

die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd-Überdruck durch ein Glasfilter in eine konz. Natriumacetat-Lösung, wobei sich die roten Nadeln von Chromo-acetat sofort abscheiden. Immer in Kohlendioxyd-Atmosphäre arbeitend saugt man nun die überstehende Flüssigkeit durch eine Filterplatte ab und wäscht die Krystalle mit CO₂-gesättigtem Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion.

Die Reduktion des 3-Cyan-pyridins zu [Pyridyl-3]-aminomethan erfolgt mit einer alkoholischen Suspension von Chromo-acetat. Unter Erwärmen und ständigem Rühren in einer Wasserstoff-Atmosphäre erfolgt beim Zutropfen von Kaliumhydroxyd-Lösung die Reduktion. Die mit einem Überschuss von Alkali versetzte Reaktionslösung wird sodann mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ausbeute an [Pyridyl-3]-aminomethan beträgt 30%. Die Base gibt mit Salzsäure das erwähnte Salz C₅H₄N · CH₂NH₂ · 2 HCl Smp. 224⁰ 1).

0,1340 g Subst. verbrauchen 14,68 cm³ 0,1-n. AgNO₃-Lösung

Mol.-Gew. C₆H₁₀N₂Cl₂ Ber. 181,1 Gef. 182,6

4,715 mg Subst. gaben 6,970 mg CO₂ und 2,510 mg H₂O

3,655 mg Subst. gaben 0,5179 cm³ N₂ (27^o, 716 mm)

C₆H₁₀N₂Cl₂ Ber. C 39,78 H 5,53 N 15,46%

Gef. „ 40,30 „ 5,92 „ 15,18%

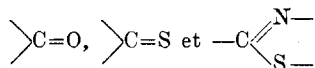
Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

89. De quelques dérivés nitrés et aminés de la benzanilide, de la thiobenzanilide et du 2-phényl-benzothiazole et des colorants azoïques qui en dérivent

par H. Rivier et Jean Zeltner

(31. V. 37)

Les corps qui font l'objet de cette étude sont en premier lieu les anilides et les thioanilides des acides m- et p-nitrobenzoïques, ainsi que les dérivés thiazoliques que ces dernières forment par oxydation, puis leurs isomères les m- et p-nitrilanilides des acides benzoïques et thiobenzoïque et les dérivés thiazoliques correspondants. Nous avons obtenu ainsi trois classes de dérivés nitrés, puis par leur réduction trois classes d'amines. On peut utiliser ces amines à la préparation de colorants azoïques contenant l'un ou l'autre des trois groupes chromophores



¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Wir ersehen soeben aus dem Formelregister des Chemischen Zentralblattes (1936), dass R. Graf (J. pr. [2] 146, 88 (1936)) die oben beschriebene Verbindung bereits erhalten hat und können somit seine Angaben nur bestätigen.

et étudier ainsi l'influence que ces divers groupes exercent sur la teinte des colorants azoïques. Pour cela, ces amines ont été diazotées et copulées d'une part avec le β -naphtol, d'autre part avec l'acide H, et les teintes obtenues comparées avec celles des colorants correspondants dérivant de l'aniline. Les colorants au β -naphtol ont été développés directement sur la fibre (coton), tandis que ceux à l'acide H ont été isolés.

Voici la gamme des teintes obtenues avec le β -naphtol:

anilide	orange
anilide de l'acide m-aminobenzoïque	orangé vif
anilide de l'acide p-aminobenzoïque	orangé vif
thioanilide de l'acide m-aminobenzoïque	rouge orangé
thioanilide de l'acide p-aminobenzoïque	rouge orangé
2-(m-aminophényl)benzothiazole	orangé foncé
2-(p-aminophényl)benzothiazole	rouge

On peut en dégager les conclusions suivantes:

1) Le groupe $>C=O$ des anilides produit un très faible approfondissement de la couleur.

2) La présence du groupe $>C=S$ marque un très net foncement de la teinte; ces colorants sont plus ou moins facilement désulfurés par les acides.

