

Les jaunes d'indigo

Autor(en): **Diesbach, Henri de**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **37 (1942-1944)**

PDF erstellt am: **15.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-308174>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Les Jaunes d'indigo

par HENRI DE DIESBACH.

Si l'on chauffe de l'indigo en solution pyridinique avec du chlorure de benzoyle, il se forme, comme on doit s'y attendre, du N,N'-dibenzoylindigo. Si l'on prolonge la réaction, il se forme, par un mécanisme encore inexpliqué, du tétrabenzoyl-leucoindigo.

Si l'on chauffe l'indigo avec du chlorure de benzoyle seul, il se forme d'abord du dibenzoylindigo, puis ce dérivé se transforme en un corps de constitution encore inconnue, que l'on appelle, d'après son auteur « corps Dessoulavy ». Il possède la formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$.

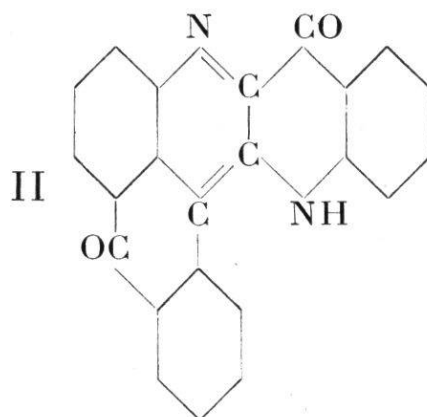
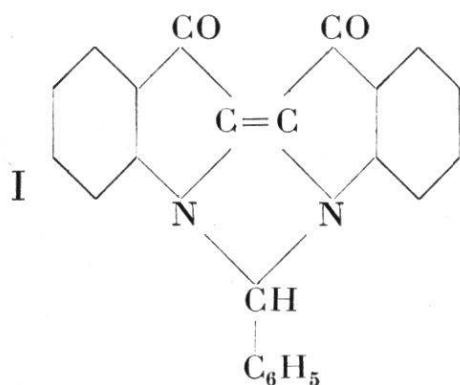
Ce nouveau dérivé traité à l'acide sulfurique concentré donne, par remplacement de l'atome de chlore par un groupement hydroxylique un produit jaune, incuvable, que l'on nomme jaune Höchst R et dont la constitution répond à la formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$. On obtient directement ce dérivé si l'on traite l'indigo par le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc.

Si l'on chauffe le jaune Höchst R avec de l'acide sulfurique concentré à 130°, il se transforme par perte d'acide benzoïque, en un colorant jaune de formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ fondant à 289° que l'on appelle « jaune Höchst U ». Ce colorant n'a pas de valeur technique.

G. ENGI constata que si l'on chauffe l'indigo en solution nitrobenzénique avec du chlorure de benzoyle en présence de poudre de cuivre, il se forme également un colorant jaune, isomère du précédent, qui teint de sa cuve violette de dithionite, la fibre en jaune. Ce colorant se trouve dans le commerce sous le nom de « jaune d'indigo 3 G Ciba ». On peut également l'obtenir en fondant le corps Dessoulavy au-dessus de son point de fusion avec élimination de chlorure de benzoyle.

S'appuyant sur les analyses effectuées et sur une détermination de poids moléculaire, G. ENGI admit pour le nouveau colorant la formule I.

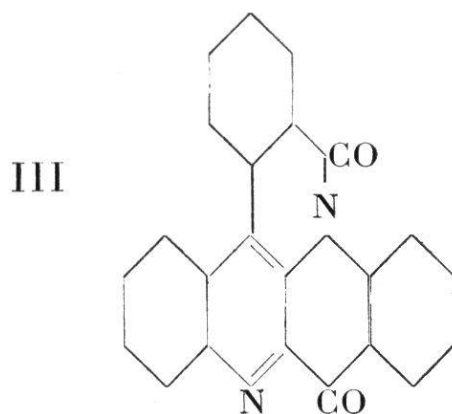
13 ans plus tard, TH. POSNER et son école reprirent en 1926 la question et attribuèrent au jaune d'indigo la formule II, croyant être en présence d'un dérivé anthraquinonique.



