Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Band: 34 (1898)

Heft: 130

Artikel: Les progrès et le développement de l'industrie des matières colorantes artificielles

Autor: Pelet, L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-265378

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

LES PROGRÈS ET LE DÉVELOPPEMENT
de l'Industrie des Matières colorantes artificielles

Leçon prononcée en séance publique
devant le Conseil de la Faculté des sciences le 10 novembre 1898,

PAR LE

Dr L. PELET,

privat-docent à l'Université de Lausanne.

Monsieur le Doyen,
Messieurs les Professeurs,
Messieurs les Etudiants,
Mesdames, Messieurs,

L'industrie des matières colorantes artificielles a été, pendant la deuxième moitié du XIXe siècle, l'un des champs d'activité les plus vastes et les plus féconds du domaine de la chimie organique; nous essayerons, dans ces quelques minutes, de faire ressortir les causes de ce puissant développement.

Toutes les matières colorantes artificielles sont aujourd'hui extraites par des transformations successives du goudron de houille, et ce produit, qui n'était, au commencement du siècle, qu'un résidu encombrant de l'industrie du gaz d'éclairage, est devenu, d'années en années, plus important. Il sert de point de départ, de matière première, à un grand nombre d'industries. De lui nous tirons les matières colorantes, aux tons riches, qui font la joie et le caprice de la mode, les parfums les plus délicats et les plus exquis, les médicaments synthétiques qui remplacent les drogues naturelles de l'ancienne pharmacie, les explosifs aux effets puissants.

Parmi ces branches si diverses de l'industrie, celle des matières colorantes est la plus importante; elle a débuté, elle a frayé la voie; maintenant encore, elle marche à l'avant; c'est par elle que le goudron s'est fait connaître et qu'il a acquis sa renommée.

Du goudron on extrait, par distillation, le benzène, le toluène,

le naphtalène et l'anthracène, et chaque année il ne faut pas moins de 10 000 000 de kg. de benzène et de toluène pour servir à la préparation des anilines et de leurs dérivés, dont les plus anciennes matières colorantes artificielles sont les produits d'oxydation et de condensation.

La première question que nous poserons est celle de l'origine de l'industrie qui nous occupe; de quel moment date-t-elle? Quels furent ses commencements?

C'est de 1843, à partir des travaux de Hoffmann sur l'aniline et le benzène. Ces travaux relièrent de la façon la plus simple les travaux antérieurs en montrant que le kyanol de Runge, l'aniline de Fritzsche et le benzidam de Zinin, étaient une seule et même substance, et c'est depuis les observations de Hoffmann que furent découvertes les premières couleurs d'aniline, la mauvéine de Perkin, la fuchsine, et leur application à la teinture.

D'ailleurs Hoffmann occupe une situation exceptionnelle dans le monde scientifique et industriel. Elève de Liebig, il est à cette époque professeur à Londres et toutes les fabriques anglaises lui ouvrent leurs portes, toutes les fabriques françaises le consultent et lui soumettent les cas difficiles et plusieurs de ses travaux les plus remarqués ont pour origine les études qui lui furent suggérées et demandées par la fabrique de MM. Renard frères, à Lyon.

La situation exceptionnelle de Hoffmann, son esprit scientifique, les belles recherches des chimistes techniciens ses collaborateurs de tous pays, l'entente entre les savants et les industriels, sont les causes premières des travaux féconds qui ont bouleversé d'abord et vivifié ensuite l'étude de la chimie organique, spécialement celle des applications industrielles.

C'est donc à juste titre que les travaux de Hoffmann peuvent servir de point de départ à l'industrie qui fera l'objet de notre étude. Il est vrai qu'à ce moment l'on connaissait déjà, depuis 1738, l'acide picrique, dont les propriétés tinctoriales furent utilisées dès 1845. Mais nous ne pouvons considérer cette application industrielle que comme un fait isolé sans influence sur l'industrie des matières colorantes, préparant seulement la voie aux découvertes subséquentes.

L'acide rosolique est lui aussi le plus ancien en date des colorants du goudron; il fut découvert par Runge en 1834, mais Runge n'a pas mis ses découvertes dans la pratique, jamais il

n'a pensé en faire l'objet d'une exploitation industrielle; c'est ainsi qu'il connaissait et qu'il signalait la tendance de l'aniline à donner des réactions colorées, mais ces indications furent négligées et considérées comme sans importance; l'heure n'était pas encore venue.

Lorsque les recherches de Hoffmann seront connues et comprises et qu'elles seront complétées par les travaux de Mansfield sur la distillation des benzines, l'heure est là.

La première matière colorante artificielle qui joua un rôle marqué dans l'industrie, qui commença la lutte en essayant de se substituer aux matières colorantes naturelles, fut la mauvéine de Perkin, découverte en 1856.

