



Thèse

1901

Public access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Contributions à l'étude des matières colorantes thiaziniques

Veselý, Victor

How to cite

VESELÝ, Victor. Contributions à l'étude des matières colorantes thiaziniques. Doctoral Thesis, 1901. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:97833

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:97833>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:97833](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:97833)

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

Last update in Archive ouverte UNIGE on 15.03.2023 03:09

CONTRIBUTIONS
A L'ÉTUDE DES
MATIÈRES COLORANTES THIAZINIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

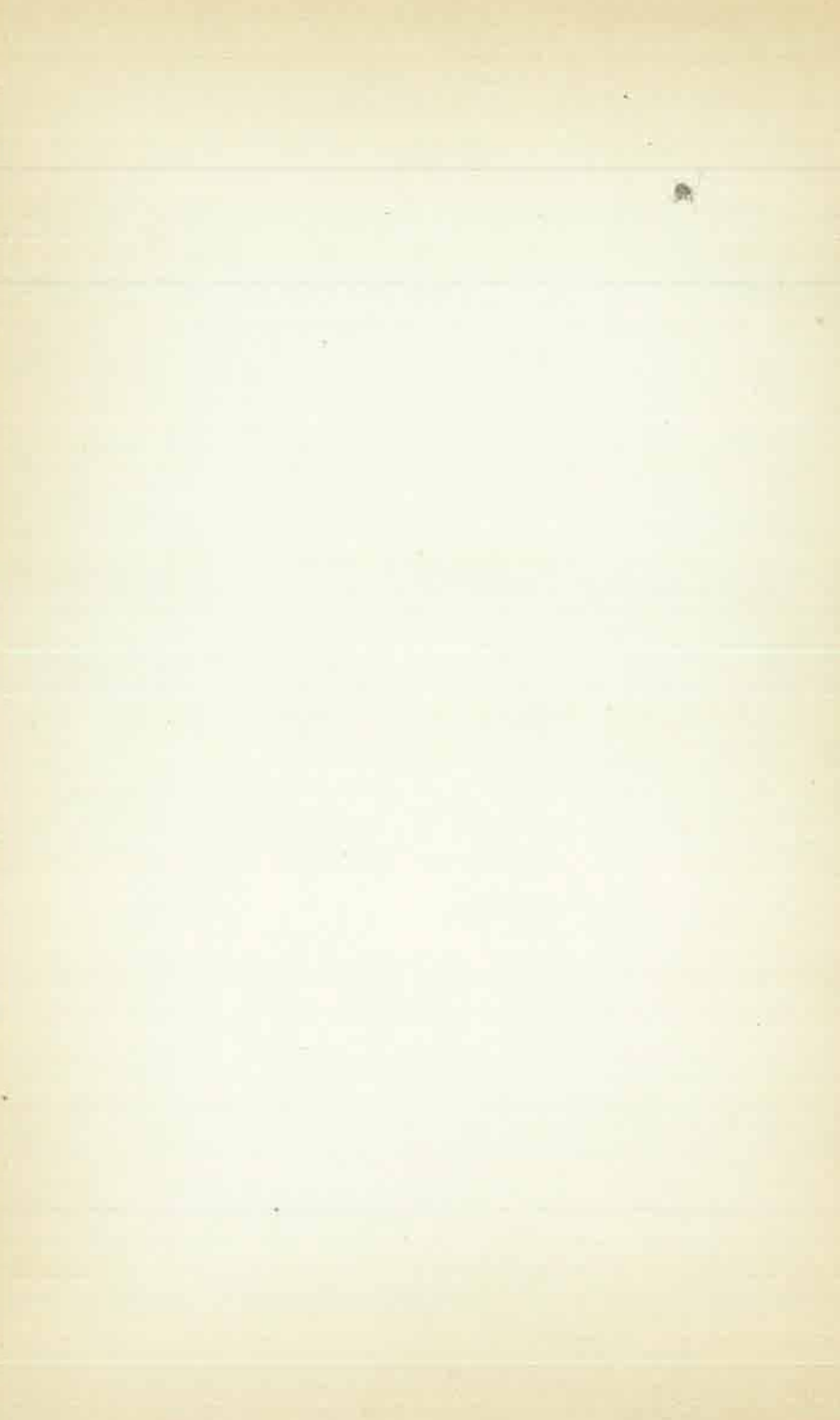
PAR

Victor VESELÝ

Ingénieur chimiste diplômé, de Molitorov (Bohème).



GENÈVE
LIBRAIRIE HENRY KÜNDIG
LIBRAIRE DE L'INSTITUT
44, Corratierie, 44
1901



CONTRIBUTIONS

A L'ÉTUDE DES

MATIÈRES COLORANTES THIAZINIQUES

GENÈVE
IMPRIMERIE W. KÜNDIG & FILS

CONTRIBUTIONS

A L'ÉTUDE DES

MATIÈRES COLORANTES THIAZINIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Victor VESELY

Ingénieur chimiste diplômé, de Molitorov (Bohême).



GENÈVE

LIBRAIRIE HENRY KÜNDIG

LIBRAIRE DE L'INSTITUT

41, Corratierie, 41

1901

A mes chers Parents.

La Faculté des Sciences autorise l'impression de la présente dissertation, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Genève, le 22 janvier 1901.

Le Doyen :

R. CHODAT.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de Chimie organique de l'Université de Genève, sous la direction de M. le Docteur F. Kehrman. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma plus vive gratitude pour l'aide précieuse qu'il m'a accordée et la sollicitude qu'il m'a sans cesse témoignée.

V. VESELÝ.

INTRODUCTION

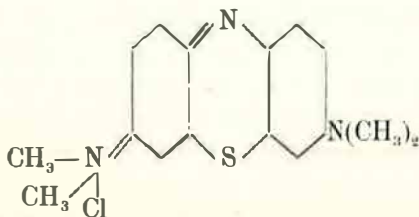
Les matières colorantes dérivées de la thiodiphénylamine, et qui sont connues sous le nom de colorants thiaziniques, ont été étudiées en grande partie par Bernthsen, qui leur a assigné une constitution analogue à celle des indamines et des indophénols.

Ce chimiste a adopté comme chromophore la liaison paraquinonique entre l'azote azinique et le groupe iminique.

D'après lui, le soufre possède dans ce cas une influence consolidante qui entrave la scission par les acides, particulière aux indamines.

Bernthsen admet en outre que, dans la formation des sels, l'atome d'azote du groupe iminique devient pentavalent et communique à la molécule les caractères d'un dérivé d'ammonium.

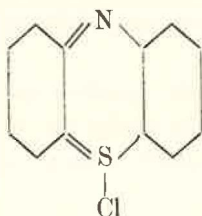
La constitution du bleu méthylène, par exemple, pourrait être exprimée par la formule suivante :



Cependant, différents travaux effectués ces derniers temps ont rendu cette conception douteuse. Il y a deux ans déjà, Kehrmann¹

¹ Ber. 30. 1571.

