)	1322
— (dérivés aminés).....	1322
— (— sulfoniques).....	1322
OXYBENZOÏQUE (AC.-p.)	51
— (AC. AMINO-p.) (couleurs azoïques dérivées).....	175
Oxynaphtine [P.]	1452
OXYNAPHTOÏQUES (AC. α-)	52
— (AC. β -).....	59
OXYNDAMINES	3, 593
— (supplément).....	1542
OXYNDOL	1467
OXYNDONES	609
OXYNDOPHÉNOLS	3
Oxyphénine [Cl. C°]	549
OXYTOLUIQUES (AC.)	51

PAPIER (coloration avec les couleurs de parafuchsine).....	1032
— (— avec les phtaléines).....	1207, 1208
— (— avec les couleurs azoïques).....	441
— (coloré avec <i>auramine O</i>) (échantillon n° 123).....	895
— (— <i>bleu d'aniline</i>) (— n° 162).....	1106
— (— <i>brun phénylène</i>) (— n° 10).....	445
— (— <i>fuchsine</i>) (— n° 155).....	1102
— (— <i>jaune indien</i>) (— n° 128).....	981
— (— <i>noir naphтол 3B</i>) (— n° 35).....	465
— (— <i>rhodamine B</i>) (— n° 175).....	1205
— (— <i>rocelline</i>) (— n° 28).....	457
— (— <i>vert brillant</i>) (— n° 132).....	982
— (— <i>violet de Paris</i>) (— n° 139).....	1029
— (composition du papier des échantillons).....	443
Parafuchsine	986, 1231
— (préparation).....	986
— (préparation industrielle).....	1012
— (— des dérivés alcoylés).....	1012
PARALEUCANILINE	988
Parasulfurine S [B. K.].....	273
Paris (Bleu de)	1025
— (Vert de).....	994
— — [P.].....	994
— (Violet de) [P.] (Voir <i>Violet de Paris</i>).....	992
Parme azoïque B [D. H.].....	386
— — R [D. H.].....	386
Patent fustine O et G [B.].....	149
Péonine	1036, 1042
Phénamine (Bleu de) [B.].....	1534
PHÉNAZINE (AMINO)	683
PHÉNÉPIDINE (o.-) (couleurs azoïques dérivées).....	163
— (p.-).....	164, 165
Phénétidine (Rouge de) [M.].....	1531
Phénétol (Rouge de) [M.].....	163
Phénicienne	8
Phénicine	8
Phénocyanine V (D. H.).....	1543
— V S [D. H.].....	1543
— (applications).....	1544
— (— échantillon n° 260 sur coton).....	1500
PHÉNOL	55
— (m.-AMINO-DIALCOYL-).....	1199
— o-CARBONIQUE.....	51
— p. —.....	51
— -DICARBONIQUE.....	51
— DINITRÉ.....	8
— — SULFONIQUE.....	9
— — AMINÉ.....	14
— -SULFONIQUES.....	51
— TRINITRÉ.....	8
Phénol (Bleu de)	585
PHÉNOLPHTALÉINE	1169
— (dérivé nitré).....	470
PHÉNOLS (dérivés nitrés)	6
— AMINOSULFONIQUES (VOIR AMINOPHÉNOLS).....	70
— SULFONIQUES.....	51

Phénomauvéine.....	756, 791
Phénosaframine.....	710
— (α-éthyl).....	711
— (α-diméthyl).....	711
— (α-diéthyl).....	711
— (β-éthyl).....	711
— (β-diméthyl).....	711
— (β-diéthyl).....	711
— (tétraméthyl).....	712
PHÉNYLACÉTYLÈNE.....	1472
— (o.-NITRO).....	1472
Phénylacridine (applications).....	1139
— (brevets).....	1298
— (couleurs dérivées).....	1126
— (généralités, préparation).....	1126
— (technique).....	1139
PHÉNYLACRYLIQUE (AC.).....	1471
— (AC. o.-NITRO).....	1471
Phénylbenzacrindines.....	1129
— (dérivés alcoylés).....	1131
— (— carboxylés).....	1130
PHÉNYL 2.2 DICRÉSILMÉTHANE (couleurs p.-diamino-méthylées).....	1114
— — — (— — — dérivés aminés).....	1114
— — — (— — — nitrés).....	1114
— — — (— — — p.-diamino-éthylées).....	1115
— — — (— — — triaminées).....	1115
— — — (— — — triamino-méthylées).....	1116
— 3.3 (— — — p.-diaminées).....	1117
— — — (— — — méthylées).....	1117
— — — (— — — éthylées).....	1118
— — — (— — — p.-triaminées).....	1118
— — — (— — — dérivées).....	1114
PHÉNYLDICRÉSILMÉTHANES.....	8
Phényle (Brun de).....	8
PHÉNYLÈNE-DIAMINE (m.) (couleurs azoïques dérivées).....	152, 260
— — — ACÉTYLÉE — — —.....	154
— — — BENZOYLÉE — — —.....	155
— — — 4 SULFONIQUE.....	32
— — — (p.).....	154, 260
— — — ACÉTYLÉE — — —.....	154
— — — BENZOYLÉE — — —.....	155
— — — DIMÉTHYLÉE — — —.....	156
— — — DISULFONIQUE — — —.....	262
— — — B (Bleu de méta) [C.].....	761
— — — (applications).....	805
— — — (— , échantillon n° 108 sur coton).....	804
— — — R [C.].....	761
— — — (Bleu de para) [D.].....	758
— — — (applications).....	802
— — — (— , échantillon n° 104 sur coton).....	803
— — — (Violet — [D.].....	758
Phénylène (Noir) [P.].....	151
— — — (applications).....	463
— — — (— , échantillon n° 37 sur laine).....	462
PHÉNYLGLYOXYLIQUE (AC. o.-AMINO).....	1469
PHÉNYLNAPRILMÉTHANONE.....	887
PHÉNYLOXYACRILIQUE (AC. o.-NITRO).....	1473