Ces auteurs s'appuyaient sur le fait que, par traitement prolongé du colorant par l'acide nitrique fumant, on obtient de l'acide phtalique. De plus les propriétés du colorant et la couleur violacée de sa cuve rappelleraient plutôt les colorants anthraquinoniques que les indigos. Si cette constatation faisait tomber la formule I de G. ENGI, elle n'était pas pour autant une preuve de la justesse de la nouvelle formule. En effet, les propriétés du colorant ne sauraient satisfaire à cette formule.

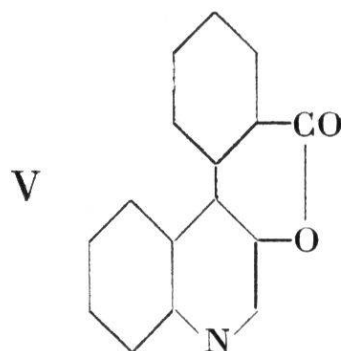
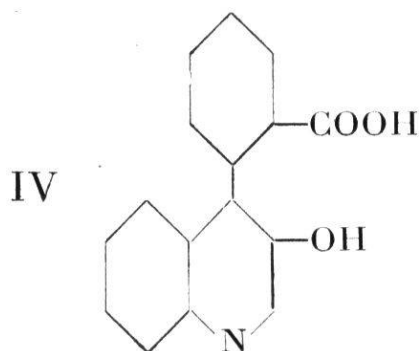
Le jaune d'indigo 3 G subit par l'action de l'alcali caustique à 15% une transformation, par addition de deux molécules d'eau. On obtient un acide jaune qui n'a plus les propriétés d'un colorant sur cuve. Par chauffage l'acide redonne, par perte d'eau, le colorant. Il y a eu décyclisation et il semble peu probable que par un moyen si peu énergique une décyclisation d'un noyau anthraquinonique ou même d'un noyau acridonique puisse s'effectuer. L'acide obtenu par décyclisation peut donner par l'action du sulfate de diméthyle un ester méthylique, de plus un groupement méthylique peut être introduit dans la molécule, attaché à un atome d'azote secondaire. Ce dérivé ne se recyclise plus pour redonner un colorant.

C'est peut-être en se basant sur ces faits que E. HOPE et son école proposèrent en 1932 pour le jaune d'indigo 3 G la formule III.



Une liaison lactamique peut être scindée par de l'alcali et l'acide obtenu peut facilement se recycliser pour donner le colorant.

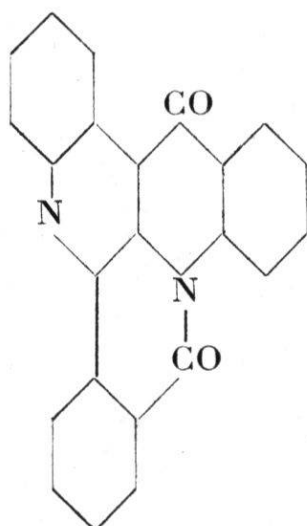
La formule proposée se basait sur le fait qu'en chauffant le colorant dans un autoclave d'acier à 220° avec de l'alcali caustique à 10% ils obtenaient de l'acide anthranilique et un acide fondant à 220-230° qui se transformait en une lactone de formule $C_{16}H_9O_2N$. On devrait alors être en présence des deux dérivés suivants :



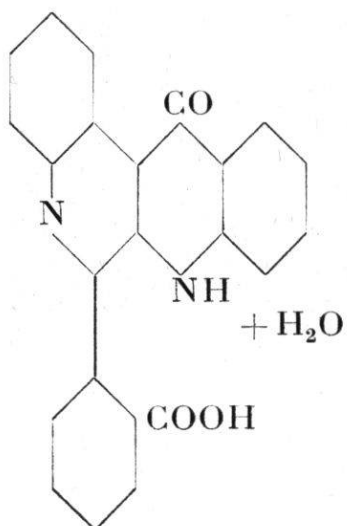
Vers la même époque, des études systématiques dans ce domaine avaient été entreprises à l'Institut de chimie de l'Université de Fribourg sous la direction de l'auteur de ces lignes.