3) Les colorants thiazoliques présentent des teintes intermédiaires entre celles des deux séries ci-dessus. Toutefois cette conclusion manque de netteté, à cause de la sensibilité aux acides des thioanilides, qui provoque pendant la diazotation une désulfuration partielle. C'est apparemment pour cette raison que le colorant thiazolique au β -naphtol de la série para est plus foncé que son correspondant dérivant de la thioanilide, tandis que celui de la série méta est plus clair et de nuance intermédiaire entre celui dérivant de l'anilide et celui dérivant de la thioanilide. Du reste cette désulfuration n'est pas complète, car l'analyse qualitative d'échantillons de toile teinte dénote la présence du soufre dans les colorants dérivant des thioanilides comme dans les thiazoliques.

Quant aux colorants à l'acide H, ils teignent la laine en des tons variant du rouge foncé au bleu-violet. L'influence des groupes chromophores ci-dessus n'est plus perceptible avec netteté vu l'aboutissement de la molécule. On ne peut d'ailleurs que préparer deux séries de ces colorants, celle dérivant des anilides et celle dérivant du thiazole. La préparation de colorants à l'acide H contenant le groupe $>C=S$ n'est plus possible, car la copulation des diazoïques dérivant des aminothioanilides ne se fait que lentement et en milieu acide; or, ces corps sont désulfurés par les acides.

PARTIE THÉORIQUE.

§ 1. *Préparation des nitranilides.*

La méthode générale consiste à faire réagir une molécule de chlorure d'acide sur une molécule d'aniline ou d'un de ses dérivés. La méthode *Schotten-Baumann* n'est pas applicable dans notre cas. En effet, elle ne peut être employée qu'à la benzylation d'amines dont les chlorhydrates sont facilement solubles dans l'eau. Or, les chlorhydrates des m- et p-nitranilines sont difficilement solubles. D'autre part, les chlorures des acides m- et p-nitrobenzoïques sont des solides fondant à basse température; il est donc difficile de les pulvériser finement et ils réagissent mal en suspension dans l'eau. *Franzen*¹⁾ fait agir le chlorure de benzoyle ou un de ses dérivés sur une suspension du chlorhydrate de la base à benzyler dans le benzène sec et à l'ébullition. Il se dégage 2 mol. d'acide chlorhydrique. Le rendement est presque quantitatif et la méthode applicable dans la plupart des cas. Pour la préparation des anilides des acides m- et p-nitrobenzoïques et des benzoyl-m- et p-nitranilines, nous avons repris la méthode de *Franzen* en la modifiant comme suit:

Au lieu de partir du chlorhydrate de la base à benzyler, nous avons employé la base libre. La réaction se fait alors en deux phases:

a) à froid avec fort dégagement de chaleur, formation d'une molécule d'anilide et d'une de chlorhydrate d'amine.

b) à la température d'ébullition du dissolvant, formation d'une seconde molécule d'anilide et de deux d'acide chlorhydrique.

Cette dernière réaction se fait lentement et n'est complète qu'au bout de 12 h. environ. Pour la préparation des anilides des acides m- et p-nitrobenzoïques on emploie le benzène comme dissolvant. Le rendement atteint 98—99%. Les corps obtenus sont suffisamment purs pour être employés sans autre aux opérations suivantes, c'est-à-dire à la sulfuration ou à la réduction en dérivé aminé.

La préparation des benzoyl-m- et p-nitranilines nécessite l'emploi d'un dissolvant à point d'ébullition plus élevé que celui du benzène. En effet, à la température d'ébullition du benzène, le dégagement d'acide chlorhydrique ne se fait que très lentement. Par contre en remplaçant le benzène par le toluène, la deuxième phase de la réaction se fait normalement et le rendement atteint environ 95%.

§ 2. *Réduction des nitro-anilides en amino-anilides.*

Comme agent réducteur, nous avons employé l'étain ou le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique. L'anilide est d'abord suspendue dans l'alcool puis on y ajoute soit l'acide chlorhydrique et l'étain si elle est soluble dans l'alcool dilué, soit une

¹⁾ B. 42, 2465 (1909).

solution de chlorure stanneux dans l'alcool contenant 40% d'acide chlorhydrique, si la nitranilide est très peu soluble dans l'alcool dilué. La réaction se fait spontanément avec fort dégagement de chaleur. Puis on chauffe au bain-marie pour compléter la réduction. Il se forme un chlorostannate de la formule $(RNH_3)_2SnCl_6$. On le filtre à froid. On peut en retirer l'aminoanilide de deux façons:

1^o) en suspendant le chlorostannate dans l'eau et en y faisant passer à ébullition un courant d'hydrogène sulfuré qui le décompose en sulfure stannique et chlorhydrate de la base, celui-ci est extrait ensuite par l'eau bouillante.

