

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 46 (1918)

Artikel: Sur quelques matières colorantes azoïques dérivées de la m-phénétidine
Autor: Reverdin, F. / Rilliet, A. / Vernet, C.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-743144>

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: 09.01.2026

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

SUR
QUELQUES MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES

DÉRIVÉES DE LA
m-PHÉNÉTIDINE

PAR

Fréd. REVERDIN, Aug. RILLIET et Cam. VERNET

Nous nous proposons de rendre compte dans les lignes qui vont suivre, de la suite des recherches entreprises par l'un de nous, avec la collaboration de J. Lokietek¹, sur la m-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés.

Ces nouvelles études avaient pour but d'examiner les propriétés tinctoriales et la valeur des colorants azoïques susceptibles d'être obtenus avec la m-phénétidine ; elles ont été interrompues à plusieurs reprises par le fait des circonstances actuelles et terminées il y a plus d'une année déjà (fin 1916).

Nous rappellerons que nous nous étions déjà occupés précédemment des matières colorantes de la m-phénétidine, mais que nous n'avions pris en considération que celles qui peuvent être obtenues en copulant avec des phénols ou des amines le dérivé diazoïque de la base en question (loc. cit.) ; dans les recherches dont il va être rendu compte, il s'agira de colorants que l'on peut préparer en faisant réagir les « diazo » sur la m-phénétidine employée comme copulant, puis diazotant l'« aminoazo » obtenu et le copulant de nouveau avec d'autres combinaisons.

¹ *Arch.* 1916, vol. 41, p. 48 et vol. 42, p. 47.

Un certain nombre des matières colorantes, dont il sera question dans ce mémoire, ont été soumises à la Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz, à Bâle, et M. le directeur Böniger, auquel nous tenons à exprimer notre reconnaissance, a bien voulu les faire examiner au point de vue de leurs propriétés tinctoriales et de leur solidité.

Nous nous sommes, en premier lieu, occupés de déterminer si la m-phénétidine pourrait trouver une application dans la production de colorants azoïques par l'intermédiaire de ses dérivés amino-azoïques; nous avons constaté que cette base se copulait facilement avec les combinaisons diazoïques et nous avons plus spécialement examiné le produit provenant de la réaction du chlorure de diazobenzène sur la m-phénétidine: la *benzène-azo-m-phénétidine* $C^6H^5 \cdot N = N \cdot C^6H^3 \cdot OC^2H^5 \cdot NH^2$ (1,3).

Ce composé a été obtenu en diazotant l'aniline (1 mol.) en solution chlorhydrique étendue (3 mol.), puis en versant le liquide peu à peu et en remuant constamment, dans une solution refroidie de chlorhydrate de m-phénétidine (1 mol.), en neutralisant l'excès d'acide par l'acétate de soude. Le liquide se trouble, puis prend une coloration rouge brique. On sale et on laisse reposer 12 heures. Il se dépose alors un corps solide, floconneux, de couleur rouge brique. Il se précipite quelquefois des produits goudronneux, dans ce cas il faut les faire bouillir avec de l'eau, filtrer, puis séparer les résines et ensuite saler.

La substance ainsi obtenue est le *chlorhydrate de la benzène-azo-m-phénétidine*. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, presque insoluble dans les dissolvants organiques. Il peut être recristallisé dans l'alcool dilué ou dans un mélange d'alcool et d'éther; f. à 152°-153°.

La base correspondante cristallise dans l'alcool en paillettes orange en forme de fer de lance, f. à 84-85°.

Elle est très soluble dans les dissolvants organiques usuels, à l'exception de la ligroïne.

0.1154 gr subst. ont donné 0,2919 gr CO^2 ; 0,0678 gr H^2O .
soit trouvé . C = 68,98 %, calc. pour $C^{14}H^{15}ON^3$ C = 69.70 %
H = 6,52 % H = 6,22 %

Son *dérivé acétylé* est en petits cristaux prismatiques rouge brun (alcool dilué), f. à 135° et son *dérivé benzoyle*, préparé



par la méthode de Schotten-Baumann, est en longues aiguilles plates, orange, à éclat brillant (alcool dilué), f. à 146°.