Perkin, élève de Hoffmann, observe qu'en ajoutant du chromate de potassium à une solution de sulfate d'aniline il se forme un précipité noir foncé. Perkin étudie ce précipité et en obtient une magnifique solution alcoolique violette. L'esprit pratique de Perkin complète sa découverte par des essais de teinture en petit d'abord, puis en grand; les écheveaux de soie en ressortent teints en beau violet avec des reflets pourprés. En 1857, Perkin crée la première fabrique de colorants artificiels.

Le succès de Perkin fut rapide et complet et plusieurs fabriques furent montées en France en vue de la préparation du nouveau produit.

La mode et le marché étaient préparés à l'apparition de la nouvelle matière colorante par l'utilisation de l'acide picrique dans la teinture, par la fixation de l'orseille sur les tissus par Mornas de Lyon, par la fabrication de la murexide ou pourpre romaine de Schlumberger, applications qui toutes ne devaient d'ailleurs fournir qu'une carrière aussi courte que brillante, effacées et dépassées qu'elles seront par le violet de Perkin et par la fuchsine.

La beauté et la solidité de la mauvéine de Perkin, comparées aux colorants connus jusqu'alors, ainsi que son éclatant succès, provoquèrent des recherches nouvelles. On essaie de nouveaux procédés de fabrication, on cherche à produire les couleurs directement sur le tissu, on étudie l'aniline, la quinoléine du goudron, la naphtylamine, le phénol, et l'on trouve enfin, par oxydation et condensation de l'aniline, un nouveau colorant, plus beau encore que la mauvéine, c'est le rouge d'aniline ou fuchsine.

De toutes les couleurs du goudron, aucune n'a été plus popu-

laire que la fuchsine, et bien qu'elle ne soit plus guère utilisée directement, elle mérite à juste titre sa réputation, grâce aux importantes recherches dont elle fut l'objet.

Signalée en 1856 par Nathanson comme produit accessoire de l'action de l'aniline sur le chlorure d'éthylène, elle l'est aussi deux ans plus tard par Hoffmann, qui observe la même formation dans la réaction de l'aniline sur le tétrachlorure de carbone; mais si ce chimiste insiste sur les propriétés colorantes du nouveau produit, il ne va pas au delà, il ne songe pas à son utilisation immédiate.

Ce n'est qu'en 1859, qu'Emmanuel Verguin, chimiste lyonnais, découvrit que l'aniline traitée par la perchlorure d'étain anhydre donnait naissance à une magnifique matière colorante rouge. Doué d'un esprit pratique et placé dans un centre tinctorial de premier ordre, il sut comprendre l'importance industrielle de sa découverte. Il la céda à MM. Renard frères, à Lyon, qui prirent, le 8 avril 1859, le brevet pour la préparation et les applications de la fuchsine.

Le succès de la fuchsine fut instantané, plus grand encore que celui du violet de Perkin; rien de semblable ne s'était vu jusqu'alors.

Les autres couleurs sont délaissées; elles paraissent pâles à côté de celle qui, par sa nouveauté et par sa beauté, attire et captive l'attention. Son feu, son éclat, font oublier sa fugacité. Qu'importe aux dames qu'une couleur passe, pourvu qu'elle soit nouvelle et qu'elle habille bien.

Dans les premiers temps, on produit la fuchsine en masse, on n'avait qu'à fondre et à expédier la cuite brute; elle se vendait alors 1500 fr. le kg.

Bientôt cependant les fabricants entreprennent de purifier le produit; on trouve que, comme l'indigo, il peut être précipité de ses solutions par le sel de cuisine. Plus tard, on en séparera les produits accessoires jaunâtres ou marrons, que l'on décorera des noms les plus fantaisistes, comme si l'on avait affaire à des couleurs essentiellement différentes.

Pendant ce temps, on brevète tous les sels métalliques qui peuvent oxyder l'aniline; on fond avec l'iode, avec l'acide azotique, les chlorures, les bromures, les iodures, etc. Tous se croient des inventeurs; chacun rêve de richesses et d'honneurs; la fièvre de l'or sévit et, bientôt après, son compagnon inévitable: le procès.

C'est ainsi qu'en 1860, Henry Medlock trouve le procédé à l'acide arsénique; son brevet anglais contenait une légère erreur, d'autres fabricants anglais, ses concurrents, font opposition à cette prise de brevet, un procès s'ensuit et finalement le monopole de la fuchsine en Angleterre tombe, sa fabrication entre dans le domaine public. En France, c'est le contraire, grâce à la très grande protection accordée par la loi française aux brevets d'invention, le brevet de Renard seul est valable, et Gerber-Keller est obligé de quitter la France pour exploiter son procédé au nitrate mercurique; il transporte sa fabrique à Bâle: c'est l'origine de l'industrie suisse des matières colorantes; dès lors, la fabrication suisse n'a fait que prospérer.

