

## Sur les produits dits de suroxydation des leucodérivés des colorants de triphénylméthane

par

F. Kehrmann, Gustave Roy et Marie Ramm.

(8. I. 22).

Les fabricants de couleurs d'aniline savent depuis longtemps, que lors de l'oxydation des leucodérivés par le bioxyde de plomb en vue de la préparation de colorants du triphénylméthane, il faut éviter avec soin d'employer un excès d'oxydant.

Si l'on n'opère pas avec la quantité théorique, ou, ce qui est souvent indiqué, contrôlée d'avance par un essai en petit, les rendements diminuent et la qualité du produit laisse à désirer. Jusqu'à présent, rien de certain ne nous paraît être connu sur la nature des produits accessoires qui se forment alors. Au cours de recherches entreprises dans une autre direction, nous avons été amenés à examiner cette question de plus près.

Si, à la température ordinaire, on ajoute du bioxyde de plomb pulvérisé, par petites portions, à une solution de vert malachite pas trop étendue et acidulée par de l'acide sulfurique, tout en agitant, la couleur verte fait place peu à peu à une couleur jaune orangé. Pour suivre la marche de la réaction, on dilue de temps en temps une prise d'essai par beaucoup d'eau; si la coloration reste verdâtre, on continue l'addition de bioxyde de plomb; lorsque après dilution, la couleur reste franchement jaune orange, on filtre pour éliminer les sels de plomb. Au filtrat, coloré en orange intense, on ajoute un excès d'acide perchlorique à 25 % qui précipite aussitôt un sel bien cristallisé en fines et longues aiguilles oranges. Nous avons constaté que ce sel est le *diperchlorate* de *tétraméthyl-diphénoquinone-imonium*, car il est identique au perchlorate, que l'on obtient en oxydant la tétraméthyl-benzidine en milieu acide et en précipitant la solution jaune-orange par l'acide perchlorique.

Traité de la même façon, le vert brillant fournit le sel correspondant, dérivé de la tétra-éthyl-benzidine.

Des quantités plus considérables encore des deux sels s'obtiennent, lorsqu'on soumet au même traitement le tétraméthyl-diaminobenzhydrol ou son analogue éthylé. Dans ce cas la réaction est accompagnée d'un dégagement gazeux assez considérable qui indique que le carbone mis en liberté se dégage sous forme de bioxyde ou peut-être d'oxyde de carbone. Dans le cas du vert malachite, ce doit être de l'acide benzoïque ou de la benzaldéhyde qui se forme; nous avons constaté en effet la formation d'acide benzoïque. En consultant la littérature, nous avons trouvé un travail de *Rosenstiehl*<sup>1)</sup>, dans lequel ce savant dit avoir obtenu la tétraméthyl-benzidine en oxydant le tétraméthylhydrol par le bioxyde de plomb. Il a traité le chlorhydrate de l'hydrol en solution acétique par une suspension de bioxyde de plomb dans l'eau (le poids du bioxyde de plomb étant double de celui de l'hydrol); le liquide était devenu d'un jaune verdâtre intense, tandis que du bioxyde de carbone se dégageait. En précipitant la solution par un excès de soude caustique, il avait obtenu, par cristallisation dans le benzène, la tétraméthyl-benzidine, découverte par *Bourgeois* et lui.

Dans le même travail se trouvent quelques données intéressantes sur les produits d'oxydation de l'hydrol et sur leurs réactions. Nous allons les rapporter ici.

„La première, découverte par M. *Alfred Bourgeois*, consiste à dissoudre la tétraméthyl-benzidine dans un mélange d'une partie d'acide nitrique et de 9 parties d'eau, en volume; cette dissolution se fait rapidement et à une température peu élevée<sup>2)</sup>. Le liquide, limpide au début, se remplit par refroidissement de fines aiguilles orangées. C'est la benzidine dinitrée, d'après MM. *Michler* et *Pattinson*, remarquable par son mode de formation.