On remarqua d'abord que la dégradation observée par HOPE était due à l'emploi d'un autoclave d'acier qui en présence d'une solution alcaline provoque des phénomènes de réduction.

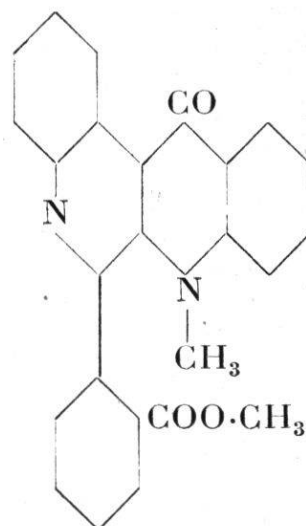
E. DE BIE a soumis le jaune d'indigo 3 G à la fusion alcaline vers 300°. Il obtint une molécule d'acide phtalique et un mélange d'une quinindoline (XI) dont la formule fut assurée par oxydations successives et d'une dioxyquinindoline (XII). En se basant sur ces résultats, il attribua au jaune d'indigo 3 G la formule VI. La décyclisation du colorant conduirait à un acide de formule VII, la méthylation au produit VIII qui, par saponification, donnerait le dérivé de formule IX et par décarboxylation le produit de formule X.



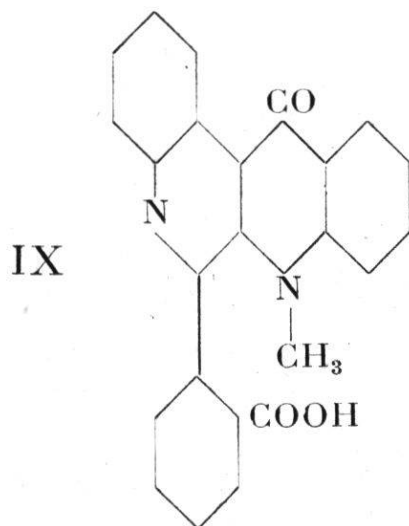
VI



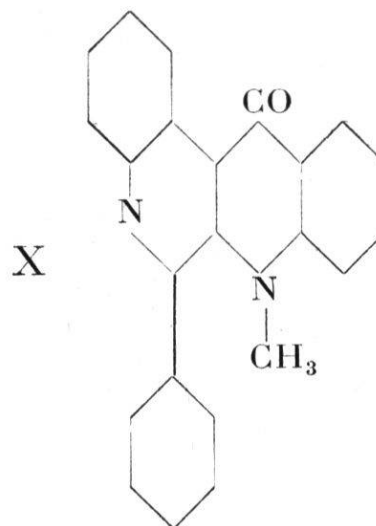