On verra dans la partie expérimentale de ce travail que le phénazthionium a pu être étudié et analysé, soit à l'état de bromure, soit à l'état de sel double de fer. Sa constitution peut être exprimée par la formule schématique suivante :



Comme les deux positions para par rapport à l'azote azinique sont libres dans ce corps, il présente une très grande aptitude à réagir.

C'est ce qui explique également son instabilité au moment de l'oxydation de la thiodiphénylamine avec le chlorure ferrique.

Les matières colorantes qui prennent alors naissance, sont probablement des produits de substitution dont la nature n'est pas encore expliquée.

Le phénazthionium se combine très facilement avec les bases aromatiques primaires. L'hydrogène de l'une des positions para est plus aisément substituable que l'autre, et se trouve immédiatement remplacé par le reste aminique; l'action chimique se poursuivant, la seconde position est occupée à son tour.

Cette propriété a été observée autrefois par Kehrmann et Schaposchnikoff¹, qui firent réagir le 3-aminophénazthionium avec l'ammoniaque, ainsi qu'avec les amines grasses et aromatiques.

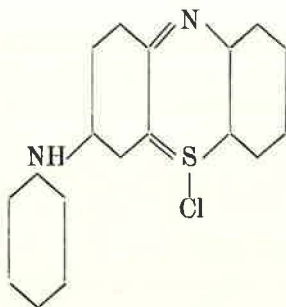
Mais pour parvenir à ces produits de substitution, il est préférable de ne pas partir du chlorure de phénazthionium, et de soumettre directement à l'oxydation le mélange d'amine primaire et de thiodiphénylamine. On évite de cette manière la formation du phénazthionium instable. Toutefois nous n'avons pas réussi, au moyen du sesquichlorure de fer en solution chlorhydrique, à obtenir des produits de substitution avec les amines aliphatiques. La cause de ce

¹ Ber. 33, 3291.

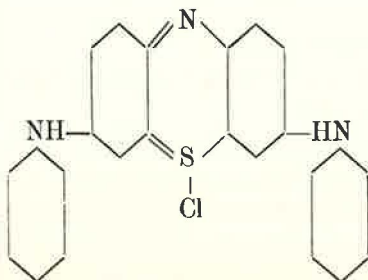
phénomène doit être sans doute attribuée au fait que ces amines sont des bases trop énergiques et qu'elles donnent en s'unissant à l'acide chlorhydrique du phénazthionium des chlorures qui ne sont plus aptes à se combiner avec la matière colorante.

Parmi les amines aromatiques, c'est l'aniline que nous avons utilisée en premier lieu.

L'oxydation de cette base et de la thiodiphénylamine qui a été effectuée en solution alcoolique en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, nous a fourni immédiatement le monoanilinophénazthionium.

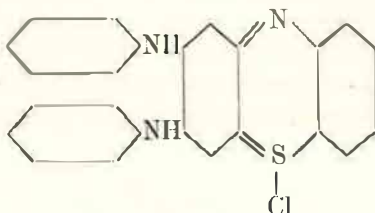


Si l'on fait intervenir un excès d'aniline et de chlorure de fer, une seconde molécule de la base entre en réaction, et il se forme un corps possédant la constitution suivante :



A côté de cette dernière combinaison, on recueille un troisième produit qui présente des propriétés basiques beaucoup plus faibles, et dont les sels sont presque entièrement dissociés en solution aqueuse.

Nous ne l'avons obtenu qu'en trop faible quantité pour pouvoir en effectuer l'analyse, mais il est probable qu'il représente un dianilinophénazthionium isomérique, et que, par analogie avec les safranines, il possède une constitution répondant à la formule schématique ci-dessous :



En ce qui concerne la nuance des corps en question, nous avons fait les observations suivantes :

Le chlorure de phénazthionium se dissout avec une teinte vert-orange.

Par introduction d'un groupe acétaminogène, cette dernière prend un ton plus rougeâtre.

La diacétylthionine est colorée en rouge-violet foncé. Si l'on fait entrer un groupe phénylique dans le groupe amino de la thiazime, sa nuance rouge-violet passe au bleu-verdâtre. La coloration du violet de Lauth diphénylé se distingue à peine de celle du bleu-méthylène et du 3-amino-6-anilino-phénazthionium de Kehrmann et Schaposchnikoff.

Son isomère est violet pur.

Les solutions de ces différentes matières colorantes n'offrent pas de fluorescence sensible.

Les bases de 3-anilinophénazthionium et de 2-3-dianilinophénazthionium sont rouges et prennent naissance à partir des chlorhydrates avec l'influence de l'eau en grand excès.

La base de 3-6-dianilinophénazthionium au contraire est bleu-violet, et ne se forme que par l'action de l'ammoniaque.

Nous avons encore effectué quelques essais analogues en remplaçant l'aniline par le sulfanilate de soude, et les résultats auxquels nous sommes parvenu, se trouvent décrits en détail dans la partie expérimentale qui suit.

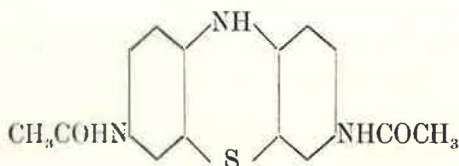
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le point de départ de nos différents essais a été la ^{*Leuco*}thionine pure, que nous avons préparée, d'après la méthode connue, par réduction avec le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique. Après dessiccation, le leucodérivé obtenu a été directement mis en œuvre.

3-6-Acétaminothiodiphénylamine (Diacétyl-leucothionine).

En faisant agir l'anhydride acétique sur la leucothionine, il peut se former trois dérivés acétylés différents, suivant que le reste acétylique s'attache à un seul groupe aminogénique, ou à ces deux groupes simultanément, ou enfin qu'il se fixe à l'azote azinique.

L'expérience nous a montré que la réaction fournit exclusivement dans ces conditions un dérivé diacétylé dont la constitution correspond à la formule suivante :



On mélange 1,58 gr. de chlorure de leucothionine sec avec 1 gr. d'acétate de soude, et après avoir ajouté une petite quantité d'an-

hydride acétique on abandonne le tout pendant quelques heures, à la température ordinaire.

La substance entre alors peu à peu en dissolution, et la liqueur laisse déposer une certaine proportion de chlorure de sodium.

A ce moment, le produit acétylé est précipité par addition d'eau, jeté sur un filtre et cristallisé dans l'alcool.

On obtient de cette manière de longues aiguilles incolores, qui prennent peu à peu, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, une coloration bleu verdâtre.

La combinaison ainsi recueillie a été desséchée à 110° et soumise à l'analyse.

1° Dosage de carbone et hydrogène.