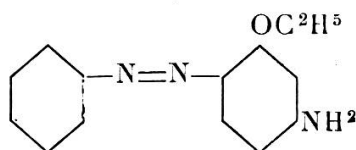
0.0486 sbst. ont donné 5 5^{cc} N (15° ; 718mm).

soit trouvé : N = 12,43 %, calc. pour C²¹H¹⁹O²N³ N = 12,17 %

Constitution. — Il nous a paru intéressant de déterminer expérimentalement la constitution de la nouvelle base, car quoique l'on puisse prévoir avec beaucoup de probabilité que le groupe N = N devait être en position « para » relativement au groupe NH² de la *m*-phénétidine, la position « ortho » n'était cependant pas exclue.

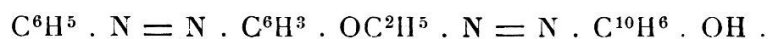
A cet effet nous avons réduit, soit la base elle-même, soit aussi son dérivé *m*-sulfonique préparé en partant de l'acide *m*-sulfanilique, au moyen de l'hydrosulfite de soude en solution alcaline à la T du B.-M. et nous avons constaté que la diamine obtenue, après élimination de l'aniline, donnait toutes les réactions d'une *p*-diamine.

La base décrite correspond donc à la formule de constitution :



MATIÈRES COLORANTES.

Benzène-azo-m-phénétidine + β naphthol :



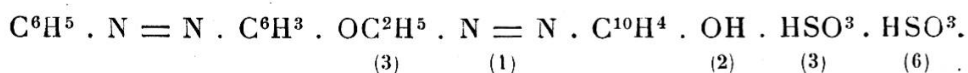
La diazotation de la benzène-azo-*m*-phénétidine offre quelques difficultés, il faut ou bien dissoudre la substance dans l'acide sulfurique concentré et diluer ensuite avec précaution pour éviter une reprecipitation, ou bien la dissoudre dans l'acide acétique dilué et ajouter la quantité d'acide sulfurique étendu nécessaire pour la diazotation. La solution est diazotée entre 0 et 2°, puis coulée dans une dissolution de β-naphtolate de soude en présence d'un excès de carbonate de soude. Le colorant brun rouge se précipite, on le purifie en le faisant digérer dans de l'acide acétique dilué. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans

les dissolvants organiques en général, mais peu soluble dans la ligroïne à froid.

Il cristallise en jolies aiguilles brunes, à reflet métallique, f. à 172° (acide acétique).

Il n'a pas été essayé en teinture, vu son insolubilité.

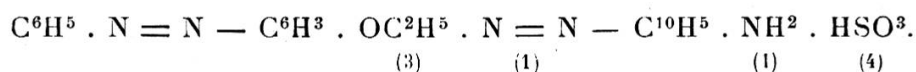
Benzène-azo-m-phénétidine + sel R.



La base copulée comme ci-dessus avec le sel R donne une solution bleu violet au début, puis un précipité noirâtre qui a été purifié par dissolution dans l'eau chaude, filtration et précipitation avec du sel.

Le colorant à l'état sec est une poudre rouge violet ; il se fixe sur la soie en un joli violet rouge et sur laine en nuance moins brillante. Ces teintures sont peu solides au lavage.

Benzène-azo-m-phénétidine + acide naphthionique.



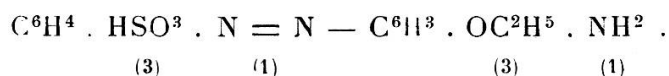
Ce colorant, dont la préparation a lieu par copulation de la base diazotée en présence d'acétate de soude, est une poudre brun noirâtre, teignant la soie en nuance brun rouge, résistant mal à la lumière.