VII



VIII

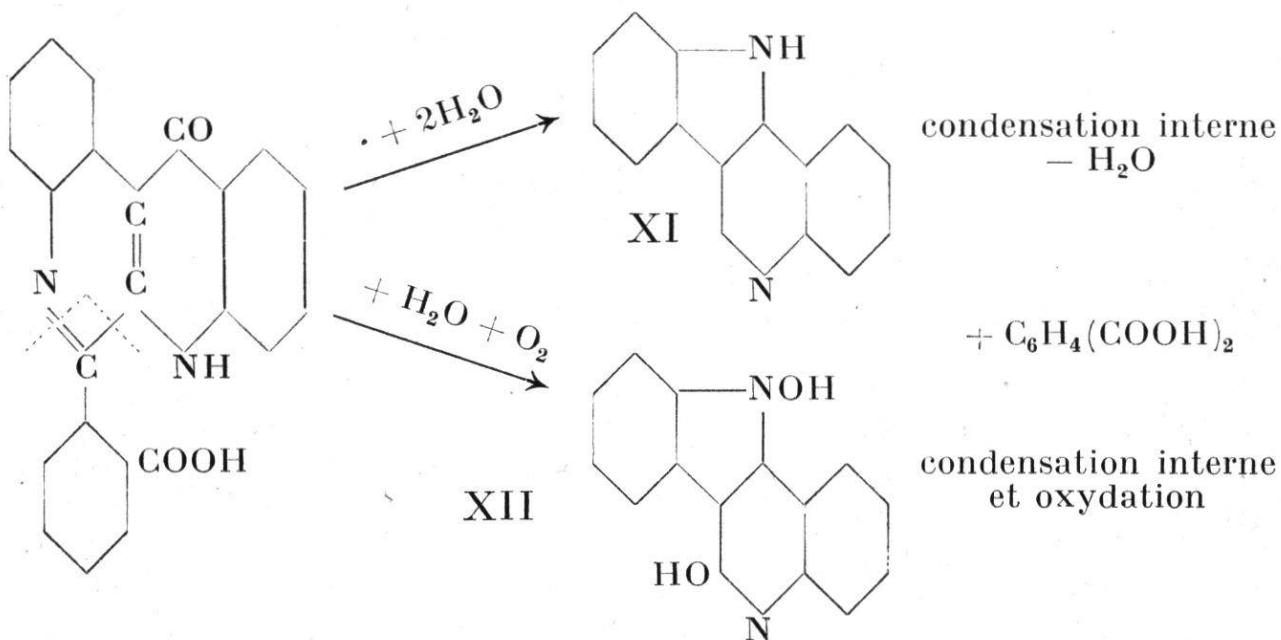


IX

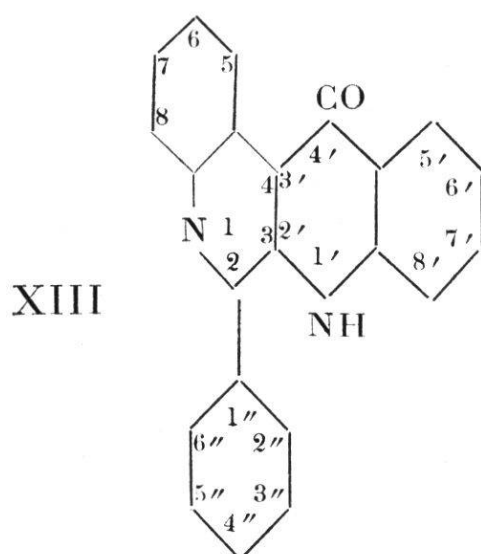


X

La dégradation alcaline s'effectuerait d'après le schéma :



Ces suppositions furent fortement appuyées par les travaux entrepris par E. MOSER. Cet auteur synthétisa la 2-phényl (4'-oxo-1', 4'-dihydro-quinoléino-2',3':3,4) quinoléine (XIII) et la soumit à la fusion alcaline. La décomposition n'a lieu que vers 400° mais on obtient de l'acide benzoïque et la dioxyquinindoline XII identique à celle obtenue dans la dégradation alcaline du jaune d'indigo 3 G; l'absence de la quinindoline XI s'explique par la haute température de fusion à laquelle cette base ne résiste pas.

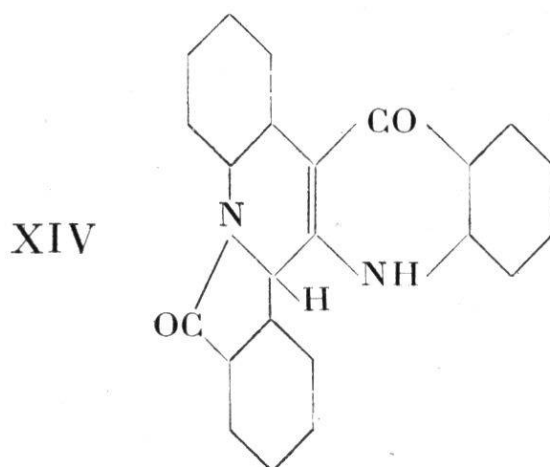


Une série d'homologues du dérivé étudié donnèrent une réaction semblable.