2^o) en broyant le chlorostannate avec de la soude caustique moyennant concentrée, ce qui permet d'obtenir directement la base libre. Les rendements varient entre 70 et 85%.

§ 3. Sulfuration des nitro- et amino-anilides.

*Bernthsen*¹⁾ et *Jacobson*²⁾ obtenaient les thioanilides par simple fusion des anilides avec le pentasulfure de phosphore. *Reissert*³⁾ améliore beaucoup le rendement en opérant en solution dans le xylène. *Kindler*⁴⁾ recommande l'emploi d'un mélange de pentasulfure de phosphore et de sulfure de potassium anhydre, spécialement pour la sulfuration de dérivés aminés.

Pour la sulfuration des nitro-anilides, nous avons suivi les données de *Reissert*, tandis que pour celle des amino-anilides nous nous sommes inspirés du travail de *Kindler*.

a) Sulfuration des nitro-anilides.

Cette opération se fait en solution (resp. en suspension) dans le xylène sec et à l'ébullition. Le pentasulfure de phosphore est ajouté par petites portions. Une fois la réaction terminée, on décante pour séparer des résines. Le produit brut est dissous dans l'alcool à chaud et la solution versée dans la soude caustique à 5%. On élimine ainsi les dernières traces de résines et éventuellement un peu de nitranilide non sulfurée. En extrayant deux fois la solution xylénique par la soude diluée on peut encore récupérer quelques grammes de thioanilides. On les précipite de leur solution par l'acide acétique dilué.

La sulfuration des *anilides des acides m- et p-nitrobenzoïques* donne d'excellents rendements qui varient entre 85 et 90% (alors que dans le cas de la benzanilide on obtient un rendement maximum de 75%).

Les thiobenzoyl-m- et p-nitranilines se préparent avec de moins bons rendements. De plus la thiobenzoyl-m-nitraniline ne peut pas être purifiée par dissolution dans la soude caustique, même très diluée,

¹⁾ B. 11, 503 (1878).

³⁾ B. 37, 3709 (1904).

²⁾ B. 20, 1898 (1887).

⁴⁾ A. 431, 207 (1923).

car celle-ci la désulfure très rapidement. Malgré cela le rendement est de 70%.

b) *Sulfuration des amino-anilides.*

Les amino-anilides ne se laissent sulfurer que très difficilement, même si on opère avec un mélange finement pulvérisé de sulfure de potassium fondu et de pentasulfure de phosphore. A la température d'ébullition du xylène, il se forme probablement, par réunion de plusieurs noyaux aromatiques, des dérivés analogues à la primuline. Si, d'autre part, on opère en solution dans le toluène, la réaction est extrêmement lente.

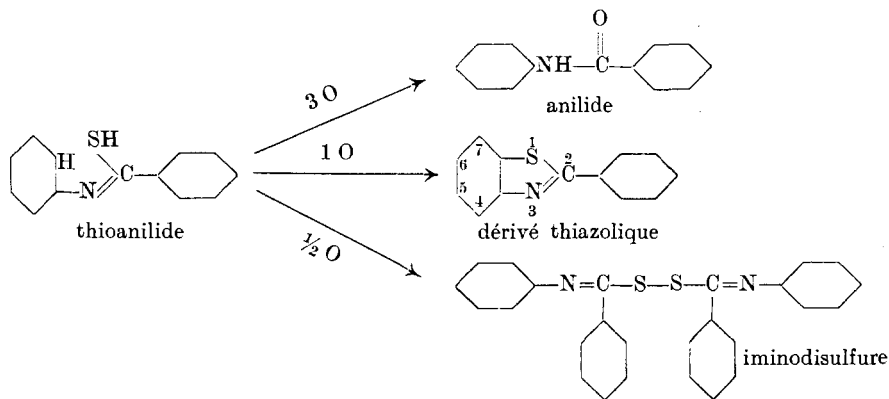
Le rendement en *thioanilides des acides m- et p-aminobenzoïques* cristallisées est d'environ 5% et il nous a été impossible de l'améliorer.