0,1422 gr. de substance ont donné :

0,3157 gr. CO₂; 0,0728 gr. H₂O

Calculé pour

C₁₆H₁₅N₃O₂S

C = 61,34 %

H = 4,79 %

Trouvé

60,50 %

5,11 %

2° Dosage de carbone et hydrogène.

0,1209 gr. de substance ont donné :

0,2688 gr. CO₂; 0,0533 gr. H₂O

Calculé pour

C₁₆H₁₅N₃O₂S

C = 61,34 %

H = 4,79 %

Trouvé

60,49 %

4,89 %

Dosage d'azote.

0,1165 gr. de substance ont donné 14,8 cc. d'azote à 21° et 726^{mm}.

Calculé pour

C₁₆H₁₅N₃O₂S

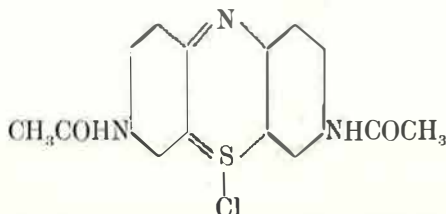
N = 13,42 %

Trouvé

13,84 %

La diacétylleucothionine entre en fusion à 280°. Elle communique à l'acide sulfurique concentré une teinte rouge-violet qui tourne au vert par la dilution.

3-6-Acétaminophénazthionium (Diacétylthionine).



5 gr. de leucoacétylthionine cristallisée et sèche sont dissous dans la quantité d'alcool nécessaire pour obtenir une solution saturée à froid, et la liqueur est ensuite additionnée d'un léger excès de perchlorure de fer.

Le produit d'oxydation se précipite aussitôt comme chlorhydrate à l'état cristallin. Il possède alors une apparence noir intense, tandis que les eaux-mères alcooliques sont colorées en rouge-violet faible.

Après filtration et lavage à l'éther, il a été desséché à 110° et soumis à l'analyse.

Soumis à l'action de la chaleur, il ne présente pas de point de fusion net et se décompose à 150°.

Par sa grande insolubilité et sa nuance rouge, il offre plus d'analogie avec le dérivé de phénazthionium décrit plus loin qu'avec le violet de Lauth.

1° Dosage de carbone et hydrogène.

0,1486 gr. de substance ont donné :

0,2842 gr. CO₂; 0,0662 gr. H₂O

Calculé pour	Trouvé
C ₁₆ H ₁₄ N ₃ O ₂ SCl + H ₂ O	52,36 %
C = 52,53 %	4,95 %
H = 4,39 %	

2° Dosage de carbone et hydrogène.

0,1566 gr. de substance ont donné :

0,3017 gr. CO₂; 0,0662 gr. H₂O

Calculé pour	Trouvé
C ₁₆ H ₁₄ N ₃ O ₂ SCl + H ₂ O	52,54 %
C = 52,53 %	4,69 %
H = 4,39 %	

Dosage d'azote.

0,0869 gr. de substance ont donné 9,4 cc. d'azote à 25° et 726^{mm}.

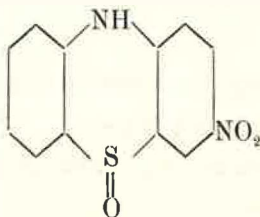
Calculé pour	Trouvé
C ₁₆ H ₁₄ N ₃ O ₂ SCl + H ₂ O	11,48 %
N = 11,46 %	

Les chapitres suivants traiteront de la préparation du 3-amino-phénazthionium.

Quoique le mode d'obtention de ce corps ait été déjà décrit d'une part par Bernthsen¹, de l'autre par Schaposchnikoff², nous jugeons utile de reprendre ce sujet, soit parce que nous avons quelque peu modifié la méthode, soit parce que nous sommes à même aujourd'hui de fournir quelques explications qu'il était autrefois impossible de formuler.

La thiodiphénylamine, utilisée comme produit de départ, a été préparée exactement d'après les données de Schaposchnikoff.

Sulfoxyde de 3-nitro-thiodiphénylamine.



¹ Ann. 230, 79.

² Journ. soc. chim. russe, 32, 230-248.

Nous nous sommes tout d'abord servi de la méthode de Schaposchnikoff pour obtenir cette combinaison.

On triture 20 gr. de thiodiphénylamine et 100 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1,24$) dans une capsule de porcelaine refroidie avec de la glace, et on abandonne le mélange pendant une demi-heure à la température ordinaire.

Au bout de ce temps, le produit est versé dans l'eau et la combinaison qui se précipite est jetée sur un filtre et soigneusement lavée.

Pendant le cours de la nitration, il se dégage des vapeurs d'acide azoteux et le corps se présente au début à l'état noir et gommeux.

Mais quand la production de gaz a cessé, il adopte une nuance plus claire, devient peu à peu solide et perd enfin complètement son apparence résineuse.

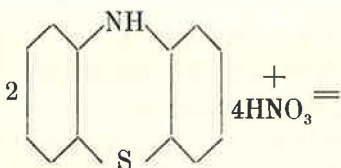
Ce mode de réagir de la thiodiphénylamine que l'on ne pouvait expliquer autrefois, a été tout à fait éclairci par l'étude des produits d'oxydation, qui se trouvent décrits au long dans les pages suivantes.

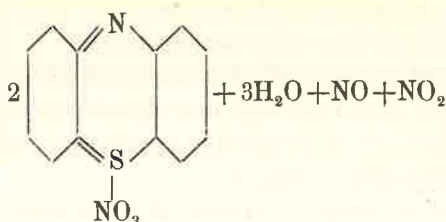
Il est de toute vraisemblance qu'il se forme tout d'abord le nitrate de phénazthionium, et que le dégagement d'acide azoteux observé dans le processus de la nitration est dû à l'influence oxydante exercée simultanément par l'acide azotique.

En sa qualité de dérivé thiazinique, le nitrate de phénazthionium est fortement coloré, mais il ne tarde pas à prendre la nuance jaune foncé du sulfoxyde de nitrothiodiphénylamine.

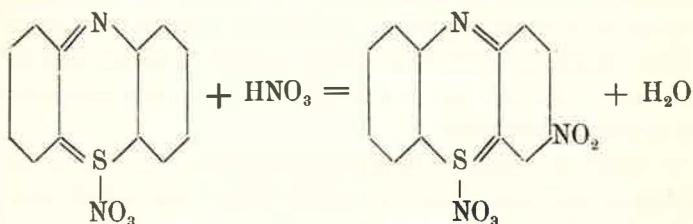
Les réactions qui donnent naissance à cette dernière combinaison peuvent être exprimées au moyen des équations suivantes :

I

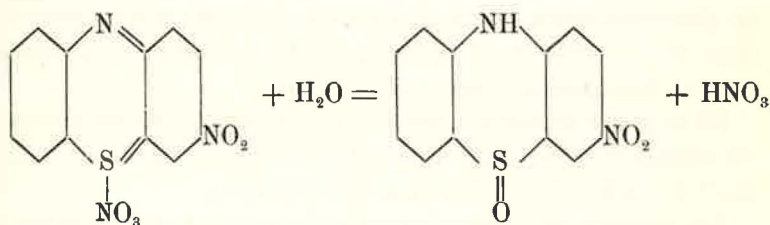




II



III

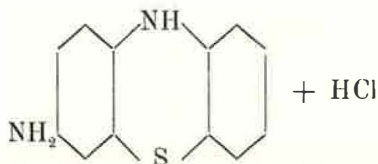


Pour purifier le produit brut formé, on le traite deux fois selon les indications de Schaposchnikoff, par l'acide acétique cristallisable bouillant.