PHÉNYLPROPIOLIQUE (Ac. <i>o</i> -NITRO).....	1471
Phénylrosinduline.....	766, 1555
— — — sulfoniques.....	767
— — — di —.....	768
— — — tri —.....	768
— — — poly —.....	769
Phényltolu-acridine.....	1136
Phosphine C ¹⁹	1133, 1265
— C ²⁰	1134
— amyliée.....	1135
— éthyliée.....	1135
— méthyliée.....	1134
— phényliée.....	1135
— (méthyl) (voir <i>Méthylphosphine</i>).....	1135
— (applications).....	1139
— (— échantillon n° 170 sur cuir).....	1140
— (préparation industrielle).....	1084
— nouvelle G [C.].....	189
— (thio) [P. C°].....	549
Phloxine.....	1188, 1277
— [M.].....	1188
— P [B.].....	1277
— T A [Mo.].....	1188
— (thio) [Mo.].....	1188, 1277
— (applications).....	1211
— (— échantillon, n° 185 sur laine).....	1213
— (préparation industrielle).....	1204
Phtaléines.....	1145, 1269
— (action des réactifs).....	1161
— (appendice).....	1196
— (applications).....	1204
— (brevets sur les).....	1300
— (classification).....	1153
— (constitution).....	1146
— (généralités, historique).....	1445
— (homologue des).....	1193
— (méthodes générales de préparation).....	1158
— (nomenclature).....	1152
— (préparation industrielle, matières premières).....	1199
— (relations entre leurs formules et leurs propriétés tinctoriales).....	1156
— (résistance à la lumière et aux agents chimiques).....	1160
— (tableaux des principales).....	1154
— (technique).....	1199
— DE L'AC. CAMPHORIQUE.....	1199
— DE LA DIMÉTHYLANILINE.....	1168
— DE L'AC. DIPHALIQUE.....	1199
— DE LA DIRÉSORCINE.....	1190
— DE L'AC. QUINOLÉIQUE.....	1198
— DU FLUORANE.....	1170, 1269
— — (dérivés <i>p</i> -monaminés).....	1171, 1269
— — (— <i>p</i> -diaminés).....	1171, 1269
— — (— <i>p</i> -hydroxylés).....	1178, 1275
— — (— <i>p</i> -dihydroxylés).....	1178, 1275
— — (— aminohydroxylés).....	1195, 1279
— DU PHÉNOL.....	1169
— DE LA PHTALOPHÉNONE.....	1153, 1168, 1269

TABLE DES MATIÈRES.

1627

PHTALÉINES DE LA PHTALOPHÉNONE (dérivés <i>p.</i> -monaminés).....	1168
— — — (— <i>p.</i> -diaminés).....	1168
— — — (— <i>p.</i> -triaminés).....	1169
— — — (— <i>p.</i> -hydroxylés).....	1169
— — — (— <i>p.</i> -dihydroxylés).....	1169
— — — (— <i>p.</i> -trihydroxylés).....	1170
PHTALIDINE.....	1149
PHTALINE.....	1149
PHTALIQUE (Ac. Di).....	1199
— (ANHYDRIDE).....	1199
— (Ac. CHLORO).....	1200
PHTALOL.....	1149
PHTALONES.....	843
Picramique (Ac.).....	14
— — (couleurs azoïques dérivées).....	180
Picrique (Ac.).....	8
— — (recherche sur les fibres).....	15
Picrocyamique (Ac.).....	9
Picryle (Brun de).....	7
— (Jaune de).....	7
Pigment brun [B.].....	201
Pipéridine safranine.....	715
Pittacalle.....	1046, 1247
PLOMB (BIOXYDE DE).....	965
Polychromine [G.].....	554
Ponceau [B.].....	195
— B [M.].....	227
— G [C.].....	195
— G G [A.] [B.] [M.].....	145
— J [P.].....	195
— 2 R.....	211
— 2 R [A.] [B.] [M.] [P.], etc.....	195
— — (applications).....	455
— — (— échantillon n° 23 sur laine).....	454
— — (réactions sur les tissus).....	410
— 3 R.....	227
— 3 R [M.].....	199
— — [A.] [M.].....	199
— 5 R [M.].....	221
— 6 R [M.] [B.].....	207
— 3 R B [A.].....	227
— 4 R B [A.].....	225
— 6 R B [A.].....	241
— R T extra [A.].....	183
— S — [A.].....	227
— S S — [A.].....	221
— acide [D. H.].....	211
— brillant [By.].....	217
— — [C.].....	207
— — (applications).....	459
— — (— échantillon n° 30 sur laine).....	458
— pour coton [B. K.].....	386
— cristallisé [By.].....	201
— — 6 R [C.].....	201
— — 4 R B [M.].....	1531
— de cumidine.....	199

Ponceau naphthionique [P.].....	205
— solide B [B.].....	227
— — 2 B [B.].....	227
— xylydine.....	195
Pourpre [P. Co].....	205
— d'aniline.....	759
— brillant de Hesse [A.] [By.] [L.].....	377
— — — (réactions sur les tissus).....	416
— de Hesse B [A.] [By.] [L.].....	371
— — D [A.] [By.] [L.].....	369
— — N [A.] [By.] [L.].....	369
— — — (applications).....	479
— — — — (échantillon n° 61 sur coton).....	478
— de Spiller.....	1078, 1255
Prague (Jaune).....	1530
— (Rouge de) [K.].....	1536
Primerose.....	1186, 1277
— à l'alcool [D. H.].....	1277
— soluble [D. H.].....	1187, 1277
Primula B [M.].....	1069, 1253
— R [M.].....	1069, 1253
Primuline [P. Co] [Br. S.] [B.].....	554
— (applications).....	557
— — — (échantillon n° 82 sur coton).....	555
— (réactions sur les tissus).....	562
— (couleurs de).....	542, 1542
— — — (brevets).....	561
— (homologues de la).....	593
— chlorée.....	558
— — — (échantillon n° 83 sur coton).....	562
— — — (réactions sur les tissus).....	555
— + β -naphtol.....	558
— — — (échantillon n° 85 sur coton).....	556
— — — (réactions sur les tissus).....	562
— + m-phénylène-diamine.....	556
— — — — (échantillon n° 87 sur coton).....	556
— — — — (réactions sur les tissus).....	562
— + résorcine.....	558
— — — — (échantillon n° 86 sur coton).....	556
— — — — (réactions sur les tissus).....	562
Prune [K. S.].....	605
— pure [K. S.].....	619
— — — (applications).....	635
— — — (préparation).....	629
Pseudomauvéine.....	756
Fuce d'alizarine sur fer et aluminium.....	1404
— — — au chrome.....	1407
— — — — (échantillon n° 210 sur coton).....	1394
Purpurine [B.] [By.].....	1345, 1421, 1423
— (applications sur coton).....	1379
— — — — (échantillon n° 193 sur alumine).....	1381
— — — — sur fer et aluminium (échantillon n° 204).....	1390
— brillante [A.].....	341
— cyanine.....	1427
— 4 B (Azo) [D. H.].....	385
— B (Benzo) [A.] [By.].....	335

TABLE DES MATIÈRES.