Ces résultats semblaient acquis lorsque O. KLEMENT arriva par une synthèse analogue à celle effectuée par E. MOSER à synthétiser deux corps de formule proposée: la formule supposée du jaune d'indigo 3 G (VI) et la formule de son dérivé décarboxylé et méthylé (XI); or, les produits obtenus ne correspondaient en aucune façon ni au colorant, ni au dérivé décarboxylé. Il est bon cependant d'ajouter que la synthèse du produit de formule VI s'est effectuée avec un rendement de 0,5%.

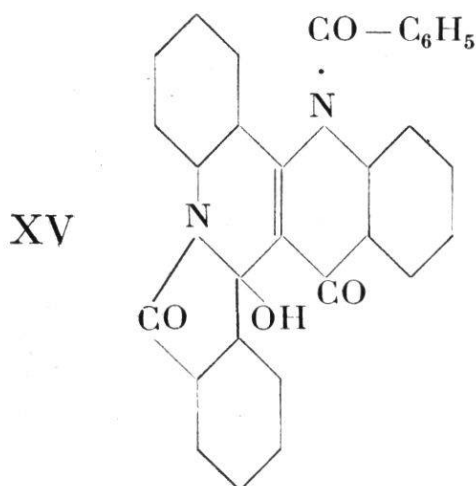
En ce qui concerne la synthèse d'un dérivé de formule XI il est à remarquer que des études effectuées par F. FAVRE semblent montrer que dans la méthylation du jaune d'indigo 3 G décyclisé il y a une migration d'un atome d'hydrogène et que le groupement méthyle ne prend pas la place qu'on devrait attendre par décyclisation du noyau lactamique. Si la formule VI est provisoirement à rejeter, il est possible que des faits nouveaux la réhabilitent ou

qu'il faille la remplacer par une formule nouvelle qui exigerait, il est vrai, la composition $C_{23}H_{14}O_2N_2$. Des études dans ce sens se poursuivent.

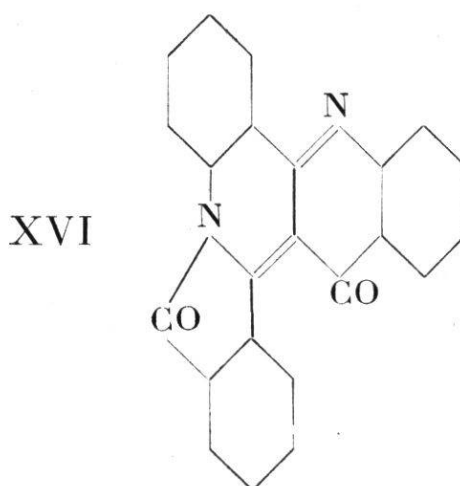


Si le problème de la vraie formule du jaune d'indigo 3 G n'est pas encore résolu, la question de la constitution des jaunes Höchst R et U n'est pas plus avancée. Les premiers auteurs qui se sont occupés de la constitution du jaune d'indigo 3 G ont également proposé par analogie des formules pour ces deux dérivés mais sans preuves expérimentales.

Ce furent de nouveau E. HOPE et son école qui proposèrent une nouvelle formule pour ces deux produits