Cet agent dissout le sulfoxyde de dinitrothiodiphénylamine ainsi que la thiodiphénylamine non transformée, et laisse à l'état insoluble le produit de mononitration.

Ce dernier est toutefois accompagné d'une certaine quantité de sulfoxyde de thiodiphénylamine non nitré qui, comme lui, se dissout difficilement dans l'acide acétique glacial.

Chlorure de 3-aminothiodiphénylamine (Leucothiazime).



Le sulfoxyde de nitrothiodiphénylamine est mis à l'état sec en suspension dans un peu d'alcool et traité par la quantité calculée de chlorure stanneux en liqueur chlorhydrique chaude.

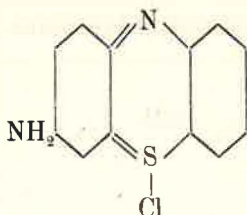
En agitant bien le mélange, on le maintient alors à la température du bain-marie jusqu'à ce que tout soit entré en dissolution et que le liquide ait pris une coloration rouge clair invariable.

Si la totalité du produit ne se dissout pas, il faut ajouter encore un peu d'alcool ou d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque la réaction paraît achevée, on chasse le solvant par distillation et on obtient le produit réduit sous la forme de jolies aiguilles qui sont filtrées et cristallisées dans de l'alcool additionné d'un peu d'acide chlorhydrique.

S'il existe un peu de leucothionine, celle-ci ne se dissout pas dans l'alcool et peut être séparée de la leucothiazime par filtration. Quant au sulfoxyde de thiodiphénylamine susceptible d'accompagner le dérivé nitré, il se convertit par la réduction en thiodiphénylamine que l'on réussit facilement à éliminer au moyen d'une cristallisation fractionnée.

On peut, du reste, discerner les deux produits à l'aide de chlorure ferrique qui transforme la leucothiazime en thiazime rouge-violet foncé, tandis que la thiodiphénylamine en s'oxydant devient rouge-verdâtre, puis vert pur et finalement rouge-fuchsine.

3-Amino-phénazthionium (Thiazime).



Le leucodérivé pur est mis en suspension dans l'eau que l'on additionne goutte à goutte d'une solution concentrée de chlorure de fer en remuant continuellement.

Lorsque la nuance rouge-violet intense de la liqueur ne subit plus de modification et que tout se dissout par la dilution aqueuse, on peut considérer l'opération comme achevée.

Il faut éviter de soumettre le produit à l'action de la chaleur, car, sous son influence, le sel de fer en excès pourrait agir défavorablement sur la nature de la combinaison formée.

On précipite ensuite la thiazime par addition de chlorure de sodium solide à la liqueur et on la sépare par filtration.

Comme elle renferme encore une certaine quantité de composé d'étain, il est bon de la redissoudre dans l'eau et de la précipiter une seconde fois par le sel pur.

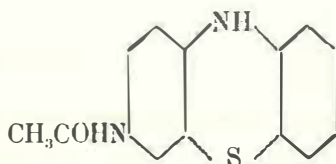
On obtient de cette manière le 3-aminophénazthionium à l'état d'aiguilles déliées qui ont l'apparence de flocons à l'œil nu et qui se convertissent au bout d'un certain temps en jolis cristaux à l'éclat métallique.

Pour amener sous cette forme la totalité du produit, il est nécessaire d'abandonner pendant plusieurs jours les eaux-mères à la cristallisation.

Lorsque la substance s'est entièrement déposée, on la jette sur un filtre et après l'avoir lavée soigneusement avec une solution de chlorure de sodium et en fin de compte avec de l'acide chlorhydrique étendu, on la soumet à la dessiccation.

3-Acétaminothiodiphénylamine (Acétylleucothiazime).

L'action de l'anhydride acétique sur la 3-aminothiodiphénylamine peut donner naissance théoriquement à deux produits acétylés différents, suivant que l'aminogène est seule attaquée, ou que c'est le cas en même temps du groupe azinique. Mais, comme pour la diaminothiodiphénylamine, on n'obtient qu'un seul dérivé dont la constitution correspond à la formule ci-dessous :



La 3-aminothiodiphénylamine bien desséchée est chauffée pendant quelque temps à 80° avec la quantité calculée d'acétate sodique et un peu d'anhydride acétique.

On étend ensuite le mélange avec de l'eau et on sépare par filtration le produit acétylé qui se précipite.

Pour le purifier, on peut le reprendre par l'alcool, afin d'éliminer l'oxyde d'étain avec lequel il est mélangé, et abandonner ensuite la liqueur concentrée à la cristallisation.

Mais il est préférable de le précipiter au sein de la dissolution alcoolique par addition d'eau et, après filtration et dessiccation, de le cristalliser dans le toluène. Ce dernier laisse déposer l'acétylleucothiazime sous la forme de feuillets incolores, qui sont beaucoup plus stables à l'air que les cristaux de la diacétylleucothionine.

Après dessiccation à 110° la substance a été soumise à l'analyse.

Dosage de carbone et hydrogène.

0,0976 gr. de substance ont donné :

0,2335 gr. CO₂ ; 0,0415 gr. H₂O

Calculé pour

C₁₄H₁₂N₂OS

C = 65,62 %

H = 4,72 % ⁶⁹

Trouvé

65,25 %

4,72 %

1° Dosage d'azote.

0,1011 gr. de substance ont donné 10,6 cc. d'azote à 23° et 726 mm.

Calculé pour

$C_{14}H_{12}N_2OS$

$N = 10,94\%$

Trouvé

11,16 %

2° Dosage d'azote.

0,1029 gr. de substance ont donné 10,6 cc. d'azote à 23° et 726 mm.

Calculé pour

$C_{14}H_{12}N_2OS$

$N = 10,94\%$

Trouvé

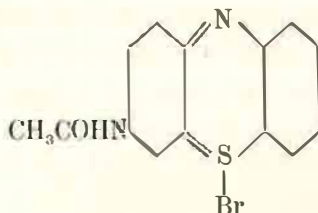
11,07 %

L'acétylleucothiazime fond à 202-204°. Elle donne avec l'acide sulfurique concentré une liqueur rouge foncé, qui tourne au rouge-violet par la dilution aqueuse.