1629

Purpurine 4 B (Benzo) [A.] [By.]	335
— 6 B — [A.] [By.]	335
— 10 B — [By.]	307
— 5 B (Delta)	343
— 7 B — [A.] [By.]	335
— G — [By.]	285
Pyramine (Orangé de) [B.]	1534
PYROCATÉCHINE	51
— CARBONIQUE	51
PYROGALLOL	52
Pyronine B [L.]	815, 891
— (préparation)	893
— B [Mo.]	1187
— G [L.]	874, 891
— (applications)	894
— (préparation)	893
— (— échantillon n° 125 sur coton)	896
— J [Mo.]	1186
— (Orangé de) [L.]	891
Pyronines	875
— (Benzo)	874
— (brevets)	902
— (Tolu-)	887
PYROFARTRÉINES	1198
Pyrotine R R O [D.]	211
Quinalizarine	1350
QUINIZARINE	1337
— (MÉTHYL)	1362
QUINOLÉINES (couleurs dérivées des bases)	841
— (— — — bibliographie)	849
— (— — — brevets)	849
Quinoléine (Bleu de)	848
— (Jaune de — à l'alcool) [A.] [B.] [By.]	843
— (— de — soluble) [A.] [B.] [By.]	844
— (— — — échantillon n° 122 sur soie)	844
— (Rouge de) [A.]	845
— (Vert de) [B.]	1125
QUINOLÉIQUE (PHTALÉINE DE L'AC.)	1198
QUINONIMINE-OXIMES	1444
Quinonoximes (ortho)	1443
— (appendice)	1451
— (bibliographie)	1459
— (brevets allemands)	1459
— (— français)	1459
— (généralités)	1443
Quinophtalone	845
QUINOXALINES (DIHYDRO)	813
QUINYLDIPHÉNYLMÉTHANE	1124
RAME (applications des couleurs azoïques sur la)	441
— (dégommage)	441
Rauracienne	205
Résaurine	1045, 1247
Résaurine	613
— tétrabromée	615

RÉSORCINE.....	51, 1199
— (Brun de).....	195
— CARBONIQUE.....	51
— dinitrosée.....	1445
— — (applications).....	1454
— — (— , échantillon n° 238 sur coton).....	1453
— (Jaune de).....	169
— mononitrosée.....	1445
— (— , dérivés azoïques).....	1455
— (Violet de).....	603
— benzéine.....	1144, 1267
— — (dérivés bromés).....	1145
— — (— nitrés).....	1145
— oxaléine.....	1045
— succinéine.....	1196
Résorufine.....	611
— tétrabromée.....	613
Rhodamine.....	1171
— (couleurs azoïques dérivées).....	387
— B [B.] [By.] [M.].....	1173, 1271
— (applications).....	1207
— (— sur coton).....	1207
— (— sur jute).....	1207
— (— sur laine).....	1207
— (— sur papier).....	1208
— (— , échantillon n° 175).....	1205
— (— sur soie).....	1207
— (— , échantillon n° 174).....	1205
— (dérivé benzylé).....	1176
— (— sulfonique).....	1176
— (— chloré).....	1177
— (éthers carboxylés).....	1175
— 3 B [B.].....	1271
— 6 G [B.].....	1194, 1275
— (applications).....	1208
— (— , échantillon n° 177 sur coton).....	1206
— S [By.].....	1196, 1279
— (applications).....	1208
— (— , échantillon n° 178 sur coton).....	1206
— S [L.] [B.].....	1229
— (homo).....	1275
Rhodamines.....	1150, 1171
— éthylées.....	1173
— homologues.....	1275
— méthylées.....	1171
— — chlorées.....	1172
— — sulfoniques.....	1173
— phénylées.....	1177
— — chlorées.....	1177
— — sulfoniques.....	1177
— (préparation industrielle).....	1200
Rhodaminols.....	1195, 1279
Rhodols.....	1195
Roccelline [P.] [D. H.].....	205
— (applications).....	456
— (— , échantillon n° 26 sur laine).....	457

TABLE DES MATIÈRES.

1631

Roccelline (applications, échantillon n° 27 sur soie).....	457
— (— — — n° 28 sur papier).....	452
— (réactions sur les tissus).....	410
Rosamines	1141, 1267
— (brevets sur les).....	1299
— (tétraméthyl).....	1142, 1267
— (tétréthyl).....	1143, 1267
Rosaminols	1143, 1267
Rosanaphtylamine	773
Rosaniline C ¹⁹ (pararosaniline).....	986
— (dérivés chlorés).....	990
— (— éthylés).....	1001
— (— hydroxylés).....	990
— (— méthylés).....	991
— (— méthylbenzylés).....	1008
— (— — phénylés).....	1007
— (— naphtylés).....	1007
— (— phénylés).....	1002
— (— — sulfoniques).....	1005
— (— sulfoniques).....	991
— C ¹⁹ méthylbenzylées sulfoniques.....	1009
— méthyléthylbenzylées.....	1011
— — — phénylées.....	1011
— phénylcrésylées.....	1010
— C ²⁰	1061
— (applications).....	809
— alcoylées.....	1065
— benzylée.....	1077
— crésylée (o.-).....	1077
— — (m.-).....	1077
— — (p.-).....	1077
— éthylée.....	1069
— méthylés (mono).....	1066
— — (di).....	1086
— — — sulfoniques.....	1067
— — — (tri).....	1067
— — — (tétra).....	1067
— — — (dérivé d'addition).....	1067
— — — (hexa).....	1069
— méthylphénylée.....	1078
— naphtylée (α-).....	1078
— — (β-).....	1078
— phénylées.....	1070
— — (mono).....	1072
— — (di).....	1073
— — — sulfonique.....	1073
— — — (tri).....	1074
— — — aminée.....	1075
— — — chlorée.....	1075
— — — sulfonique (mono).....	1075
— — — — (di).....	1076
— — — — (tri).....	1076
— — — — (tétra).....	1076
— sulfonique.....	1087
— (préparation, fig. 24 et 25).....	1087
Rosanisidine	1233