D'autre part, malgré un grand nombre d'essais, nous n'avons pas réussi à isoler à l'état de pureté les thiobenzoyl-m- et p-phénylène-diamines.

§ 4. *Oxydation des thioanilides en dérivés correspondants du 2-phényl-benzothiazole.*

Le 2-phényl-benzothiazole a été découvert en 1879 par *A. W. Hofmann*¹⁾ par oxydation de la thiobenzanilide au moyen du ferricyanure de potassium en milieu alcalin. C'est précisément cette méthode que nous avons reprise pour la préparation des différents dérivés nitrés du 2-phényl-benzothiazole.

Suivant le degré d'intensité de la réaction il peut se former trois corps différents: un iminodisulfure, un dérivé thiazolique ou une anilide par désulfuration.



Il s'agit donc d'étudier la réaction en vue d'obtenir le rendement le meilleur possible en dérivé thiazolique à l'exclusion des deux réactions secondaires.

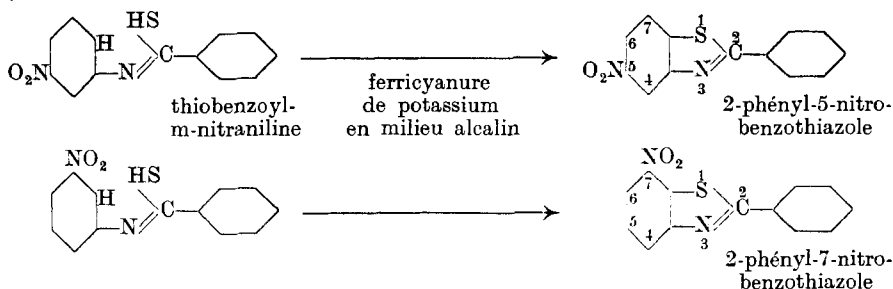
¹⁾ B. 12, 2359 (1879) et B. 13, 17 et 1223 (1880).

Préparation des 2-(nitrophényl)benzothiazoles (méta et para).

On les obtient par oxydation des thioanilides des acides m- et p-nitrobenzoïques avec un rendement de 70 resp. 85%. Il suffit pour cela d'opérer dans des conditions de température et de concentration exactement déterminées (voir partie expérimentale). Ces deux dérivés nitrés ont été préparés pour la première fois par *Bogert* et ses collaborateurs¹⁾ par condensation des chlorures des acides m- et p-nitrobenzoïques avec le sel de zinc de l'o-aminothiophénol, avec un rendement de 35% pour le dérivé m- et 62% pour le dérivé p-. La méthode d'*Hofmann* est donc celle qui donne les meilleurs résultats. Elle est par conséquent tout indiquée pour la préparation des deux dérivés mentionnés ci-dessus, d'autant plus que les produits de départ s'obtiennent en bons rendements, ce qui n'est pas le cas pour le sel de zinc de l'o-aminothiophénol.

Oxydation de la thiobenzoyl-m-nitraniline.

Elle peut théoriquement donner lieu à la formation de deux dérivés thiazoliques différents, soit le 2-phényl-5-nitro-benzothiazole ou le 2-phényl-7-nitro-benzothiazole.



La thiobenzoyl-m-nitraniline est très sensible aux alcalis, et une grande partie est désulfurée dans la réaction, qui se fait en milieu alcalin et à 75°. Il nous a été cependant possible d'isoler, avec un rendement de 25%, un 2-phényl-nitro-benzothiazole. Il fond, après cristallisation dans l'acide acétique glacial, à 194°. Par réduction on obtient l'amine correspondante qui fond à 205°. Le dérivé mono-acétylé cristallisé dans l'alcool fond à 195°. Seuls le 2-phényl-5-nitro-benzothiazole, le 2-phényl-5-amino-benzothiazole et le dérivé acétylé de cette dernière amine, étaient connus.