Dans l'intention d'acétyle plus complètement la combinaison, nous l'avons mélangée avec de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique et chauffée quelque temps à la température d'ébullition de ce dernier.

Mais cet essai n'a pas abouti au résultat cherché, car le corps obtenu a fourni le même point de fusion, et, avec l'acide sulfurique, la même réaction colorée que la 3-acétaminothiodiphénylamine.

3-Acétaminophénazthionium (Acétylthiazime).



Cette combinaison est éminemment instable, et sa préparation à partir de la 3-acétaminothiodiphénylamine ne s'effectue pas aussi

facilement que l'oxydation de la diacétaminothiodiphénylamine. La position para relativement à l'azote azinique se trouvant libre, elle est très aisément attaquée par l'oxygène atmosphérique. Il en résulte que l'oxydation de l'acétaminothiodiphénylamine à la température ordinaire au moyen du perchlorure de fer, conduit tout d'abord au chlorure de 3-acétaminophénazthionium rouge-brun qui se convertit ensuite en un corps de couleur verte, sur la constitution duquel il n'est pas encore possible de formuler une hypothèse.

L'oxydation ne réussit bien que si elle a lieu à basse température. Nous l'avons exécutée en remplaçant le sesquichlorure ferrique par le brome, ce qui permet d'éviter la formation de sel double de fer.

On dissout 0,5 gr. de 3-acétaminothiodiphénylamine dans un peu d'alcool, on refroidit la liqueur à 10°, et, en l'agitant continuellement, on y fait tomber goutte à goutte une solution alcoolique de 0,3 gr. de brome et quelques centimètres cubes d'acide bromhydrique. Le bromure de 3-acétaminophénazthionium se dépose alors presque quantitativement à l'état cristallin.

En lavant la substance filtrée avec de l'éther, on entraîne les produits de transformation plus avancée, qui se dissolvent dans ce véhicule avec une coloration verte, tandis que l'acétylthiazime demeure insoluble.

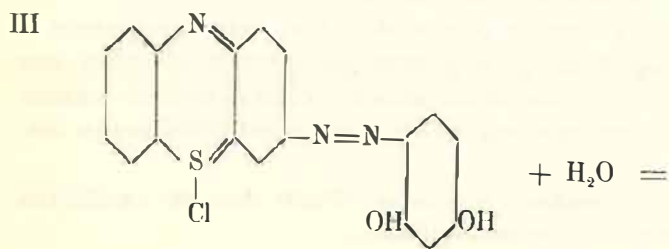
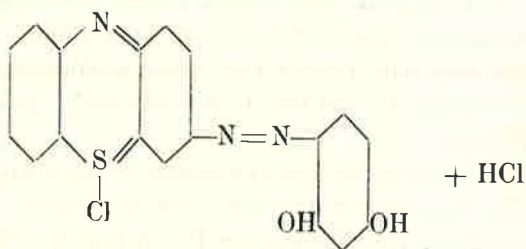
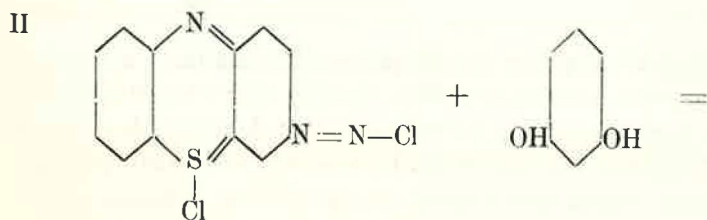
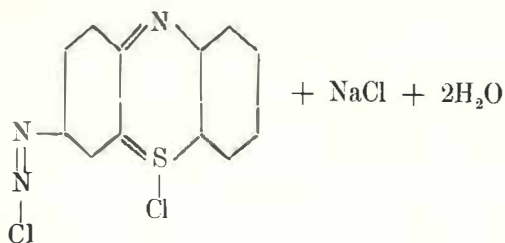
Il ne reste plus qu'à dessécher le corps sur l'acide sulfurique, et à le soumettre à l'analyse.

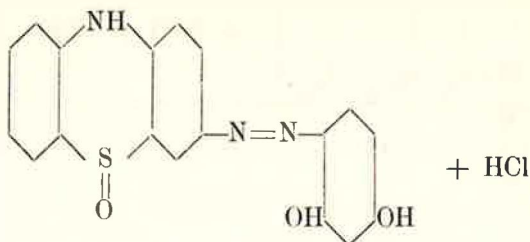
La petite quantité d'acide bromhydrique qu'il perd au cours de la dessiccation diminue un peu le pourcent de brome trouvé, mais ne permet pas cependant de mettre en doute la signification des chiffres obtenus.

Le dosage d'halogène a été effectué de la manière suivante :

On dissout le sel dans un peu d'eau bouillante additionnée de carbonate de soude pur. Le brome passe alors en solution à l'état de bromure de sodium, tandis que l'acétaminophénazthionium se convertit par réduction en acétamino-thiodiphénylamine.

Après filtration, on dose l'halogène dans la liqueur écoulee au moyen de l'azotate d'argent.





On dissout 0,5 gr. de 3-aminophénazthionium dans une petite quantité d'acide sulfurique anglais, et, après avoir refroidi la liqueur avec de l'eau glacée, on y fait tomber 0,3 gr. de nitrite de soude en solution aqueuse très concentrée. Il est nécessaire de conduire l'opération avec lenteur et de remuer continuellement le liquide.

Un dégagement gazeux se produit à chaque addition de nitrite sodique, et la marche de la réaction peut être suivie d'après les changements des nuances éprouvés par le mélange.

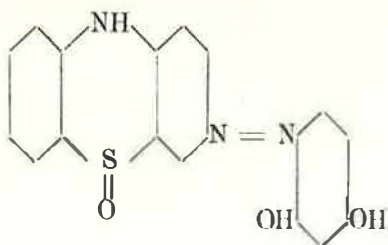
La coloration tout d'abord verte passe graduellement au rouge-brun, et il s'établit enfin une teinte invariable qui annonce la fin de l'opération.

On introduit alors quelques morceaux de glace dans le récipient et on verse son contenu dans une solution aqueuse de 1 gr. de résorcine et 50 gr. d'acétate sodique. Il se dépose de cette manière un précipité floconneux en partie cristallin que l'on rassemble sur un filtre et cristallise ensuite dans un mélange d'alcool et de benzène.

On obtient dans ces conditions deux sortes de cristaux, les uns jaune clair qui sont les plus solubles dans l'alcool, les autres de couleur rouge brun, qui ne peuvent pas entrer en dissolution dans ce solvant, si on ne leur adjoint pas une certaine quantité de benzène.

Ces deux modifications ont été séparées par cristallisation fractionnée.