Rosazine [P.] (azocarmin).....	768
— (applications, échantillon n° 112 sur laine).....	808
Rosazurine B [By.].....	337
— G [By.].....	345
Rose à l'alcool J B [I.].....	1186
— d'alizarine.....	1400
— — (impression en).....	1403
— — (— enlevage, échantillon n° 201).....	1386
— — (— avec fond —, échantillon n° 202).....	1386
— — (teinture en).....	1400
— — (— échantillon n° 200 sur coton).....	1386
— — (réserve sur —, échantillon n° 201).....	1386
— bengale [B.].....	1189, 1279
— — [B.] [C.].....	1189
— — B [I.].....	1189
— — N [C.].....	1189, 1279
— — (applications).....	1213
— — (—, échantillon n° 186 sur soie).....	1213
— — (préparation industrielle).....	1204
— benzoylé [P.].....	215
— — (applications).....	459
— — —, échantillon n° 31 sur coton).....	458
— diamine B extra [C.].....	1542
— à l'eau B [I.].....	1187, 1277
— naphtaline	773
Roséine	1056
Roselines [M.].....	1194
Rosindamines	1141, 1267
ROSINDONE	780, 1556
— SULFONIQUES	780
Rosinduline o.-crésylée	765, 789
— p. —.....	770, 789
— — (iso).....	771
— (éthyl).....	765, 789
— (phényl).....	765, 789
— (— amino).....	769
Rosinduline G [K.].....	780
— (applications).....	820
— (—, échantillon n° 117 sur laine).....	811
Rosolane [P.].....	759, 791
— (applications).....	804
— (—, échantillon n° 106 sur soie).....	804
Rosolique C¹⁹ (ac.)	1036, 1245
— C²⁰ (ac.)	1036, 1107, 1255
— (ac. HYDROCYANO).....	1108
— (dérivé tétrabromé).....	1108
— (leucodérivé).....	1108
Rosophénoline	1043
Rosotoluidine	1120
Rouge B [B.].....	195
— I [P. C°].....	205
— acide solide [M.].....	1178
— d'acridine 3 B [L.].....	871, 891
— — (préparation).....	893
— alcalin	281
— Amélie	1531

Rouge benzoïque solide [By.]	1534
— bleuâtre diazoïque 3 R [By.]	1533
— d'alizarine (enlevage sur)	1399
— — (— blanc, échantillon n° 198)	1385
— — (— multicolore, échantillon n° 199)	1385
— — (impression en)	1326
— sur coton	1380
— et noir d'aniline par impression (échantillon n° 197)	1385
— sur coton (procédé à l'ac. sulforicinique)	1383
— — (procédé Horace Kœchlin)	1391
— — (procédé Erban et Specht)	1391
— — (théorie de la teinture en)	1384
— — (teinture des filés)	1392
— — (— des tissus) (voir coton et laine)	1395
— — (— sur soie, échantillon n° 221)	1402
— — S [B.]	1334, 1377
— — —, (échantillon n° 222 sur laine chromée)	1402
— — 2 S [B.]	1377
— — 3 S [B.]	1377
— d'Andrinople	1380
— d'aniline	1056
— d'anisol [M.]	163
— d'anthracène [L.]	295
— Apollon [G.]	161
— — (réactions sur la fibre)	409
— Brahma 6 B [Z.]	281
— cardinal S	1065
— casan [Gé.]	891
— cochenille A [B.]	207
— Congo [A.] [By.]	273
— pour coton [B.]	333
— pour coton 4 B [B.]	1532
— de crésol [M.]	187
— de cumidine	199
— diamine B	343
— — N O [C.]	299
— direct [G.]	327
— — [A.] [By.]	329
— — B [N.]	287
— pour drap B [By.]	239
— — [O.]	239
— — 3 B extra [By.]	239
— — 6 B — [By.]	239
— — G [By.]	221
— — [O.]	239
— — 3 G extra [By.]	237
— — — [By.]	239
— français	169
— garance [A.]	291
— de Magdala [D. H.]	773, 791
— — (applications)	809
— — (— échantillon n° 114 sur soie)	808
— de méthylène	659
— de naphaline	773
— de naphthyle	773, 1555
— de naphtylène [B.]	267

Rouge neutre [C.].....	687
— — (échantillon n° 100 sur coton).....	695
— de toluylène.....	687
— nouveau [K.].....	227
— orangé I.....	211
— orseille A [B.].....	247
— — extra [C.].....	161
— d'oxamine [B.].....	1535
— de paranitraniline.....	430
— — (échantillon n° 6 sur coton).....	431
— de paraphénétidine.....	431
— de phénétidine [M.].....	1531
— de phénétoI [M.].....	633
— Prague [K.].....	1536
— de quinoléine.....	845
— de Saint-Denis [P.].....	381
— — (applications).....	481
— — (— échantillon n° 64 sur coton).....	481
— — (— n° 65 rongé sur coton).....	422
— — (réactions sur la fibre).....	416
— saumon [B.].....	363
— solide [A.].....	205
— — A [B.].....	205
— — B [By.].....	201
— — B T [By.].....	201
— — C [B.].....	205
— — D [B.].....	205
— — E [B.] [By.].....	205
— — E B [B.].....	205
— — diamant F [C.].....	289
— — (applications).....	471
— — (— échantillon n° 48 sur coton).....	470
— thiazine G [B.].....	1534
— — R [B.].....	1534
— Soudan.....	773
— turc.....	1380
— — azoïque.....	209
— violet 4 R S [B.].....	1067, 1251
— — 5 R extra [B.].....	1253
— xylidine.....	195
Rubéosine.....	1279
Rubidine.....	205
Rubine [A.].....	1056
Rubine Congo [A.].....	281
Rubramine [N.].....	793
RUFIGALLIQUE (AC.).....	1355, 1427
RUFIGALLOL.....	1355, 1427
RUFIOPINE.....	1352
Safran (Jaune de).....	10
Safranine.....	714
— — B extra [B.].....	710
— — B S [C.].....	714
— — G [A.].....	714
— — G G [C.].....	714
— — G G S [C.].....	714