*Fries*²⁾ a préparé le 2-phényl-5-nitro-benzothiazole à partir du 2-amino-4-nitro-thiophénol par action du chlorure de benzoyle en milieu alcalin, ou encore par action du disulfure de sodium sur une suspension de benzoyl-2-bromo-5-nitraniline, dans l'alcool à ébullition. Ce corps fond à 193°.

¹⁾ Am. Soc. **48**, 783 (1926).

²⁾ A. **468**, 200 (1929).

D'autre part, *Kym*¹⁾ a obtenu avec un rendement de 20% le 2-phényl-5-amino-benzothiazole, en condensant le dinitro-chlorobenzène avec le sel de potassium de l'acide thiobenzoïque, puis cyclisation et réduction simultanées du corps ainsi obtenu. Son 2-phényl-5-amino-benzothiazole fond à 201—202° et le dérivé mono-acétylé à 192—193°.

Malgré les petites différences dans les points de fusion, on peut conclure à l'identité des dérivés que nous avons préparés avec ceux de *Fries* et de *Kym*.

L'oxydation de la thiobenzoyl-m-nitraniline par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin donne donc naissance à un seul dérivé thiazolique, soit au 2-phényl-5-nitro-benzothiazole.

Oxydation de la thiobenzoyl-p-nitraniline.

Cette réaction a été étudiée par *Fries*²⁾ et nous n'avons pu que confirmer ses résultats. On obtient en très mauvais rendement le 2-phényl-6-nitro-benzothiazole. En opérant à froid il se forme surtout un iminodisulfure et à chaud il y a en grande partie désulfuration.

Le 2-phényl-6-nitro-benzothiazole peut aussi être préparé par nitration du 2-phényl-benzothiazole. *Bogert*³⁾ dissout le 2-phényl-benzothiazole dans l'acide sulfurique à 100% et y ajoute la quantité théorique de nitrate de potassium sec. En ne dépassant pas 50° on obtient un produit exempt de dérivé dinitré.

Nous avons préparé aussi le 2-phényl-6-nitro-benzothiazole par cette deuxième méthode et nous avons pu constater la parfaite identité des produits. En effet un mélange intime à quantités égales des dérivés nitrés obtenus soit par oxydation de la thiobenzoyl-p-nitraniline soit par nitration du 2-phényl-benzothiazole fond à la même température que les deux composants, soit 193°.

§ 5. *Préparation des dérivés aminés du 2-phényl-benzothiazole.*

*Bogert*³⁾ réduit les dérivés nitrés du 2-phényl-benzothiazole par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il est cependant préférable d'employer le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique, car la réaction est beaucoup plus rapide. Le chlorostannate formé est filtré et broyé avec la soude caustique et la base ainsi libérée est cristallisée dans l'alcool ordinaire ou éventuellement à 50%.

¹⁾ B. 32, 3532 (1899).

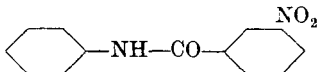
²⁾ A. 454, 254 (1927).

³⁾ Am. Soc. 44, 826 (1922); 48, 783 (1926).

PARTIE EXPERIMENTALE.

§ 1. *Préparation des nitranilides.*

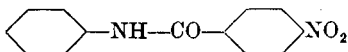
*Anilide de l'acide m-nitrobenzoïque*¹⁾.



A une solution d'une mol. d'aniline (93 gr.) dans 400 cm³ de benzène sec on ajoute, en agitant et refroidissant constamment, une mol. de chlorure de m-nitrobenzoyle (185,5 gr.) dissoute dans 100 cm³ de benzène sec. Puis on chauffe au bain-marie avec réfrigérant ascendant pendant 12 heures. Lorsque l'acide chlorhydrique a fini de se dégager, on laisse refroidir, on filtre et on lave avec du benzène. On sèche, puis on lave à l'eau pour éloigner les dernières traces de chlorhydrate d'aniline.

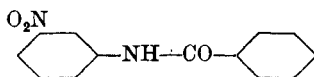
Le rendement en produit brut est de 240 gr. au lieu de 242 gr., donc à peu près quantitatif. L'anilide fond à 149° au lieu de 154°; elle peut être employée sans autre à la réaction suivante (réduction ou sulfuration).