Une trop grande protection des lois nuit d'ailleurs aux possesseurs du brevet; ils fabriquent sans soins et vendent très cher un produit dont la teneur est de 15 % de fuchsine; au contraire, tous les contrefacteurs dans une lutte honorable vendent un produit purifié et meilleur marché.

* * *

Dès 1860 nous verrons l'industrie de la fuchsine se développer; de cette matière colorante, on obtiendra une série de matières dérivées meilleures et plus solides dans leur emploi.

Ce sont d'abord Girard et de Laire qui trouvent, en cuisant la fuchsine avec l'aniline et ses dérivés, une série de couleurs bleu-violettes, solubles dans l'alcool, plus solides à la lumière que l'indigo.

De l'acide rosolique chauffé sous pression avec l'ammoniaque, Persoz obtient la pæonine, et cette dernière, chauffée avec l'aniline, produit le magnifique bleu d'azuline.

En 1861, dans son rapport sur l'Exposition de Londres, Hoffmann montre que la fuchsine n'est qu'un sel coloré d'une base incolore, la rosaniline; il en décrit les sels neutres rouges et les sels acides jaunes.

En 1863, Hoffmann ayant remarqué que l'aniline du benzène pur ne donnait pas de fuchsine à l'oxydation, il chercha à expliquer ce fait. Nicholson, ancien élève de Hoffmann et industriel anglais, avait été amené par la pratique à soupçonner que l'aniline n'était pas l'agent actif de la production du rouge; il fait tenir à son maître plusieurs variétés d'aniline bouillant à diverses températures (182 et 182 à 220°).

Hoffmann constata que seule l'aniline impure produisait la

fuchsine et il se demanda si cette impureté était due à la présence d'une base analogue à l'aniline ou à un homologue ou à un dérivé isomère de la benzine.

Pour la première fois, peu avant la théorie de Kekulé, nous voyons se poser dans l'industrie les questions d'isomérie et d'analogie qui ont eu dans la suite un intérêt si capital. Hoffmann soupçonne dans l'aniline impure la présence de la toluidine; il en prépare au moyen du Baume de Tolu et constate que la toluidine oxydée ne donne rien. Une nouvelle expérience donne la clef de l'énigme : un mélange d'aniline et de toluidine pure oxydées donne la parafuchsine.

On extrait alors la toluidine de l'aniline commerciale et du même coup on se procure l'exactitude de la formule qu'Hoffmann avait assignée à la fuchsine : $C^{20}H^{19}Az^{300}$, dont les 20 atomes de carbone s'expliquent de la façon la plus complète, puisque 6 atomes de carbone de l'aniline et 2 fois 7 atomes de C de la toluidine donnent 20.

La genèse de la fuchsine était expliquée. Il est résulté de ces travaux que l'on comprit la part des constituants dans chaque cas et la nécessité de les isoler, aussi bien dans la préparation des colorants que dans la distillation des benzines.

Dès lors, on pouvait appliquer à ces corps les méthodes de synthèse générale, déterminer leurs formules de constitution, obligé qu'on était de préparer la couleur pure. On pouvait faire un travail basé sur des lois scientifiques.

En 1864, Hoffmann se demande ce que produirait l'introduction des radicaux alcooliques dans la molécule de la fuchsine; il essaie avec les iodures d'alkyles et obtient les violets à l'iode qui ont fourni à l'industrie une gamme de couleurs d'une beauté inconnue allant du violet rouge au violet le plus bleuté.

Nicholson essaie, malgré le scepticisme des praticiens de l'ancienne école, de préparer les violets à l'iode industriellement, et il réussit. Les préventions que les industriels nourrissaient à l'endroit des méthodes scientifiques tombent en voyant un industriel triompher de toutes les difficultés pratiques qu'il y avait à transformer de pures méthodes de laboratoire en procédés techniques. Les appareils sont transformés non sans difficulté et le digesteur de Frankland devient le début de l'autoclave.

Nous avons signalé le magnifique violet obtenu par Girard et de Laire en 1861. Hoffmann reprend cette question, élucide le mécanisme de la réaction et, en juin 1863, il annonce que l'on

a à faire à de la rosaniline triphénylée. Ainsi l'industrie employait depuis longtemps une méthode de phénylation vainement cherchée par les savants. On avait tenté de la réaliser avec les chlorures, bromures ou iodures de phényles sans réussir. Cherchant ainsi des réactions analogues à celles des chlorures, bromures et iodures d'alkyles, l'on découvrait enfin que l'aniline seul était l'agent actif. Ces travaux de Hoffmann sortent à jamais la chimie des matières colorantes de l'empirisme; ils font voir combien les résultats de recherches patientes portent de fruits lorsqu'ils sont une fois groupés et reliés avec méthode.