Safranine G G S (<i>échantillon</i> n° 101 sur coton).....	721
— R S [C.].....	715
— T [B.].....	714
— (applications).....	720
— (préparation).....	720
— (préparation industrielle, fig. 9 et 10).....	717
— (teinture, <i>échantillon</i> n° 102 sur coton).....	721
— [I.].....	1279
— crystallisée [P.].....	714
— (hydroquinoléine).....	715
— (phéno).....	710
— (phénylène).....	710
— (pipéridine).....	715
— (couleurs azoïques dérivées).....	216
Safranines	680, 697, 1547, 1554
— (action des acides).....	708
— aminées	709
— aminohydroxylées	716
— (appendice).....	722
— (brevets).....	724
— (de constitution inconnue).....	716
— (définition).....	697
— (formule asymétrique).....	700
— (— symétrique).....	702, 1547
— (généralités).....	697, 1547
— (— supplément).....	
— (historique).....	697
— hydroxylées	715
— (nomenclature).....	709, 1552
— (préparations générales).....	699
— (— 1° par oxydation d'un mélange de diamine et de mauvéine).....	699
— (— 2° par oxydation des <i>o.</i> -diamines).....	705
— (— 3° action des <i>o.</i> -quinones sur les <i>o.</i> -dia- mines alcoylées).....	700
— (— 4° à l'aide des corps quinoniques).....	707
— (propriétés).....	708
— (réactions).....	708
— (résistance à la lumière).....	709
— (Supplément).....	1547
— (technique).....	717
Safraninones	1547, 1551
Safranisol [K.].....	715
Safranols	680, 715, 1557
Safranones	1547, 1551
Safrosine [I.].....	1279
Saint-Denis (Rouge) [P.] (Voir <i>Rouge Saint-Denis</i>).....	381
Salicyle (Jaune A de)	9
— (— B de).....	9
— (Orangé).....	9
SALICYLIQUE (ac.).....	51
Saumon (Rouge) [B.].....	363
SOIE (couleur sur).....	
— (formation directe des azoïques par impression).....	435
— (impression avec les azoïques).....	439
— (— avec les phtaléines).....	1207

SOIE (teinture avec les azoïques).....	439
— (— avec les couleurs d'alizarine).....	1408
— (— — — de fuchsine).....	1103
— (— avec les bleus Victoria).....	1112
— (— avec les phtaléïnes).....	1207, 1211
— (teinture avec l'Anisoline, échantillon n° 176).....	1206
— (— Bleu à l'éthyle, — n° 143).....	1030
— (— — Coupier, — n° 115).....	811
— (— — de nuit, — n° 164).....	1113
— (— — citronine, — n° 151).....	449
— (— — fuchsine, — n° 152).....	1101
— (— — jaune de quinoléïne, — n° 122).....	844
— (— — orangé II, — n° 20).....	453
— (— — rhodamine B, — n° 174).....	1205
— (— — rocelline, — n° 27).....	457
— (— — rose bengale, — n° 186).....	1213
— (— — — de Magdala, — n° 114).....	808
— (— — rosolane, — n° 106).....	804
— (— — rouge d'alizarine S X, — n° 221).....	1402
— (— — vert brillant, — n° 130).....	980
— (— — violamine R, — n° 179).....	1209
— (— — violet benzylé, — n° 145).....	1033
— et CORON (teinture avec le bleu glacier, — n° 167).....	1119
Solférino.....	1056
Soleil d'or.....	13
Soudan G [A.].....	143
— I [A.].....	145
— II [A.].....	195
— III [A.].....	221
Soufre (Jaune).....	11
Spiller (Pourpre de).....	1078
Stilbazines.....	722
Stilbène dinitrosé.....	1450
— — disulfonique.....	1450
— (Rouge de) [A.].....	367
— — G [A.].....	365
— p-DIAMINÉ (couleurs azoïques dérivées).....	364
— — (DIMÉTHYL) —.....	372
— — DISULFONIQUE —.....	368
Succinéïnes.....	1196
— (iso).....	1197
SULFANLIQUE (AC. MÉTA).....	31
— — (couleurs azoïques dérivées).....	167
— (AC. PARA).....	31
— — (—) (couleurs azoïques dérivées).....	166
Sulfone azurine [By].....	325
— — (applications).....	472
— — (— échantillon n° 42 sur laine).....	473
— — (réactions sur les tissus).....	413
Sulfonecyanines [By].....	1534
— — G.....	1534
— — G R.....	1534
— — 3 R.....	1534
— — 5 R.....	1534
SULFURÉINES.....	1199
Sulfures organiques.....	1497

TABLE DES MATIÈRES.