La deuxième réaction caractéristique est due à M. *Ch. Lauth*<sup>3)</sup>. Elle consiste à traiter la solution chlorhydrique de la tétraméthyl-benzidine par le perchlorure de fer. On obtient un précipité cristallisé, formé par une matière colorante verte, aussi fugace que belle, et qui ne colore que la soie. C'est sans doute cette matière colorante, qui donne sa couleur verte au produit brut de l'oxydation du tétraméthyl-diamidobenzhydrol.“

Nous savons actuellement, par les travaux de *Willstätter* et de ses collaborateurs<sup>4)</sup> que le produit vert de *Lauth* n'est autre chose que le

<sup>1)</sup> Bl. [3] 13, 273 (1895).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. ind. Rouen 1882, 503.

<sup>3)</sup> C. R. 111, 886 (1890).

<sup>4)</sup> *Willstätter* und *Kalb*, B. 37, 3761 (1904); *Willstätter* und *Piccard*, B. 41, 3250 (1908).

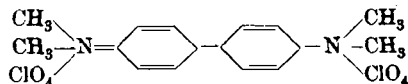
sel mériquinoidique imonium de la tétraméthyl-benzidine. Par contre, M. *Bourgeois*, ainsi que MM. *Michler* et *Pattinson*, n'ayant pas eu connaissance du fait, que la tétraméthyl-benzidine donne par oxydation en présence d'acide le sel imonium jaune-orange, il nous a semblé nécessaire de répéter l'essai de nitration. Comme nous l'avions prévu, la formation de la dinitro-tétraméthyl-benzidine est toujours précédée de l'apparition du sel imonium, fait qui avait échappé à ces savants. Cette réaction se produit aussi bien avec l'acide nitrique, employé par M. *Bourgeois*, qu'avec l'acide nitreux, utilisé par MM. *Michler* et *Pattinson*. L'emploi de ce dernier réactif permet aussi bien que l'autre d'obtenir quantitativement le sel imonium en solution acide, et de le précipiter sous forme de perchlorate.

Le nitro-dérivé ne se forme dans la solution que par l'action prolongée de l'acide nitrique en excès (à chaud très rapidement).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### 1. Oxydation du vert malachite en solution sulfurique par le bioxyde de plomb.

On dissout 2 gr. à chaud dans 200 gr. d'eau, puis on ajoute 50 gr. d'acide sulfurique à 20 %. La solution refroidie est additionnée de 10 gr. de bioxyde de plomb par petites portions et en agitant, puis filtrée. Au filtrat, qui est coloré en orange intense, on ajoute 15 à 20 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique, filtre après 30 minutes de repos, redissout dans de l'eau tiède acidulée par une goutte d'acide sulfurique et précipite à nouveau par l'acide perchlorique. On a ainsi recueilli 0,91 gr. = 33 % de la théorie d'un sel bien cristallisé, qui a pu être identifié au perchlorate obtenu en appliquant le même procédé d'oxydation au tétraméthyl-diaminobenzhydrol. Pourtant ce dernier a fourni un rendement de beaucoup supérieur, atteignant parfois 60 % de la théorie. La composition de ce sel correspond à la formule suivante



$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$	Calculé Cl 16,17	N 6,37 %
	Trouvé „ 16,28	„ 6,57 %

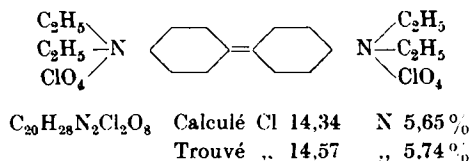
Longues aiguilles brillantes, orange foncé, assez solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, peu solubles dans de l'eau contenant un peu d'acide perchlorique. La solution dans l'acide sulfurique concentré est orange et ne se modifie pas par dilution avec de l'eau.

En absence d'acide libre les solutions aqueuses et alcooliques deviennent vite verdâtres par suite de la formation d'un sel mériquinoïdique.

Le premier filtrat, épuisé par l'éther, a abandonné une petite quantité d'acide benzoïque, reconnu à l'odeur caractéristique de son éther éthylique.