Le progrès ne devait plus discontinuer. Pour débrouiller leur constitution, Hoffmann soumet à la distillation sèche les rosanilines substituées. De la rosaniline, il obtient l'aniline du violet d'éthyle, l'éthylaniline. Girard extrait des rosanilines phénylées la phénylamine et la diphénylamine, que l'on avait vainement cherchées jusqu'alors. Girard et Hoffmann obtiennent du bleu d'aniline la tolylediphénylamine, et Girard et de Laire préparent, deux ans après, la diphénylamine en grand.

En 1867, le violet à l'iode valait 200 fr. le kilogramme; il était nécessaire de chercher un procédé de préparation plus économique. Berthelot avait montré en 1852 qu'en chauffant le chlorure d'ammonium avec l'alcool méthylique à 300° il se forme de la méthylamine. Cette indication scientifique conduisit Bardy. chimiste chez Poirrier, à l'heureuse idée de remplacer le radical ammonium par l'aniline. L'aniline se transforme aussi en diméthylaniline. Les méthodes d'alcoyler se généralisent et c'est à elles que sont dues les matières colorantes découvertes plus tard, la chrysophénine, l'orange Congo, le jaune diamine, la thioflavine, la rhodamine, etc.

Bientôt on découvre, dans les eaux mères du violet à l'iode, le vert à l'iode.

A l'Exposition de Paris de 1867, les colorants dérivés de la fuchsine ont le plus d'importance, mais le violet de Paris préparé avec la diméthylaniline vient de paraître, et bientôt on en dérivera, au moyen du chlorure de méthyle, le vert de méthyle.

A la seconde exposition de Paris de 1878, le triomphe des couleurs violettes et vertes préparées avec la diméthylaniline est définitif. A la fuchsine reste surtout le dérivé phénylé bleu dont la fabrication au moyen d'aniline pure a atteint un haut degré de perfection.

Jusqu'ici les procédés de préparation des matières colorantes

artificielles ue constituaient pas des synthèses. La constitution d'aucune d'entre elles n'était connue avec certitude, bien que les spéculations théoriques n'eussent pas manqué.

Les études scientifiques dans ce domaine restaient essentiellement descriptives. Mais sous l'influence des idées de Kékulé, les travaux de la chimie organique allaient s'emparer de cette question épineuse. Après avoir élucidé les questions les plus simples et comme le prévoyait déjà Bayer en 1860, la tâche de la chimie organique était de fixer la place de chaque atome dans la molécule des matières colorantes et de permettre de constituer et de placer les groupes comme on le désirait.

Ainsi en peu d'années la lumière avait percé, se répandant sur la nouvelle industrie. La recherche scientifique avait conquis droit de cité dans les usines de matières colorantes.

L'année suivante, la théorie de Kekulé vint dissiper les dernières ombres. Désormais la formation de nouvelles couleurs de la série aromatique peut être prévue et réalisée méthodiquement.

* * *

Mais il est temps de faire un retour dans le domaine de la chimie organique théorique et de chercher l'influence que cette partie de la science a exercée sur le développement des matières colorantes artificielles.

Nous savons tous que dans la première partie du siècle l'étude de la chimie inorganique était seule entreprise d'une façon rationnelle. Chaque pas en avant dans ce domaine se trouvait être la suite logique des faits précédemment acquis; les découvertes se liaient facilement les unes aux autres.

La chimie organique, au contraire, était dans l'enfance; les observations nouvelles se faisaient comme au hasard, restaient sans lien avec les faits connus; elles étaient indépendantes les unes des autres et ne se reliaient que difficilement aux idées reçues.

Les travaux de Liebig, Dumas, etc., soulèvent une foule de questions, préparent une série de découvertes et dans les luttes mémorables de cette époque entre Dumas et Berzélius les points de vue de la chimie organique sont transformés. La théorie des types et des substitutions remplaça la théorie électro-chimique.

Les découvertes et les travaux se succèdent, un grand nombre de faits sont accumulés et bientôt la théorie des types elle-même

est insuffisante pour tout expliquer. En 1868, cette théorie est reléguée au deuxième plan et les formules des corps sont représentées telles qu'elles le sont encore aujourd'hui.

Parmi les nouveaux composés de la chimie organique, un grand nombre possédaient la même composition centésimale et étaient doués de propriétés différentes. Ce sont ce que nous appelons encore aujourd'hui des isomères.

Ceux-ci étaient un embarras considérable avec les théories en cours; ils en démontraient l'insuffisance et nombreux furent les essais de classification pour déterminer leur place par rapport aux autres composés. C'est un de ces essais de classification, un essai hardi dû à Kekulé, en 1865, qui donna la clef des obscurités momentanées et qui ouvrit la voie à la chimie synthétique, en permettant d'expliquer, d'une façon nette et précise, la constitution des corps.

Kekulé admit que le benzène était formé de six groupes methines (CH), équivalents entre eux.