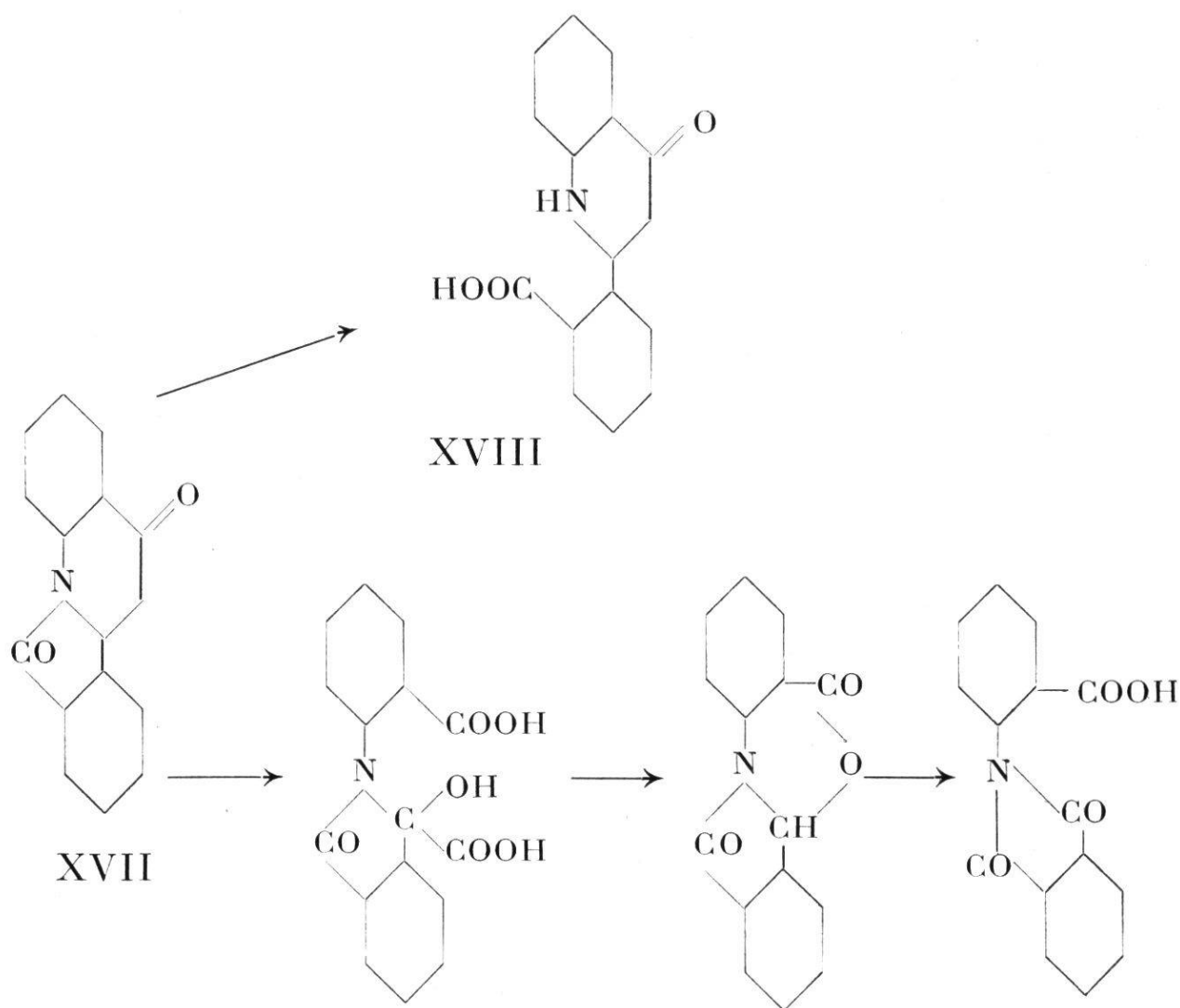
Jaune Höchst R



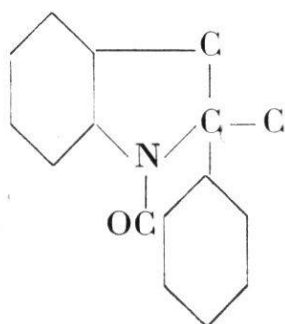
Jaune Höchst U

L'établissement de la formule XV se justifierait par la réaction suivante: Si l'on chauffe le jaune Höchst R finement divisé dans une solution de potasse caustique à 10% à l'ébullition, il se scinde en 1 mol. d'acide anthranilique, une mol. d'acide benzoïque et une mol. d'un dérivé quinoléinique auquel les auteurs précités

attribuèrent la formule XVII. Si l'on opère en autoclave à 140° en se servant de potasse caustique à 15% on obtient l'acide correspondant (XVIII). La preuve de la justesse de ces formules se basait sur des oxydations successives qui donnaient les acides suivants dont le dernier seul a été identifié.