*Anilide de l'acide p-nitrobenzoïque*²⁾.



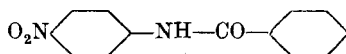
Elle se prépare comme le dérivé méta. Le rendement est de 238 gr. Le produit brut fond à 207° au lieu de 211°.

*Benzoyl-m-nitraniline*³⁾.



On dissout 100 g de m-nitraniline dans 300 cm³ de toluène sec et on laisse tomber goutte à goutte au moyen d'un entonnoir à robinet 105 gr. de chlorure de benzoyle (très léger excès) à l'ébullition. Après 12 heures on filtre et on lave au benzène pour éloigner les dernières traces de chlorure de benzoyle. On obtient 170 gr. au lieu de 175 gr. de produit brut fondant à 154° au lieu de 157°. Le rendement est donc de 97%.

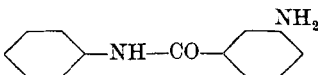
*Benzoyl-p-nitraniline*⁴⁾.



Elle s'obtient comme le dérivé méta. Le rendement est de 98% soit 172 gr. d'un produit fondant à 195—196° au lieu de 199°.

§ 2. *Réduction des nitranilides en amino-anilides.*

*Anilide de l'acide m-aminobenzoïque*⁵⁾.



¹⁾ *Bibliographie: Beilstein, 4e édition, XII, 267; Edward de Barry Barnett, Ch. N. 129, 190 (C. 1924, II, 2152); R. C. Shah et R. K. Deshpande, J. Univ. Bombay 2, N° 2, 125—127 (1933) (C. 1934, II, 3110).*

²⁾ *Bibliographie: Beilstein, 4e édition, XII, 268; Edward de Barry Barnett, Ch. N. 129, 190 (C. 1924, II, 2152); R. C. Shah et R. K. Deshpande, loc. cit.*

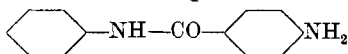
³⁾ *Bibliographie: Beilstein, 4e édition, XII, 704; G. Charrier et A. Beretta, G. 53, 870 (1923) (C. 1924, I, 2357); R. C. Shah et R. K. Deshpande, loc. cit.*

⁴⁾ *Bibliographie: Beilstein, 4e édition, XII, 720; R. C. Shah et R. K. Deshpande, loc. cit.* ⁵⁾ *Beilstein, 4e édition, XIV, 390.*

L'anilide de l'acide m-nitrobenzoïque se réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. La réaction se fait en 2 phases. Il y a d'abord réduction par l'hydrogène naissant, puis par le chlorure stanneux.

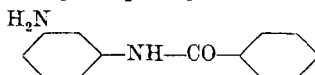
On suspend 48,5 gr. de nitrilanilide ($\frac{1}{5}$ mol.) dans un mélange de 250 cm³ d'acide chlorhydrique conc. (1,12) et 200 cm³ d'alcool ordinaire. On chauffe au bain-marie au réfrigérant ascendant, puis on ajoute peu à peu 45 gr. d'étain granulé (excès de 30% sur la quantité théorique). Lorsque tout l'étain a disparu, on laisse refroidir, on filtre le chlorostannate formé, et on le met en suspension, sans le sécher, dans environ un litre d'eau. Puis on fait passer, à l'ébullition, un courant d'hydrogène sulfuré qui décompose peu à peu le chlorostannate. En extrayant plusieurs fois par l'eau bouillante, on obtient 43 gr. de chlorhydrate, soit un rendement de 85% environ. La base libre cristallise facilement dans l'alcool dilué à 50% ou même dans l'eau. Elle fond à 128°.

*Anilide de l'acide p-aminobenzoïque*¹⁾.