Cette hypothèse expliqua et permit de classer tous les dérivés du benzène, de plus en plus nombreux, et dont le nombre augmente chaque jour. La théorie de Kekulé devint le point de départ d'une foule de nouvelles recherches qui toutes sont venues en confirmer l'exactitude essentielle. Elle a précisé nos conceptions en donnant la clef des isomères, jusqu'alors inexpliqués, en provoquant le contrôle des résultats qu'elle prévoyait, en ordonnant en séries correspondantes tous les produits de substitution du benzène.

Une nuée de chimistes se sont alors attachés à la solution des problèmes de position et de structure; il fallut pour cela agrandir les laboratoires, devenus trop étroits. Leurs travaux ont comblé les lacunes laissées par leurs devanciers en révélant les liens intimes du benzène avec les matières colorantes, en montrant que ces dernières peuvent être soumises aux lois générales de synthèse et de dérivation des corps aromatiques. La théorie pénètre dans la chair et le sang de la pratique et l'œuvre porte ses fruits.

Les limites de cette étude ne nous permettent pas de développer aussi complètement que nous désirerions le faire toutes ces découvertes.

Ce fut tout d'abord la constitution des hydrocarbures simples, homologues du benzène, qui fut étudiée. Puis vinrent les produits chlorés, les phénols, les acides, etc.

Fittig et Beilstein, par exemple, montrent comment les trois diméthylbenzènes possibles diffèrent de l'éthylbenzène. On distingue l'action du chlore à froid ou à chaud sur les hydrocarbures benzéniques et l'on constate que le chlore à froid remplace un atome d'hydrogène du noyau benzénique, tandis qu'à chaud il substitue l'hydrogène du groupe alkyle.

De façon à obtenir, suivant le cas

$C^6H^4\,Cl\,CH_3$.	ou	$C^6H^4 . CH_3\,Cl$.
Toluol chloré.		Chlorure de benzyle.

De la même façon fut expliquée la différence entre les phénols et les alcools, différence entre :

Par exemple le [1]

. OH	et	. CH_2 OH
. CH_3		. .
Métaméthylphénol.		Alcool benzylique.

et Kœrner, en 1868, montre que les produits d'oxydation de ces deux composés diffèrent totalement. Les éthers du métaméthylphénol se transforment, par oxydation, en acide alkyloxybenzoïque

. OR	. OR
. CH_3	. COOH

tandis que l'alcool benzylique se transforme en aldéhyde, puis en acide benzoïque

. CH^2OH	. CHO	. COOH
. .	. .	. .

Kekulé fait voir comment cette oxydation se poursuit dans les hydrocarbures aromatiques et transforme le paraxylène

$$CH_3 \underset{\cdot\ \cdot}{\overset{\cdot\ \cdot}{\text{———}}} CH_3$$

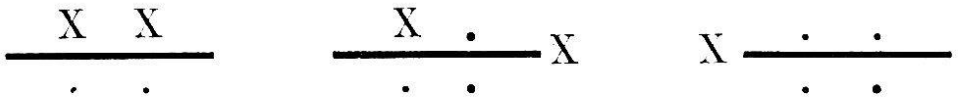
successivement en

[1] Afin de faciliter le travail de composition, nous représentons le noyau benzénique par le signe $\overset{\cdot\ \cdot}{\underset{\cdot\ \cdot}{\text{———}}}$.

Acide toluilique et en Acide téréphtalique.

Ainsi les nombreux isomères qui, auparavant, gênaient cette étude par leur grand nombre, sont casés tour à tour.

Une belle et originale pensée de Kœrner apporte la solution complète du problème et permet sa généralisation. En partant des dérivés disubstitués

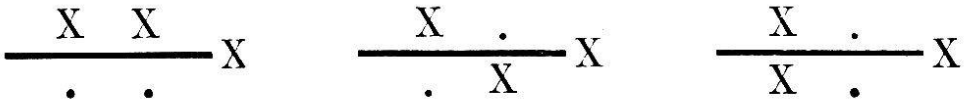


Ortho Méta. Para.

il montre que par remplacement d'un atome de H. de l'ortho on obtient toujours et seulement les tridérivés vicinaux et asymétriques,

Vicinal. Asymétrique.

du méta les tridérivés vicinaux, asymétriques et symétri ues,



Vicinal. Asymétrique. Symétrique.

du péra le tridérivé asymétrique seul.

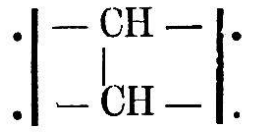
Asymétrique.

Avant que cette méthode eût vu le jour, on avait commis un grand nombre d'erreurs dans la détermination relative des substituants; on admettait que l'hydroquinone était un dérivé ortho, et, lorsqu'au congrès de Wiesbaden, Græbe exposait ses recherches, par lesquelles l'hydroquinone et la quinone étaient en position para, on n'admit sa démonstration qu'avec une grande peine.

Un groupe de recherches importantes qui fut entrepris de différents côtés fut celui des hydrocarbures aromatiques comqliqués.