Nous avons en outre préparé et examiné les colorants analogues faits en utilisant comme copulants (en présence d'acétate de soude ou de carbonate de soude suivant les cas) l'*acide γ*, soit *acide amino-naphtolsulfonique 2, 8, 6* (brun violet sur laine), le *chromotrope*, soit *acide dioxynaphtaline-disulfonique-1, 8, 3, 6*, en solution alcaline (violet bleuâtre sur laine ordinaire, gris bleu sur laine chromée) ; l'*acide R*, soit *acide naphtolaminosulfonique 2, 3, 6*, (rouge brun sur laine ordinaire, fournissant une laque de chrome), l'*acide naphtolsulfonique 2, 7* (rouge violet assez vif sur laine) l'*acide naphtolsulfonique 1, 4*, l'*acide H*, soit *acide aminonaphtoldisulfonique 1, 8, 3, 6* (en présence d'acétate de soude ; violet brunâtre sur laine) et bien d'autres encore.

Aucun de ces colorants ne présentait des qualités spéciales permettant de leur attribuer un intérêt technique ; cependant

quelques-uns d'entre eux pourraient rivaliser au point de vue de la nuance et des propriétés tinctoriales, en faisant abstraction de la question de leur prix de revient, avec des colorants utilisés dans la pratique industrielle.

Nous avons également fait réagir le dérivé diazoïque de l'acide *m*-sulfanilique sur la solution du chlorhydrate de *m*-phénétidine en présence de la quantité voulue d'acétate de soude pour neutraliser l'excès d'acide minéral, et nous avons préparé ainsi la *m*-sulfobenzène-azo-*m*-phénétidine :



Ce composé se précipite en flocons jaune brun, il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les alcalis d'où il est reprécipité par les acides, insoluble dans l'alcool, le benzène, la ligroïne, un peu soluble dans l'acétone.

On l'obtient en petites aiguilles brun rouge, f. à 214-215°, en le dissolvant à chaud dans la quantité calculée de carbonate de soude, filtrant et ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à commencement de réaction acide.

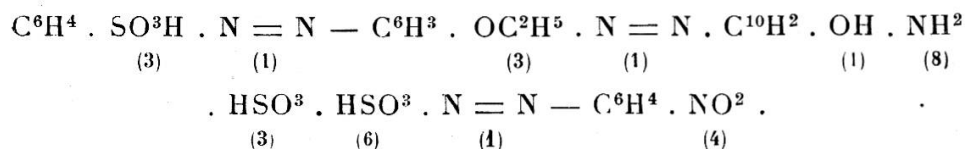
Le *dérivé diazoïque* de la combinaison que nous venons de décrire est très peu soluble et très stable contrairement à la plupart des corps de ce genre.

Pour obtenir une bonne diazotation, il faut préparer une suspension très fine de la substance. On l'obtient en la dissolvant dans une solution de carbonate de soude que l'on neutralise ensuite par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le précipité amorphe ainsi obtenu, se transforme peu à peu par addition de la solution de nitrite de soude. La diazotation se fait lentement, elle peut être suivie par un examen sous le microscope d'une prise d'essai. En effet, d'amorphe, le corps en suspension devient cristallin (petites aiguilles ou petits bâtonnets). Pour 1 gr de substance, nous avons observé que la cristallisation commençait au bout de 1 heure et qu'elle était terminée après 4 heures. Le diazo se présente sous forme de petits cristaux jaune brun que l'on peut sécher et conserver longtemps.

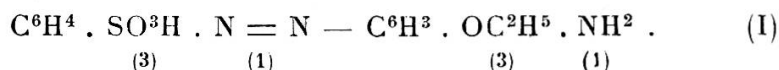
Il nous a paru intéressant d'examiner encore quelques matières colorantes azoïques plus compliquées, que l'on pourrait

obtenir en utilisant la m-phénétidine dans une des phases de la réaction.