1637

SUPPLÉMENT.....	1505
Styrogallol.....	1489
STYROLÈNE CHLORÉ (o.-NITRO).....	1473
Substitut d'Orseille G [A.].....	161
— — V [P.] [A.].....	159
— — — (réactions sur la fibre).....	409
— — 3 V N [P.].....	159
— — — (applications).....	447
— — — (— échantillon n° 12 sur laine).....	446
— — — (réactions sur la fibre).....	409
TANNIN (mordantage du coton au tannin).....	437
— (son influence dans la teinture de la laine en alizurine).....	3
Tartrazine [B.].....	568, 571
— (échantillon n° 89 sur laine).....	569
TARTHRÉINE.....	1197
Terra-cotta F [G.].....	552, 561
TÉTRAZOÏQUES.....	109
TÉTRAMÉTHYLDIAMINOTRIPHÉNYLMÉTHANE.....	949
— — (MÉTHANOL).....	862
— — (MÉTHANONE).....	859
Thiazine G (Brun) [D.].....	1535
— (Rouge) [B.].....	1535
— R (Brun) [B.].....	1535
— (Rouge) [B.].....	1535
Thiazines.....	641
— (applications).....	670
— (brevets sur les).....	675
— (historique).....	601
— (préparations générales).....	642
— (propriétés).....	647
— (Supplément).....	1546
— — brevets.....	1546
— (technique).....	670
— aminées.....	647
— hydroxylées.....	665
Thiazones.....	641
— aminées.....	665
— — (généralités).....	665
— — hydroxylées.....	669
— hydroxylées.....	668
THIO-ANILINE (couleurs azoïques dérivées).....	378
— o.-TOLUIDINE — —.....	382
— p. — — —.....	382
— BENZIDINE — —.....	384
— TOLIDINE — —.....	385
Thio-carmin R [C.].....	661
Thio-catéchine [P.].....	1497
— S [P.].....	1497
— — (applications).....	1498
— — — (— échantillon n° 252, imprimé sur coton).....	1494
— — — (— — n° 253 passé en SO ⁴ Cu).....	1496
— — — (— — n° 254 passé en Cr ² O ⁷ K ²).....	1496
Thio-chromogène [D.].....	554
Thiocyanosine [Mo.].....	1188
Thioflavine S [C.].....	549

Toluyène R (orangé) [O.]	335
— (rouge)	687
TRICHRÉSYMÉTHANE 2.2.2 (couleurs <i>p.</i> -diaminées)	1120
— — — (<i>p.</i> -triaminées)	1121
— — — (— méthylées)	1121
— — — (<i>p.</i> -hydroxylées)	1122
— — — 3.3.3 (— <i>p.</i> -triaminées)	1121
TRIMÉTHYLANTHRACÈNE	1364
— ANTHRAGALLOL	1364
— ANTHRAQUINONE	1364
— — TRIHYDROXYLÉE	1364
TRINITRO- α -NAPHTOL	11
TÉTRANITRO- α - —	13
Trinitrophénol (ac. picrique)	8
— (recherche sur les fibres)	15
TRIOXYNAPHTALÈNE	69
— SULFONIQUE	69
TRIOXYNAPHTALÈNES	1524
— 1.2.4	1524
— 1.2.8 — 6 SULFO	1524
— 1.4.5	1524
TRIPHÉNYLCARBINOL <i>p.</i> -DIAMINO MÉTHYLÉ	945
— — — <i>p.</i> -NITRÉ	945
— — — <i>p.</i> -TÉTRAMÉTHYLÉ	946
TRIPHÉNYLMÉTHANE DIAMINÉ (couleurs azoïques dérivées)	586
TRIPHÉNYLMÉTHANE (couleurs dérivées du)	903, 1563
— — — (action des agents chimiques)	936
— — — (bibliographie)	1280
— — — (brevets allemands)	1286
— — — (— français)	1283
— — — (définition)	913
— — — (demandes de brevets)	1296
— — — (divisions du chapitre)	904
— — — (formule de constitution)	914
— — — (généralités)	904
— — — (historique)	904
— — — (influence des groupes sur les couleurs)	920
— — — (relation entre les corps incolores et les corps colorés)	918
— — — (préparations générales)	925
— — — (résistance à la lumière et aux agents chimiques)	940
— — — (couleurs <i>p.</i> -monaminées)	942
— — — (— <i>p.</i> -di —)	943
— — — (— — — , applications)	978
— — — (— — — amyliées)	961
— — — (— — — benzylées)	962
— — — (— — — butylées)	961
— — — (— — — éthylbenzylées)	963
— — — (— — — , généralités)	978
— — — (— — — méthylées)	945
— — — (— — — méthylbenzylées)	963
— — — (— — — phénylées)	961
— — — (— — — préparation industrielle)	965
— — — (— — — technique)	964

Vert d'alizarine S en pâte (applications, <i>échantillon</i> n° 258 sur coton)....	1500
— d'Alsace (Thann).....	1445
— d'aniline.....	847
— d'anthracène.....	1193, 1279
— azinique [L.].....	764, 793
— (applications).....	806
— (— , <i>échantillon</i> n° 110 sur coton).....	807
— azoïque [By.].....	215, 952
— benzoyle.....	946, 1219
— de Bindschelder.....	579
— brillant [B.] [By.] [C.] [P.] [M.].....	760, 1223
— (applications).....	983
— (— sur cuir).....	983
— (— , <i>échantillon</i> n° 130 sur soie).....	981
— (— n° 131 sur cuir).....	981
— (— n° 132 sur papier).....	982
— (dérivés chlorés).....	961
— (— nitrés).....	961
— (dérivés sulfoniques).....	961
— (préparation industrielle, fig. 17 et 18).....	973
— Capri [L.].....	632
— au chrome [By.].....	951, 1219
— (préparation industrielle).....	977
— diamant [Mo.].....	946, 1219
— B [B.].....	946
— G [B.].....	1223
— diamine [C.].....	287, 395
— (applications).....	471
— (— , <i>échantillon</i> n° 49 sur coton).....	470
— (réactions sur les tissus).....	413
— double [K.].....	994, 1235
— émeraude [By.].....	960, 1223
— à l'essence d'amandes amères.....	946, 1219
— éthyle.....	996, 1235
— [A.].....	960, 1223
— étincelle [Mo.].....	1235
— foncé [B.] [C.].....	1445
— gallanilique [D. H.].....	1542
— Guinée B [A.].....	963, 977
— (applications).....	984, 1229
— (dérivé nitré).....	964
— (— sulfonique).....	964
— BV [A.].....	964, 1231
— (applications).....	984
— Helvetia [I.].....	956, 1221
— à l'iode B.....	1068, 1251
— G.....	1070, 1253
— liquide.....	973
— lumière.....	994, 1068, 1235, 1251
— S.....	964
— SF bleuâtre [B.].....	963, 1227
— jaunâtre [B.].....	964, 1229
— malachite [P.].....	946, 1219
— (applications sur coton).....	980
— (— sur laine et soie).....	980
— (— <i>échantillon</i> n° 129 sur coton).....	881