Erlenmeyer et Græbe élucident la constitution du naphtalène, Græbe et Liebermann étudient l'anthracène et lui attribuent la

formule $C^{14}H^{10}$, formée de deux radicaux benzéniques reliés par deux groupes CH en position ortho.



Ces travaux sont suivis de ceux de Kékulé, Franchimont, Bæyer, Caro, Picard, sur l'anthraquinone, l'alizarine, la chinizarine, la purpurine, préparant ainsi les éléments de la synthèse de l'alizarine.

Les méthodes de synthèse se généralisent et les réactions qu'elles utilisent trouvent emploi pour tous les composés homologues et toutes les réactions analogues.

Les recherches de Pelouze, Kolbe, Frankland et Wurtz rendent possible le passage d'un groupe alcool à l'alcool supérieur, au moyen du nitrile.

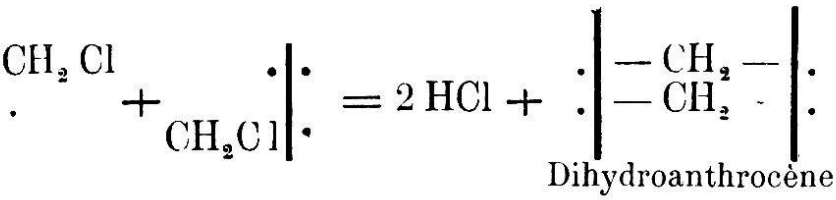
$$C^6H^5CH_3OH \longrightarrow C^6H^5CH^2CA_y \longrightarrow C^6H^5CH_3COOH.$$

La synthèse des alcools secondaires et tertiaires, la formation des phénols, en partant de l'hydrocarbure, par Dusart, Kekulé et Wurtz ; celle des acides, par l'éther acétacétique et par l'aldéhyde et ses combinaisons; la réaction de Friedel et Crafts, sont bientôt employées journellement et rendront des services signalés à la science et à l'industrie, car de toutes les méthodes, celle qui conduit le mieux et le plus rapidement au résultat, c'est la synthèse. Elle seule permet de déterminer la vraie nature des combinaisons organiques, bien mieux que l'analyse, qui est cependant nécessaire, mais ne suffit pas et n'a pas une portée aussi grande.

Parmi ces synthèses remarquables, citons celles de Berthelot, qui datent de 1860, et préparent, à partir des éléments, les composés les plus simples de la chimie organique.

Elle fut suivie par une série de synthèses qui illustrèrent la chimie organique et qui, au point de vue pratique, ont été d'une utilité immense sur le développement de la chimie des matières colorantes.

Citons, comme seul exemple, celle de l'anthracène par Limpricht, en 1886 :



Dihydroanthrocène

A part les recherches de Hoffmann, de 1857-66, qui sont, comme nous l'avons indiqué, des recherches plutôt descriptives, tous les travaux ultérieurs de l'industrie des matières colorantes ont leur base et leur appui, leur justification et la cause de leur réussite dans les seuls progrès de la chimie organique.

Telles sont les recherches de E. et O. Fischer sur la pararosaniline et la rosaniline ; de Rosenstiehl sur la toluidine et la rosaniline; de O. Fischer et Dœbner sur l'huile d'amandes amères et le trichlorure de benzène, dont ils extraient une matière colorante verte; de Bæyer, sur l'acide phtalique et qui découvre par de seules vues théoriques la série des phtaléines auxquelles appartiennent la fluorescéine, l'éosine l'erythrosine et auxquelles sont venus s'ajouter la rhodamine et ses dérivés.

Griess et Witt étudient les azodérivés simples, et c'est de cette étude, des réactions types qu'elle a fait connaître, que plus tard sortiront les matières colorantes azoïques.

Le cadre de cette étude ne nous permet de faire sentir l'importance de ces travaux que pour quelques groupes de matières colorantes seulement.

Nous choisirons comme premier exemple l'indigo, pour lequel les travaux de science pure sont arrivés à chef sans pouvoir produire l'indigo artificiel meilleur marché que l'indigo naturel et remplacer ce dernier.

Laurent et Erdmann en 1841 obtinrent l'isatine par oxydation ménagée de l'indigo.

En 1865, Bæyer et ses élèves publièrent sur le groupe indigotique leurs premiers travaux, qui devaient aboutir aux remarquables synthèses qu'ils réalisèrent après quinze ans de patientes recherches.

En 1865, le dioxindol et l'oxindol furent préparés par Bæyer et Knopp.

Bæyer et Emmerling obtinrent synthétiquement l'indol en 1869 par fusion de l'acide o-nitrocinnamique avec de la potasse et de la limaille de fer. L'année suivante, ils transforment l'isatine en indigotine par l'action du trichlorure de phosphore et du chlorure d'acétyle.

Une fois la formation des composés : indol, dioxindol, oxindol, isatine, indigo connue, ces recherches forment déjà les chaînons nécessaires pour conduire à la synthèse industrielle de l'indigo.