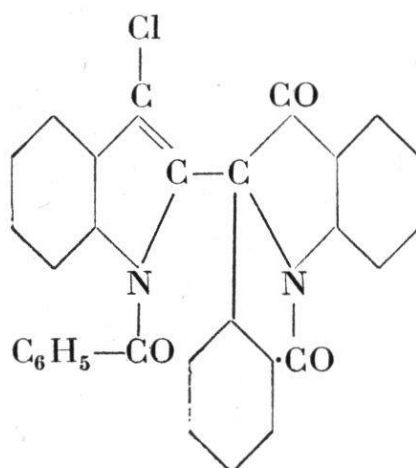
Or il est à remarquer qu'il n'est pas nécessaire de partir d'un noyau quinoléinique pour obtenir ces produits de dégradation et qu'un squelette indolique



peut donner les mêmes produits.

G. REY-BELLET a synthétisé par deux méthodes absolument indépendantes le lactame de formule XVII et l'acide correspondant XVIII. Les produits obtenus différaient absolument de ceux obtenus par E. HOPE de sorte que la formule XV proposée par cet auteur pour le jaune Höchst R manque totalement de base sûre.

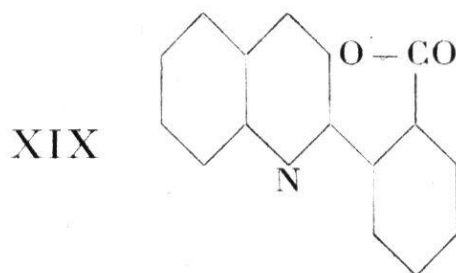
Nous croyons du reste que le jaune Höchst R ne contient pas de noyau quinoléinique. En effet, O. JACOBI et C. TADDEI ont étudié la constitution du corps Dessoulavy qui doit être très proche de celle du jaune Höchst R. L'étude du corps Dessoulavy est excessivement délicate, car ce dérivé se modifie très facilement. Cependant par l'action de l'aniline, ces auteurs arrivèrent à le scinder en anilide de l'acide benzoylanthranilique et en un mélange de bases dérivant d'un noyau indolique. Ils admirent pour le corps Dessoulavy provisoirement la formule suivante :



La formule du jaune Höchst R serait la même en remplaçant l'atome de chlore par un groupement hydroxylique.

Quant à la formule XVI attribuée par E. HOPE au jaune Höchst U elle découlait de la formule XV par élimination d'acide benzoïque, elle est donc actuellement encore discutable. E. HOPE a décyclisé le jaune Höchst U par de l'alcali dilué en autoclave à haute température, il admet des migrations à l'intérieur de la molécule ce qui rend précaire toute discussion sérieuse. Ces transformations sont confirmées par le fait suivant :

F. RUBLI, qui avait soumis le jaune Höchst U à la fusion alcaline, avait obtenu une mol. d'acide anthranilique et une mol. de la lactone d'un acide phénylquinoléinique auquel il attribua la formule suivante :



Ce résultat ne serait pas en soi contraire à la formule XVI proposée par E. HOPE pour le jaune Höchst U, si d'une part G. CAVIN n'avait synthétisé cet acide XIX et n'avait constaté que cette formule ne peut s'appliquer au produit de dégradation et si, d'autre part, J. FARQUET n'avait également prouvé que les produits obtenus par E. HOPE dans la dégradation modérée du jaune Höchst U ne donnent plus dans la fusion alcaline les mêmes corps que le colorant originel.

Il s'en suit qu'un travail intense et systématique pourra seul permettre d'obtenir des résultats positifs et certains, exempts d'hypothèses non appuyées par des résultats expérimentaux.