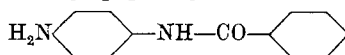
L'anilide de l'acide p-nitrobenzoïque est peu soluble dans l'alcool dilué. On la réduit au moyen d'une solution de chlorure stanneux dans l'alcool contenant 40% d'acide chlorhydrique. On met en suspension 48,5 gr. ($\frac{1}{5}$ mol.) de nitrilanilide dans 150 cm³ d'alcool ordinaire et on ajoute à froid une solution de 150 gr. de chlorure stanneux (soit un excès de 10%) dans 100 cm³ d'alcool contenant 40% d'acide chlorhydrique. La réaction se fait spontanément avec fort dégagement de chaleur. On chauffe au bain-marie pour l'achever; après refroidissement on filtre le chlorostannate qui a cristallisé et l'on procède comme pour le dérivé méta. On obtient 38 gr. de chlorhydrate de p-amino-benzanilide. Rendement 75%. Pour obtenir la base libre on broie le chlorhydrate avec une solution concentrée de carbonate de sodium. On la cristallise dans l'alcool dilué. P. de f. 142°.

*Benzoyl-m-phénylènediamine*²⁾.



Elle se prépare par réduction de la benzoyl-m-nitriline, au moyen du chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique et exactement comme l'anilide de l'acide-p-aminobenzoïque. On obtient 35 gr. de chlorhydrate, soit un rendement de 70%. La base libre est cristallisée dans l'eau ou dans l'alcool dilué. Elle fond à 125°.

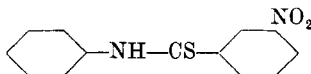
*Benzoyl-p-phénylènediamine*³⁾.



On l'obtient de la même façon que le dérivé méta correspondant. Le rendement est de 70% et la base libre est cristallisée dans l'alcool dilué. Elle fond à 128°.

§ 3. *Sulfuration des nitro- et des amino-anilides.*

Thioanilide de l'acide m-nitrobenzoïque.



On dissout 48,5 gr. ($\frac{1}{5}$ de mol.) d'anilide de l'acide m-nitrobenzoïque dans 500 cm³ de xylène sec et on ajoute à ébullition, par petites

¹⁾ *Bibliographie: Beilstein, 4e édition, XIV, 425; H. Rivier et S. Kunz, Helv. 15, 377 (1932).*

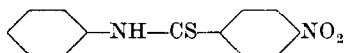
²⁾ *Beilstein, 4e édition, XIII, 46; G. Charrier et A. Beretta, loc. cit.*

³⁾ *Beilstein, 4e édition, XIII, 98.*

portions, 24 gr. de pentasulfure de phosphore finement pulvérisé, dans l'espace de 5 minutes. Puis on fait bouillir pendant 5 minutes encore. On laisse un peu refroidir et on décante pour séparer des résines se déposant sur les parois du ballon. Le produit brut qui cristallise est purifié par dissolution dans la soude caustique diluée et précipitation par l'acide acétique. Le rendement est d'environ 85 %, soit 45 gr. Recristallisée dans l'acide acétique glacial, la thioanilide forme de fines aiguilles jaunes et fond à 134—134,5°.

0,1875 gr. subst. ont donné 0,1685 gr. SO₄Ba
 C₁₃H₁₀O₂N₂S calculé S 12,42%
 trouvé „ 12,34%

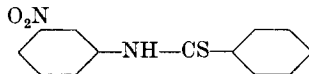
Thioanilide de l'acide p-nitrobenzoïque.



48,5 gr. ($\frac{1}{5}$ de mol.) d'anilide de l'acide p-nitrobenzoïque sont mis en suspension dans un litre de xylène. On ajoute à ébullition, par petites portions, dans l'espace d'une heure, 40 gr. pentasulfure de phosphore finement pulvérisé. Puis on fait bouillir encore pendant un quart d'heure. Par refroidissement il cristallise 40 gr. de thioanilide contenant un peu d'anilide non transformée (à cause de son peu de solubilité dans le xylène même bouillant). Le produit brut est dissous dans l'alcool et la solution bouillante versée dans 500 cm³ de soude caustique à 2 %. On sépare ainsi l'anilide de la thioanilide, tout en purifiant ce dernier corps et on récupère 4 gr. d'anilide non sulfurée. La solution xylénique est extraite par 200 cm³ de soude caustique à 2 %. En acidifiant les 2 solutions sodiques par l'acide acétique dilué, on obtient 41 gr. de thioanilide. Le rendement en produit brut est d'environ 90 %, si l'on tient compte du produit initial récupéré. Cristallisée dans l'acide acétique glacial, la thioanilide de l'acide p-nitrobenzoïque fond à 154,5—155°. Elle forme des aiguilles d'un beau jaune d'or. Ce corps est facilement soluble dans la soude caustique.