L'analyse a assigné à la première d'entre elles, une constitution correspondant à la formule suivante :



On reconnaît que cette combinaison est un dérivé du sulfoxyde de thiodiphénylamine et non du phénazthionium à sa nuance, qui est presque plus faible que celle de ce dernier corps, et à son apparence de matière colorante azoïque.

Elle fournit une teinte rouge-sang avec les alcalis et présente ainsi le caractère d'un colorant acide.

Quant à la modification rouge-brun, elle se dissout en violet dans la soude caustique.

L'analyse qui en a été effectuée n'a pas donné des chiffres permettant de jeter un jour sur sa constitution.

Analyse du corps jaune clair.

Dosage d'azote.

0,0663 gr. de substance ont donné 7,2 cc. d'azote à 22° et 728^{mm}.

Calculé	Trouvé
N = 11,97 %	11,87 %

Dosage de carbone et hydrogène.

0,932 gr. de substance ont donné :

0,2101 gr. CO₂ ; 0,0362 gr. H₂O

Calculé	Trouvé
C = 61,54 %	61,48 %
H = 3,70 %	4,32 %

Analyse du corps rouge-brun.

Dosage d'azote.

0,0746 gr. de substance ont donné 9,2 cc. d'azote à 21° et 724^{mm}.

Trouvé
N = 13,36 %

Dosage de carbone et hydrogène.

0,0511 gr. de substance ont donné :

0,0968 gr. CO_2 ; 0,0233 gr. H_2O

Trouvé

C = 51,66 %

H = 4,56 %

Sels de phénazthionium.

On a pu voir, en parcourant l'introduction de ce travail, que nous avons été conduit par hasard à étudier l'oxydation de la thiodiphénylamine.

La réduction du sulfoxyde de nitrothiodiphénylamine brut fournit la leucothiazime comme produit principal, des traces de leucothionine et, à côté de ces deux substances, une certaine quantité d'une troisième combinaison qui ne se comporte pas à l'oxydation comme les deux premières et qui n'est pas autre chose que la thiodiphénylamine.

On se souvient que la solution tout d'abord jaune-orange passait au vert-clair et finalement au rouge-fuchsine.

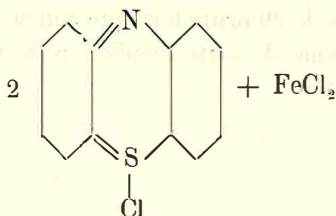
Il était vraisemblable que le phénazthionium cherché existât dans la liqueur au moment où se manifeste la première de ces colorations et qu'il se décomposât ensuite en donnant naissance à un corps de constitution indéterminée correspondant à la nuance verte observée dans la seconde phase.

Quant au produit d'oxydation rouge-fuchsine qui se forme en dernier lieu, il représente probablement le thionol ou le 3-6-dioxyphénazthionium obtenu par Bernthsen¹ en chauffant le violet de Lauth avec de l'acide sulfurique étendu ou en traitant la thiodiphénylamine par l'acide sulfurique à 75 %.

Pour limiter l'oxydation à la production du phénazthionium, il est nécessaire d'opérer à très basse température. Nous avons réussi de cette manière à obtenir quelques dérivés de la combinaison désirée qui se trouvent décrits en détail aux chapitres suivants.

¹ Ann. 230, page 187.

Chlorure double de fer et de phénazthionium.



On dissout 1 gr. de thiodiphénylamine dans de l'alcool, de manière à obtenir une liqueur saturée à 0° et après avoir refroidi cette dernière à l'aide d'un mélange de glace et de sel, on y introduit la quantité calculée de chlorure ferrique en solution alcoolique.

Il se dépose alors un produit qui est filtré rapidement et lavé avec de l'éther.

Celui-ci dissout la substance verte tandis qu'il laisse à l'état insoluble le sel double de fer et de phénazthionium.

La nouvelle combinaison est ensuite desséchée à la température ordinaire et soumise à l'analyse.

Pour obtenir cette dernière, on dissout 0,1715 gr. de substance dans de l'acide azotique concentré à chaud et on étend la dissolution claire avec de l'eau. Le corps organique qui se dépose est alors séparé par filtration et la liqueur écoulée qui renferme le nitrate métallique est additionnée d'un léger excès d'ammoniaque.

Après calculation, l'hydrate de fer précipité a fourni 0,0226 gr. Fe_2O_3 .

Calculé	Trouvé
Fe = 9,48 %	9,23 %

Le chlorure double de fer et de phénazthionium se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique avec une nuance jaune-orange qui, au contact de l'air, passe au vert et finalement au rouge.

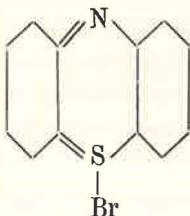
Il se dépose alors de la thiodiphénylamine par oxydation et réduction simultanées de la combinaison.

Cette dernière donne avec les amines aromatiques une matière colorante verte dont on trouvera plus loin la description détaillée.

L'oxydation ¹ peut être également effectuée à la température ordinaire en introduisant la dissolution alcoolique de thiodiphénylamine dans un excès de chlorure ferrique aqueux.

Le sel qui se forme de cette manière reste stable pendant un temps assez prolongé.

Bromure de phénazthionium.



On arrive à cette combinaison en remplaçant comme agent oxydant le chlorure ferrique par une solution alcoolique de brome.

0,5 gr. de thiodiphénylamine sont traités par 0,4 gr. de brome, suivant la méthode que nous avons employée pour la préparation du bromure d'acétaminophénazthionium.

Les cristaux obtenus ont été desséchés à la température ordinaire sur l'acide sulfurique et soumis à l'analyse.

1° Dosage de carbone et hydrogène.

0,1150 gr. de substance ont donné :

0,2167 gr. CO₂ ; 0,0450 gr. H₂O

Calculé	Trouvé
C = 51,78 %	51,39 %
H = 2,88 %	4,31 %

¹ Communication privée de M. Kehrmann.

2° Dosage de carbone et hydrogène.

0,1436 gr. de substance ont donné :

0,2696 gr. CO_2 ; 0,0556 gr. H_2O

Calculé	Trouvé
C = 51,78 %	51,23 %
H = 2,88 %	4,20 %

Dosage d'azote.

0,1171 gr. de substance ont donné 5,7 cc. d'azote à 19° et 726^{mm}.

Calculé	Trouvé
N = 5,04 %	5,35 %

Dosage de brome.

0,2481 gr. de substance ont donné 0,1329 gr. de bromure d'argent.

Calculé	Trouvé
B = 28,77 %	28,70 %

Le bromure de phénazthionium ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux vert-noirâtre, à l'éclat métallique faible.

Il offre des propriétés analogues à celles de la combinaison précédente.

Comme l'eau, l'acide sulfurique concentré le dissout avec une nuance jaune-orange qui n'est pas modifiée par la dilution aqueuse.

Ceci prouve que le corps en question ne peut donner naissance qu'à une seule catégorie de sels.