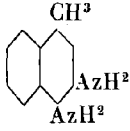
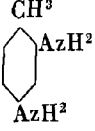
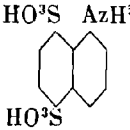
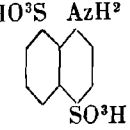
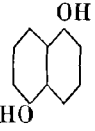
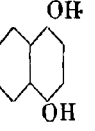
Vert malachite (dérivés aminés).....	952
— — (— sulfoniques).....	957
— — (— carboxylés).....	951
— — (— nitrés).....	958
— — (— cyané).....	951
— — (— chlorés).....	950
— — (— nitrés).....	957
— — (— sulfoniques).....	957
— — (— hydroxylés).....	954
— — (— sulfo).....	958
— — nitré	954
— — — sulfonique.....	958
— — sulfonique	955
— — (leucoderivé).....	949
— — (mode de formation).....	946
— — (préparation).....	947
— — (préparation industrielle, fig. 11, 12, 13, 14, 15, 16).....	965
— — (propriétés).....	947
— — à l'alcool.....	948
— — B [B.].....	946
— — G	960, 1223
— — méthyle [By.].....	996, 1235
— — [P.] [By.].....	994, 1235
— — méthylaniline	994, 1235
— — méthylène extra [M.].....	658
— — Metternich	1068
— — naphtol B [C.].....	1448
— — — (applications).....	1454
— — — (— échantillon n° 240 sur laine).....	1453
— — nouveau [By.].....	946, 1219
— — — solide 3 B [I.].....	951, 1219
— — — Victoria [B.].....	946
— — —.....	960, 1223
— — noir	1068
— — [B.] [I.].....	1110
— — de Paris [P.].....	962, 1225
— —.....	994
— — phtalique	1168
— — en poudre	994, 1235
— — de quinoléine [B.].....	1125, 1265
— — russe [L.].....	1445
— — solide	946, 994, 1235
— — [C.].....	1219
— — [By.].....	953, 976
— — (applications).....	986
— — (— échantillon n° 137 sur laine).....	985
— — extra [By.].....	953
— — J [Mo.].....	960
— — bleuâtre extra [By.].....	953, 1223
— — nouveau 3 B [I.].....	1219
— — en pâte [P.].....	1445
— — au soufre	847
— — sulfo B [P.].....	963, 1227
— — — (applications).....	984
— — — (— échantillon n° 133 sur laine).....	983
— — — J [P.].....	964, 1229

Vert sulfo J [P.] (applications).....	984
— — — (— échantillon n° 134 sur laine).....	984
— — — (préparation industrielle).....	974
— Usèbe.....	847
— Victoria 3 B [B.].....	950, 1219
Vésuvine	
Victoria B (Bleu) [B.] [I.].....	1109, 1257
— BS — [B.] [I.].....	1109, 1257
— R — [B.] [I.].....	1109, 1257
— 4 R — [B.] [I.].....	1111, 1257
— (— nouveau) [By.].....	1110, 1257
— (Jaune).....	10
— (Orangé).....	10
— (Noir) [By.].....	1532
— — (applications).....	463
— — (— échantillon n° 36 sur laine).....	462
— (Vert nouveau) [B.].....	946, 1219
— — —.....	960
— (Vert 3 B) [B.].....	950
Vieil écarlate [By.].....	227
Violamine [M.].....	1178, 1200
— 3 B [M.].....	1178
— R [M.].....	1178
— — (applications).....	1211
— — (— échantillon n° 179 sur soie).....	1209
Violaniline.....	755, 795
Violet 5 B [By.].....	1008
— 6 B [By.].....	1008
— 350 N [P.].....	1008
— — (préparation).....	1019
— R [Mo.].....	1069, 1253
— 2 R [Mo.].....	1069, 1253
— 5 R [By.].....	1069, 1253
— alcalin [B.].....	1041
— — (applications, échantillon n° 146 sur laine).....	1033
— — R [By.].....	1564
— acide [D.].....	1255
— — 6 B [A.].....	1011, 1245
— — — (préparation industrielle).....	1020
— — 7 B.....	1010, 1243
— — 4 BN [B.].....	1009
— — — (préparation industrielle).....	1020
— — — 6 BN [B.] [I.].....	1008, 1243
— — — (préparation industrielle).....	1025
— — — (applications, échantillon n° 147 sur laine).....	1035
— — pâte [P.].....	1009
— — — (préparation industrielle).....	1020
— — — 6 B [By.].....	1009
— — — solide A 2 R [M.].....	1070
— — — (applications).....	1211
— — — (— échantillon n° 180 sur laine).....	1209
— — — 40 B [By.].....	1010
— — — (préparation industrielle).....	1026
— — — (applications, échantillon n° 148 sur laine).....	1034
— à l'alcool.....	1077, 1253, 1255
— acide [D.].....	1078

Violet à l'aldéhyde	846
— d'alizarine	1279
— — (teinture en).....	1403
— — (— unie, <i>échantillon</i> n° 207).....	1393
— — (impression en), (<i>échantillon</i> n° 208).....	1393
— — (— avec fond, <i>échantillon</i> n° 209).....	1393
— d'anthracène	1279
— benzylé	1008
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 144 sur coton et n° 145 sur soie).....	1033
— — 2 B	1010
— bleuâtre solide [By.].....	241
— au chrome [C.].....	1044, 1247
— — [By.].....	1049, 1247
— —	759
— de codéine	1491
— crystallisé [B.] [I.] [P.].....	997, 1235
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 141 sur laine).....	1030
— — (dérivés carboxylés).....	1000
— — (— hydroxylés).....	1001
— — (leucodérivé).....	999
— — (préparation industrielle).....	1022
— — (produits d'addition).....	1000
— — (— de substitution).....	1000
— — (dérivés sulfoniques).....	1001
— — 5 B O [B.] [I.].....	1235
— Congo [A.].....	275
— diamine [C.].....	277
— direct	992
— à l'éthyle [B.] [I.].....	1001, 1237
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 142 sur laine).....	1030
— — (préparation industrielle).....	1024
— formyle [C.].....	1011, 1245
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 149 sur laine).....	1034
— — (préparation industrielle).....	1025
— de fuchsine [P.].....	1073, 1253
— — (applications).....	1103
— — (— <i>échantillon</i> n° 158 sur laine).....	1105
— gallanilique [D. H.].....	606, 625
— — (préparation).....	630
— Guinée 4 B [A.].....	1564
— hexaéthylé [P.].....	1001, 1237
— de Hesse [A.] [By.] [L.].....	373
— Hofmann [P.].....	1069, 1253
— — (applications).....	1103
— — (applications, <i>échantillon</i> n° 157 sur laine).....	1105
— impérial B	1072, 1253
— — à l'alcool [A.].....	1073
— — R	1072, 1253
— à l'iode	1069, 1253
— Lauth	649
— méthyl B [A.] [B.] [By.] [C.] [M.].....	992, 1233
— méthylaniline	992, 1233
— — extra 6 B [A.] [C.] [M.].....	1008
— méthylène [D. H.].....	714
— —	667
— de morphine	1491