Kekulé considérait l'isatine comme l'anhydride interne de l'acide orthoamidophénylglyoxylique, l'oxindol et le dioxindol

comme les anhydrides internes des acides orthoamidophénylacétique et orthoamidophénylglycolique.

Ces vues se sont confirmées de 1878-79 par les travaux de Bæyer, Suida, Claisen et Shadwel.

Enfin Bæyer, en réduisant, puis oxydant le nitrosooxindol, le transforma en isatine qui, par réduction, lui donna un assez bon rendement en indigo mélangé de pourpre d'indigo.

En 1880, Bæyer réalise la première synthèse susceptible d'applications industrielles en chauffant l'acide o-nitrophénylpropiolique avec un alcali et un réducteur.

En 1890 Flimm, par fusion alcaline de la monobromacétanilide obtient le blanc d'indigo qui, par oxydation, donne le bleu. Les brevets se succèdent, la question est à l'étude de tous côtés, la solution est dans l'air. En 1892, à quelques jours d'intervalle, Heumann, Lepetit et Biedermann prennent des brevets La synthèse d'Heumann est remarquable au point de vue théorique ; il part du phénylglycocolle (acide phénylamidoacétique) et par fusion alcaline (KOH) il obtient l'indigo.

Dans cette synthèse comme dans les autres, on obtient un mélange des dérivés ortho et para, alors que le dérivé ortho seul possède les propriétés tinctoriales. S'il en avait été de l'indigo comme de l'alizarine, où la chance a permis de tomber du premier coup sur le dérivé ortho sans autre mélange, il y a longtemps que l'indigo artificiel serait sur le marché.

La synthèse de l'alizarine, au contraire de celle de l'indigo, fut rapide et réussit au premier essai.

En 1864, Martius et Griess avaient réussi, en soumettant le dinitropaphtol à une série de métamorphoses qui devaient prendre plus tard un grand intérêt, à préparer un corps que l'on croyait être un isomère de l'alizarine. C'était l'oxynaphtoquinone, qui donnait, comme l'alizarine, des laques colorées.

On supposa que l'alizarine était aussi une oxyquinone, et Græbe chercha quel était l'hydrocarbure générateur.

Græbe et Liebermann, élèves de Bæyer en 1868, chauffèrent l'alizarine avec la poudre de zinc et obtinrent l'anthracène. L'alizarine était donc une oxyquinone de l'anthracème.

La formule établie, ils nomment anthraquinone la quinone de l'anthracène et dioxyanthraquinone l'alizarine plus riche de deux groupes hydroxyles. Ils préparent la dibromoanthraquinone et par la plus heureuse des chances il sort de la fusion

alcaline la seule alizarine et non les deux autres isomères possibles. Ce n'est que plus tard que l'on comprit que les deux groupes hydroxyles en position vicinale donnent seuls les propriétés tinctoriales. Là aussi, la question était à l'étude de différents côtés, puisque Perkin dépose sa demande de brevet anglais un jour après Græbe et Liebermann.

Dès lors, les méthodes de production se perfectionnèrent, les acides anthraquinonesulfoniques remplaceront la dibromanthraquinone dans la fabrication de l'alizarine. Les composés voisins seront connus et déterminés ; tels l'anthrapurpurine et la flavopurpurine. En 1874, Lalande obtient la purpurine artificielle, et Strœbel, coloriste de Mulhouse, par action des vapeurs nitreuses sur la laque d'alumine et d'alizarine observe la formation d'un orange solide. Rosentiehl l'étudie et découvre la nitroalizarine. Ce sont ensuite le bleu et le vert d'alizarine qui viendront compléter la gamme, puis les dérivés polyhydroxylés de l'anthragallol.

En 1878, Prudhomme s'avise de chauffer un mélange de nitroalizarine, de glycérine et d'acide sulfurique à 200°. Il en retire un produit bleu teignant sur mordant en violet Græbe en réduisant ce dernier corps par la poudre de zinc obtient l'anthraquinoléine qui a les mêmes caractères par rapport à l'anthracène que la quinoléine avec le benzène.

Nous pourrions suivre dans tous les groupes de matières colorantes cette évolution des recherches théoriques en produits colorants et *vice-versa;* nous nous bornerons à citer la remarquable synthèse de la rosaniline, par E. et O. Fischer, prouvant ainsi l'exactitude de tous les travaux dont les dérivés de la fuchsine furent l'objet.