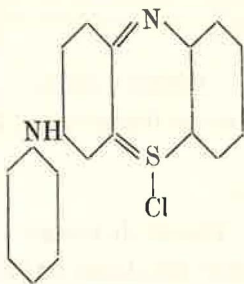
Dérivés anilidés du phénazthionium.

Ainsi que nous avons eu l'occasion de le voir à l'introduction de ce travail, le bromure de phénazthionium réagit très facilement avec les amines aromatiques.

Il se forme de cette manière des dérivés dans lesquels les deux positions para relativement à l'azote azinique sont occupées par des restes aminiques.

Nous avons également constaté qu'il est préférable d'oxyder directement le mélange de thiodiphénylamine et d'amine primaire, afin d'éviter la formation du phénazthionium instable.

Chlorure de 3-anilinophénazthionium
(Chlorure de phénylthiazime).



On dissout la thiodiphénylamine pure dans de l'alcool, de manière à obtenir une solution saturée à la température ordinaire, et après avoir ajouté la quantité calculée d'aniline, on oxyde au moyen du sesquichlorure de fer. Nous avons alors constaté que le colorant bleu-vert formé n'est pas très sensible à l'égard du sel ferrique en excès.

Le liquide est ensuite étendu avec de l'eau et traité par le chlorure de sodium solide. Il se dépose dans ces conditions un produit floconneux qui est jeté sur un filtre et soigneusement lavé.

Pour purifier la substance, on la redissout dans l'eau légèrement acidulée et on additionne la liqueur d'acide chlorhydrique concentré. Il s'y précipite alors de petits cristaux verts à l'éclat métallique rougeâtre. Le sel peut être aussi cristallisé dans l'alcool, mais il est attaqué à la longue par ce solvant, surtout sous l'influence d'ébullition, en donnant naissance à une nouvelle combinaison de couleur bleue.

Comme cette dernière est beaucoup plus soluble que le chlorure dans l'alcool chargé d'acide chlorhydrique, il est facile de l'éliminer par des lavages opérés sur le filtre même. Nous n'avons pas jugé opportun d'entreprendre l'étude de ce corps bleu. Les cristaux du 3-anilinophénazthionium ont été desséchés sur l'acide sulfurique et soumis à l'analyse.

Dosage d'azote.

0,1189 gr. de substance ont donné 9,2 cc. d'azote à 20° et 720^{mm}.

Calculé
N = 8,64 %

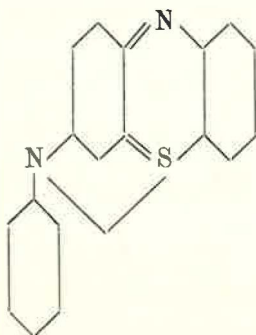
Trouvé
8,54 %

Ce dérivé de phénazthionium est si peu basique que ses sels se dissocient déjà partiellement dans la solution aqueuse. Si on le traite par l'aniline en présence de perchlorure de fer pendant un temps un peu prolongé ou en faisant intervenir l'action de la chaleur, on obtient la combinaison dianilidée bleue.

L'acide sulfurique concentré dissout le chlorure de phénylthiazime avec une coloration brun-violet sale. Cette dernière, sous l'influence de la dilution, passe au vert-bleu foncé par formation de sel monoacide.

L'addition d'ammoniaque détermine la précipitation de la base à l'état de flocons roses solubles dans l'éther.

La base de 3-anilinophénazthionium.



On prépare ce corps en décomposant la solution aqueuse du chlorure par l'ammoniaque. Il se dépose dans ces conditions un produit rose floconneux que l'on reprend par un mélange d'alcool et de benzène.

Après élimination de ce dernier, la base cristallise en superbes aiguilles rouges à reflet métallique vert, fusible à 150°.

Le corps ainsi purifié a été desséché à 110° et analysé.

Dosage de carbone et hydrogène.

0,1549 gr. de substance ont donné

0,4231 gr. CO₂; 0,0547 gr. H₂O

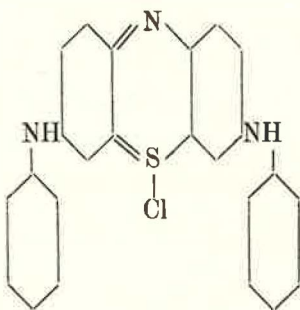
Calculé	Trouvé
C = 75,00 %	74,49 %
H = 4,17 %	4,01 %

Dosage de soufre.

0,2186 gr. de substance ont donné 0,1784 gr. de sulfate barytique

S = 11,11 % 11,22 %

Chlorure de 3-6-dianilino-phénazthionium (chlorure de diphenylthionine).



Cette combinaison prend naissance par l'action de l'aniline et du sesquichlorure de fer sur le dérivé monoaniliné.

Nous avons procédé à sa préparation de la manière suivante:

On introduit dans une capsule de porcelaine une solution alcoolique de théodiphénylamine additionnée d'un excès d'aniline et du chlorure ferrique, et on laisse reposer le tout pendant quelques jours à la température ambiante. Au bout de ce temps, le solvant s'est évaporé en majeure partie, en abandonnant le produit de la réaction.

Celui-ci est alors séparé par filtration et lavé avec un peu d'alcool qui entraîne le 3-aminophénazthionium.

Après avoir fait subir au résidu un traitement analogue à celui qui a été décrit précédemment, on obtient un produit hétérogène constitué par deux substances.

L'une se dissout dans un excès d'alcool avec une coloration bleu intense, tandis que l'autre reste à peu près insoluble.

Comme la première qui représente le chlorure de 3-6-dianilinophénazthionium cherché, est beaucoup plus basique que celle qui l'accompagne, nous avons procédé à la séparation des deux corps de la manière suivante :

La liqueur alcoolique est étendue à l'aide d'un fort volume d'eau, et agitée ensuite avec de l'éther dans un entonnoir à robinet.

De cette manière le sel de la combinaison la plus basique demeure en solution aqueuse, tandis que l'autre, dissociable par l'eau, fournit la base libre qui passe alors dans l'éther.

Après avoir éliminé la couche inférieure, on agite de nouveau la partie éthérée avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus en bleu.

Quant à la liqueur aqueuse, elle est traitée par le sel marin qui provoque la précipitation du 3-6-dianilinophénazthionium.

On cristallise ce dernier dans l'alcool, où il se dépose sous la forme de petits cristaux bleus à éclat métallique doré que l'on dessèche à 110° et soumet à l'analyse.

Dosage d'azote.

0,0995 gr. de substance ont donné 9,3 cc. d'azote à 17° et 738^{mm}.

Calculé pour

$C_{24}H_{18}N_3ClS$

N = 10,11 %

Trouvé

10,41 %

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1881 gr. de substance ont donné

0,4796 gr. CO_2 ; 0,0721 gr. H_2O

Calculé pour	Trouvé
$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$	69,14 %
$\text{C} = 69,31 \%$	4,27 %
$\text{H} = 4,33 \%$	

Le corps possède en solution la même teinte que le bleu méthylène.