Violet de naphthyle	789, 795
— de naphtylène [C.].....	269
— neutre.....	685, 696
— — solide [C.].....	751, 793
— noir B.....	261
— oxamine [B.].....	1533
— paraphénylène-diamine.....	758, 787
— de Paris [P.].....	992, 1233
— — (applications, échantillons n° 138 sur coton, 139 sur papier et 140 sur cuir).....	1029
— — (benzylation, fig. 23).....	1019
— — (dérivé carboxylé).....	996
— — (— hydroxylé).....	996
— — (préparation industrielle, fig. 19, 20, 21, 22).....	1012
— — (produits d'addition).....	994
— — (— de substitution).....	996
— — 6 B.....	1008
— — Parme.....	1073, 1253
— pentaméthylé.....	1235
— Perkin.....	759
— phénylique.....	1078
— régina [Br. S.].....	1077, 1253
— — soluble.....	1253
— — — [A.].....	1253
— de résorcine.....	603, 517
— rouge 5 R S [B.].....	1070, 1253
— — 5 R extra [B.].....	1069
— — solide [By.].....	229
— solide [D. H.].....	604
— — B S [D. H.].....	604
Violine	759
Viridine	962, 1225
— (dérivé chloré).....	962
— (— sulfonique).....	962
XANTHÈNES	873
XANTHÉNOL	873
XANTHONE (couleurs dérivées).....	879
— (BENZO).....	881
Xanthopurpurine	1335
— carbonique.....	1336
XYLIDINE (couleurs azoïques dérivées).....	192
— NITRÉE — —.....	194
— SULFONIQUE — —.....	196
— (DÉHYDROTHIO-m-).....	552
— SULFONIQUE (DÉHYDROTHIO-m-).....	553
XYLIDINES	33
— (séparation).....	33
— SULFONIQUES.....	33
— (Ponceau de).....	195
— (Rouge de).....	195
XYLIDINES (couleurs azoïques dérivées).....	356
Zambèze (Bleus) [A.]	1534
— (Brun noir) [A.].....	1534
— (Gris).....	1534
Zinaline	14

ERRATA

Page 15, 3 ^e col. du tableau, au lieu de :	SO^3H ,	lire :	SO^4H^2 .
— 33, 5 ^e ligne,		—	
— 39, 1 ^{re} —		—	
— 44, 10 ^e —	—	—	—
— 54, 6 ^e —	—	—	—
— 55, 7 ^e —	—	—	—
— 58, 20 ^e —	—	—	—
— , 21 ^e —	—	—	—
— 64, avant-dernière ligne,		—	
— 66, dernière ligne,	—	—	—
— 69, 9 ^e ligne,	—	—	—
— 77, 11 ^e —	—	—	—
— 80, 3 ^e —	—	—	—
— 88, dernière ligne,	—	—	—
— 163, 2 ^e tableau,	—	—	—
— , 3 ^e —	—	—	—
— 165, 4 ^e —	—	—	—
— 166, 1 ^{er} , 2 ^e tableau,	—	—	—
— — —	—	—	—
— 169, partout où il y a	—	—	—
— — —	—	—	—

- Page 169, *au lieu de*: **brun acide G.**, *lire*: **brun solide G.**
- 179, 2^e tableau, — Voir Reber *S.R.*, — Voir Reber *B.R.*
 - 181, 1^{er} — — [Z.], — [Cz.].
 - 191, — — [Bi], — [I.].
 - 197, 1^{er} — — — — —
 - 201, — — [G.M.], — [P.C^o].
 - 205, 1^{er} — — — — —
 - 275, — — [Bi], — [I.].
 - 295, 1^{er} — — — — —
 - 305, — — — carbonique, — dicarbonique.
 - 325, — — — — —
 - 337, — — — — —
 - 361, à la fin du tableau, Al²Cl³, — AlCl³.
 - 393, 3^e tableau, *faire suivre* **olive benzoïque** de [By.]
 - 464, 2^e ligne, *au lieu de*: + β -naph^{tol}, *lire*: + β -naph^{tolsulfo}
 - 512, 4^e — — — couleur azoïque, — couleur azinique.
 - 564, — — — D. R. P. 73281, — D. R. P. 73251.
 - 693, 20^e — — — [C.] [D.H.], — [C.].
 - 712, 3^e — — — Bi, — [I.].
 - 793, — — — [C.], — [W.N.].
 - 867, 3^e — — — thioectone, — thiocétone.
 - 874, les 4^e et 5^e paragraphes doivent être placés page 875 après le 2^e paragraphe.
 - 875, 7 ligne, *au lieu de*: 1000 litres, *lire*: 100 litres.
 - 940, 8 — — — tétraméthyl^{di}ami — tétraméthyl^{di} —
nodiphénylméthane, minotriphénylméthane.
 - 1010, 1^{er} — — — **Violet 10 B.** — **Violet à l'acide**
solide 10 B.
 - 1056, 5 — — — **5 MÉTHYLE,** — **3 MÉTHYLE.**
 - 1069, 5^e av.-dern. lig. — — **rouge violet,** — **violet rouge.**
 - 1221, dernière ligne, *ajouter*: **Vert éthyle** [By.].
 - 1341, Mettre un ? à la formule de l'hydroxy chryszazine.
 - 1377, *Le bordeaux d'alizarine* est différent de l'*alizerine cyanine 3 B.*
 - 1504, *au lieu de*: D. R. P. 6661, *lire*: D. R. P. 66611.