Ils partent du triphénylméthane

$$HC \equiv (C^6H^5)^3 + HA_z\,O^3 \longrightarrow \underset{\text{Trinitrotriphénylmethane}}{HC \equiv (C^6H^4\,A_z\,O^2)^3\ 1.4.}$$

$$HC \equiv C^6H^4A_z\,O^2 \quad \text{réduit donne le} \quad \underset{\substack{\text{Triamidotriphénylméthane}\\ \text{ou Leucaniline.}}}{HC \equiv (C^6H^4A_3\,H^2)\ 1.4}$$

$$H - C \equiv (C^6H^4A_z\,H^2)^3\ 1.4$$

oxydé produit la

$$\underset{\text{Pararosaniline.}}{HO - C \equiv (C^6H^4A_z\,H^2)\ 1.4}$$

dont les sels sont la fuchsine.

Ainsi nous voyons le benzène, le toluène, le naphtalène et l'anthracène devenir peu à peu les bases indispensables pour la synthèse de toutes les matières colorantes.

Les homologues supérieurs du benzène et du toluène sont encore laissés dans les benzines à dissolution. La méthode synthétique par transposition moléculaire offrant une voie plus facile pour la préparation de leurs amido-dérivés.

Dans ce mouvement continu qui a conduit de l'utilisation imparfaite des produits distillés du goudron mal séparés et impurs aux matériaux purs exempts de thiophène avec lesquels nous composons aujourd'hui l'édifice synthétique des matières colorantes, nous voyons pour la première fois le contact permanent de la science et de la pratique caractéristique de l'industrie du goudron. Suivant l'exemple de Nicholson et de Hoffmann, les savants et les industriels ont marché la main dans la main.

L'histoire de l'introduction de l'anthracène met bien en évidence l'influence des recherches des savants et surtout la confiance que ces travaux inspirent aux industriels. Jusqu'en 1869, l'anthracène était une substance rare et quand les promoteurs de l'alizarine artificielle se mirent à l'œuvre, il fallut chercher dans les fabriques de goudron les sources de la nouvelle matière première, enseigner aux distillateurs la nature et le traitement des huiles vertes d'anthracène semi-solides jusqu'alors employées au graissage, les moyens d'augmenter le rendement en poussant la distillation jusqu'au brai sec, de purifier mécaniquement les huiles d'anthracène, mettre enfin entre leurs mains une méthode d'analyse de l'anthracène très simple qui donnait aux producteurs comme aux consommateurs une base sûre d'estimation de la matière première. On pouvait douter de la réusite de l'alizarine artificielle, on ne pensait pas même trouver dans le goudron une quantité d'anthracène suffisante pour faire une concurrence sérieuse à la culture de la garance dont on récoltait chaque année 70 000 kg. représentant une valeur de 90 000 000 de francs.

On admettait que pour équivaloir à cette production, il faudrait des milliers de tonnes d'anthracène.

Peu après on reconnut que ces craintes n'étaient pas fondées et avec une teneur moyenne de 4 °/₀₀ en anthracène pur, le goudron traité par les seuls distillateurs de l'Angleterre et de l'Ecosse devait couvrir les besoins du marché.

En fait l'alizarine artificielle a supplanté en peu d'années la

matière colorante de la garance; son prix est cinq fois moins élevé et à vues humaines l'anthracène ne lui manquera pas de longtemps.

Et lorsqu'il s'est agi de fabriquer industriellement les violets à l'iode, que les industriels entendirent pour la première fois parler de iodures de méthyle, d'amyle, de propyles, d'amines primaires, secondaires, tertiaires et d'ammoniums quaternaires! avait-on jamais entendu parler de cela dans les fabriques de produits chimiques, quel fabricant entreprendrait de préparer de semblables produits, risquerait son capital et sa production sur de semblables inventions. Un professeur seul pouvait nourrir de telles illusions; le iode hors de prix, le brome et le phosphore si dangereux et les tubes scellés par là-dessus, c'était une plaisanterie, et pourtant on se mit à l'œuvre. Les réactions de laboratoires devinrent les réactions de l'industrie, les appareils de verre furent remplacés par les appareils métalliques; il fallut chercher la fonte qui supporterait ces réactions; on est arrivé au but.

Les fabriques mettent à la disposition des chercheurs leurs produits et leurs sous-produits et ne font nul mystère de leurs observations et de l'expérience de leur pratique journalière. En retour elles acquièrent des matières premières, des méthodes de travail nouvelles. Elles apprennent à connaître le mécanisme de la formation et la constitution de leurs produits.

A l'heure actuelle, où la chimie des matières colorantes tend de plus en plus à se séparer de la chimie organique, où l'on cherche le rapport qu'il y a entre les propriétés tinctoriales et la constitution chimique du colorant, il importe de constater que le but final de tant de travaux était non pas de rechercher telle ou telle matière colorante bonne, solide et résistante, — ce but n'aurait conduit à rien — mais, et c'est tout à l'honneur de la chimie et des savants qui s'y sont voués, ce but était de rechercher et de déterminer d'une façon précise de quelles substances les matières colorantes dérivaient, de préparer la substance mère la plus simple.

Chaque fois que le problème a été posé le but a été atteint plus ou moins rapidement, mais il a été atteint.