Il produit sur coton mordancé au tanin une nuance stable à l'égard des acides concentrés et des alcalis étendus. Traitée par l'ammoniaque, la dissolution du chlorhydrate dans l'eau fournit la base libre colorée en bleu-violet.

Les sels ne sont pas scindés en milieu aqueux.

Quant à la seconde combinaison, dont il a été question plus haut, elle est restée comme on l'a vu en majeure partie insoluble dans l'alcool.

Nous avons ajouté à cette portion principale, celle qui a été séparée par le traitement à l'eau et à l'éther, et, pour purifier le tout nous l'avons dissous dans un mélange d'alcool et de benzène.

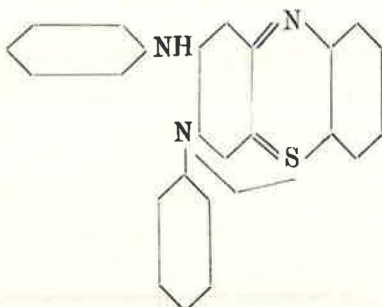
Après distillation de ce dernier, le corps s'est déposé au sein de la liqueur alcoolique, sous la forme de belles aiguilles rouges à reflet métallique jaune. Une seconde cristallisation nous a fourni un produit tout à fait pur, fusible au-dessus de 250° .

Ce corps se dissout dans l'alcool avec une coloration rouge-orange qui tourne au violet par addition d'acide chlorhydrique.

Il communique à l'acide sulfurique concentré une nuance bleu-foncé qui devient violette par la dilution aqueuse.

Le corps en question accompagne toujours le 3-6-dianilinophénazthionium, il est permis de le considérer comme un isomère de ce dernier et, étant donné sa faible basicité, d'admettre que les deux groupes aminiques occupent les positions 2 et 3 dans sa molécule.

D'après cette conception, sa constitution devrait être exprimée par la formule schématique suivante :



Nous avons effectué deux dosages d'azote, ainsi qu'une détermination quantitative de carbone et hydrogène, mais, faute de substance, nous n'avons pas pu répéter cette dernière qui nous a malheureusement fourni des chiffres concordant d'une manière insuffisante avec la théorie.

1° Dosage d'azote.

0,0984 gr. de substance ont donné 10 cc. d'azote à 19° et 730^{mm}.

Calculé	Trouvé
N = 11,08 %	11,23 %

2° Dosage d'azote.

0,0877 gr. de substance ont donné 8,9 cc. d'azote à 18° et 730^{mm}.

Calculé	Trouvé
N = 11,08 %	11,21 %

Dosage de carbone et hydrogène.

0,884 gr. de substance ont donné :

0,2432 gr. CO₂; 0,0415 gr. H₂O

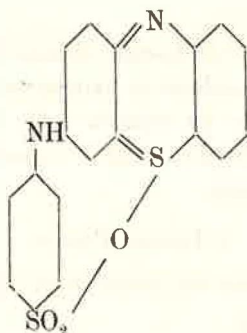
Calculé	Trouvé
C = 75,98 %	75,03 %
H = 4,49 %	5,21 %

3 - Sulfanilinophénazthionium.

0,5 gr. de thiodiphénylamine sont dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool, et la liqueur obtenue est ensuite versée par petites portions dans une dissolution alcoolique de 1 gr. de sulfanilate sodique, additionnée d'une quantité suffisante de perchlorure de fer.

La matière colorante qui se dépose alors à l'état cristallin est jetée sur un filtre, lavée à l'alcool et desséchée à 110°.

L'analyse de cette combinaison a démontré qu'elle représentait un sel répondant à la formule de constitution suivante :



Dosage d'azote.

0,2572 gr. de substance ont donné 17,7 cc. d'azote à 18° et 725^{mm}.

Calculé	Trouvé
N = 7,61 %	7,57 %

Dosage de carbone et hydrogène.

0,2147 gr. de substance ont donné :

0,4634 gr. CO₂; 0,0694 gr. H₂O

Calculé	Trouvé
C = 58,70 %	58,85 %
H = 3,26 %	3,58 %

Le nouveau sel se dissout dans un excès d'eau avec une nuance verte. Il ne subit pas de modification lorsqu'on l'attaque, en solution alcoolique bouillante, par le sulfanilate de soude et le perchlorure de fer.

L'entrée d'une seconde molécule de l'acide sulfanilique pourrait donc s'effectuer beaucoup plus difficilement ici que dans le cas de l'anilinophénazthionium.

Le 3-sulfanilinophénazthionium communique à l'acide sulfurique concentré une coloration rouge-fuchsine sale qui tourne au vert par la dilution.

Sous l'influence de l'ammoniaque, la liqueur prend une teinte rouge, sans laisser déposer de précipité.

APPENDICE

Il nous reste à mentionner un dernier essai qui a été effectué sur une très petite échelle, et qui ne nous a par conséquent pas fourni une quantité de substance suffisante pour l'analyse.

La recherche dont il s'agit a consisté à faire agir l'aniline sur 3-acéaminothiodiphénylamine en présence de l'oxygène de l'air. Nous avons vu précédemment que cette réaction, exécutée avec le sesquichlorure ferrique, conduit au 3-acéamino-6-anilinophénazthionium.

Il en est autrement lorsqu'on substitue au sel de fer l'oxygène atmosphérique.

Voici la manière dont nous avons procédé :

On dissout 1 gr. de 3-acéaminothiodiphénylamine dans de l'alcool, et, après avoir incorporé à la liqueur 1 gr. d'aniline, on abandonne pendant quelques mois le mélange à la température ordinaire. Au bout de ce temps, nous avons constaté dans le récipient la présence de deux substances différentes, l'une ayant l'aspect d'aiguilles rouges, l'autre celui de cristaux noirs volumineux.

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool, nous avons réussi à obtenir la première à l'état de pureté parfaite.

Quant à la seconde, qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une teinte rouge-jaune clair, elle n'a pas été soumise à une étude plus approfondie.

Les aiguilles, qui représentent probablement une base, communiquent à l'alcool une coloration rouge que l'addition d'acide chlorhydrique fait passer au bleu-violet par formation du sel.

Elles entrent en dissolution dans l'acide sulfurique concentré en donnant naissance à une nuance bleu-foncé qui devient plus violacée par la dilution aqueuse.

Leur point de fusion est situé au-dessus de 300° .

Nous avons effectué une détermination quantitative d'azote dont les résultats ne nous ont pas permis de fixer la constitution de cette combinaison.

0,0718 gr. de substance ont donné 8,4 cc. d'azote à 16° et 734^{mm}.

Trouvé

$N = 13,16\%$