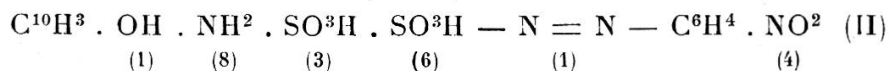
Nous nous sommes proposé, par exemple, de préparer le colorant correspondant à la formule :



A cet effet nous avons utilisé le produit déjà décrit résultant de l'action du diazo-m-sulfobenzène sur la m-phénétidine.

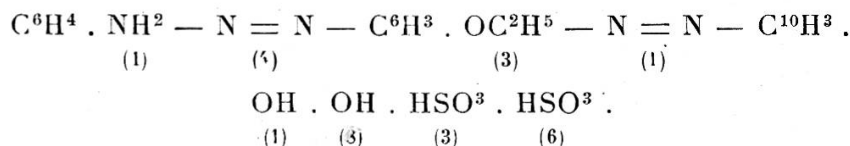


D'autre part en diazotant la p-nitraniline et copulant le « diazo » avec l'acide H en solution très faiblement acide, nous avons préparé le composé correspondant à la formule :

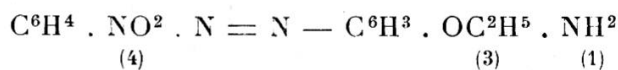


qui est lui-même un colorant cramoisi. Diazotant ensuite le produit I et copulant son « diazo » avec le composé II en solution alcaline, nous avons obtenu le colorant cherché qui se présente sous la forme d'une poudre noir-vert et teint la laine en bleu-vert à 1 %, en bleu-vert foncé à 3 %, en bleu-vert presque noir à 5 % et en noir à 8,5 %. Ces teintures sont d'une solidité moyenne au potting et au foulon. La nuance est à peine modifiée par le chromatage et il est à remarquer que le colorant analogue ne renfermant pas de groupe « sulfo » dans le premier terme (dérivé de l'azobenzène) donne une nuance un peu plus vive et moins bleuâtre; ses propriétés de solidité au potting et au foulon sont un peu meilleures.

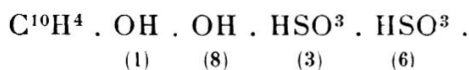
Nous avons également préparé le colorant de la formule :



Nous avons dans ce but copulé le « diazo » de la p-nitraniline avec la m-phénétidine en solution rendue faiblement acide par l'acide acétique; le composé :



se forme avec un rendement quantitatif et se précipite en brun, mais il est préférable de ne pas isoler ce produit et de diazoter directement la suspension obtenue, ce qui permet une meilleure diazotation ; le diazo formé est ensuite copulé en solution alcaline avec l'acide chromotropique



Le colorant obtenu se présente sous la forme d'une poudre brun-noir, teignant la laine en violet terne. Il ne reste plus qu'à réduire le groupe « nitro » de la p-nitraniline au moyen du sulfure de sodium, d'après les indications du brevet allemand 91,283 de Meister, Lucius & Bruning, 1892, Friedländer. 4,725, pour obtenir le colorant correspondant à la formule indiquée plus haut. Ce composé est en poudre brune et teint la laine en bleu.

Enfin, nous avons cherché, sans succès jusqu'à présent, à obtenir le colorant que l'on aurait dû pouvoir préparer en copulant la p-nitraniline diazotée avec l'acide naphtholsulfonique 1-4, réduisant le composé obtenu, diazotant et copulant avec l'acide de Clève (mélange des acides naphthaline-amino-sulfoniques-1-7 et 1-6), puis diazotant de nouveau et copulant avec la m-phénétidine. Or, cette dernière réaction ne se passe pas d'une manière normale ; elle est très incomplète.

Ce fait a attiré notre attention sur un point qui reste à élucider ; il semble que la m-phénétidine ne se copule pas facilement ou peut-être ne se copule pas du tout avec les « diazo » à poids moléculaires élevés ; une série d'essais est nécessaire pour nous montrer si cette hypothèse est justifiée. Dans l'affirmation on devrait conclure que la m-phénétidine ne serait pas utilisable pour la préparation de colorants azoïques relativement compliqués, dans lesquels ce composé se trouverait placé en position finale.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Genève.