## II. Oxydation du vert brillant.

2 gr. de vert brillant cristallisé, dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 gr. d'acide sulfurique à 20 %, sont oxydés par 10 gr. de bioxyde de plomb. Le filtrat orange-rougeâtre est précipité à l'état de perchlorate, qui est repurifié par dissolution dans 800 cm<sup>3</sup> d'eau tiède, et reprécipitation. Nous avons obtenu 0,90 gr de perchlorate pur, soit 37 % de la théorie. Le filtrat a fourni, à l'extraction par l'éther, 0,5 gr. d'acide benzoïque, soit 85 % de la théorie. Le perchlorate correspond à la formule



Il ressemble en tous points à son homologue inférieur; il est moins soluble dans l'eau et la couleur de sa solution sulfurique est légèrement plus rougeâtre.

Le même sel a été obtenu, avec un rendement de 60 % environ de la théorie, à partir de l'hydrol tétraéthylé.

## III. Action de l'acide nitrique sur la tétraméthyl-benzidine.

A la solution froide de 0,2 gr. de tétraméthyl-benzidine dans 3 gr. d'acide acétique glacial, on ajoute 5 gouttes d'acide nitrique fumant. A la troisième goutte tout se prend en une masse d'un beau vert qui vire rapidement au rouge brun, le long des parois du verre surtout, sous l'action des vapeurs nitreuses. L'addition des deux dernières gouttes rend le tout limpide et d'un beau rouge orangé. On ajoute environ 20 gr. d'eau et on filtre après avoir remué la liqueur qui s'est troublée.

Sur le filtre nous avons recueilli 0,12 gr. de dinitro-tétraméthyl-benzidine = 44 % de la théorie. Le filtrat, additionné d'une quantité suffisante d'acide perchlorique, a fourni 0,19 gr. de perchlorate du sel imonium = 52 % de la théorie. Nous avons donc retrouvé sous forme de ces deux dérivés, 96 % de la substance initiale.

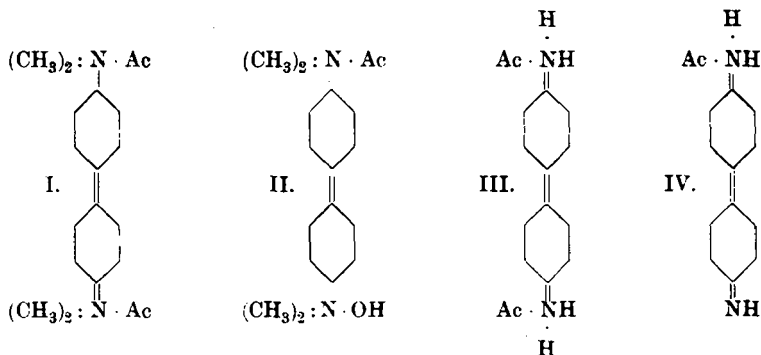
#### IV. Action de l'acide azoteux.

On dissout 0,2 gr. de tétraméthyl-benzidine dans 20 gr. d'acide chlorhydrique à 10 %, puis on ajoute goutte à goutte une solution diluée de nitrite de sodium en léger excès. La solution devient orange, mais reste limpide à froid. On peut en précipiter toute la tétraméthyl-benzidine sous forme de perchlorate imonium.

Par contre, si l'on chauffe, le dérivé dinitré précipite peu à peu sous forme de flocons et l'on obtient le tout sous cette forme, pourvu que l'excès d'acide azoteux ait été suffisant.

Un fait qui mérite d'être retenu, c'est que les bases imonium des benzidines tétraalcoylées, tout en étant biacides, ne forment que l'unique série de sels biacides et ne présentent par conséquent qu'une seule nuance en solution neutre et acide.

C'est en effet exactement ce que le caractère ammonium complet de ces sels permet de conclure a priori (voir les formules I et II). En revanche les sels imonium des benzidines incomplètement alcoylées ou exemptes de groupes alcoylés à l'azote doivent exister dans deux séries de nuances différentes, p. ex. formules III et IV.



Nous nous proposons de vérifier ces prévisions théoriques.

Lausanne, Laboratoire organique de l'Université,  
le 7 janvier 1922.