0,2520 gr. subst. ont donné 0,2285 gr. SO₄Ba
 C₁₃H₁₀O₂N₂S Calculé S 12,42%
 Trouvé „ 12,41%

Thiobenzoyl-m-nitraniline.

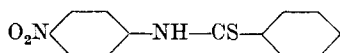


Sa préparation est analogue à celle de la thioanilide de l'acide m-nitrobenzoïque. Cependant il est préférable d'ajouter le pentasulfure de phosphore dans l'espace de 25 minutes. Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'éther acétique, puis dans l'alcool. Fines paillettes d'un jaune pâle fondant à 150°. La thiobenzoyl-m-

nitraniline est soluble dans la soude caustique qui la décompose rapidement. Le rendement en produit pur est d'environ 70% soit 36 gr.

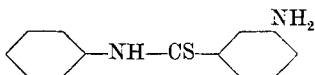
0,2148 gr. subst. ont donné 0,1893 gr. SO₄Ba
 C₁₃H₁₀O₂N₂S Calculé S 12,42%
 Trouvé „ 12,10%

*Thiobenzoyl-p-nitraniline*¹⁾.



Elle se prépare comme la thioanilide de l'acide p-nitrobenzoïque. Le rendement en produit précipité par l'acide acétique dilué est de 80%. La thiobenzoyl-p-nitraniline cristallise dans le benzène sous forme de fines aiguilles d'un jaune d'or. Elle fond à 147°.

Thioanilide de l'acide m-aminobenzoïque.

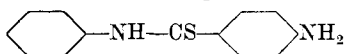


Elle se prépare comme suit:

5 gr. d'anilide de l'acide m-aminobenzoïque sont mis en suspension dans 50 cm³ de xylène sec. On porte à ébullition et on ajoute, en agitant constamment, par petites portions, dans l'intervalle d'un quart d'heure, 5 gr. d'un mélange finement pulvérisé de deux parties de pentasulfure de phosphore pour une partie de sulfure de potassium anhydre. Puis on fait bouillir pendant un quart d'heure et on sépare par décantation la solution des résines formées. Avant que la thioanilide ne cristallise, on extrait la solution à froid par 20 cm³ de soude alcoolique contenant 2% de soude caustique et 30% d'alcool. On précipite par l'acide dilué et on obtient environ 0,5 gr. de fines aiguilles jaunes qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 130 à 131°.

0,2000 gr. subst. ont donné 0,2035 gr. de SO₄Ba
 C₁₃H₁₂N₂S Calculé S 14,05%
 Trouvé „ 13,97%

*Thioanilide de l'acide p-aminobenzoïque*²⁾,



La thioanilide de l'acide p-aminobenzoïque se prépare à partir de l'anilide de l'acide p-aminobenzoïque par le même procédé que le dérivé méta correspondant.

En partant des mêmes quantités, on obtient environ 0,5 gr. de fines aiguilles jaunes qui, cristallisées dans l'alcool, fondent à 153 à 154°.

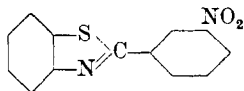
0,1870 gr. subst. ont donné 0,1895 gr. de SO₄Ba
 C₁₃H₁₂N₂S Calculé S 14,05%
 Trouvé „ 13,92%

¹⁾ Fries, A. 454, 254 (1927).

²⁾ H. Rivier et S. Kunz, Helv. 15, 378 (1932).

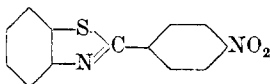
§ 4. *Oxydation des nitrothioanilides en dérivés du 2-phényl-benzothiazole.*

2-(m-Nitrophényl)-benzothiazole¹⁾.



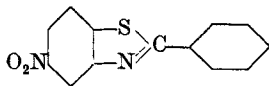
Dans une solution de ferricyanure de potassium contenant 270 gr. de sel dissous dans 500 cm³ d'eau on laisse couler goutte à goutte dans l'espace de deux heures et en ayant soin de maintenir la température vers 70°, 500 cm³ d'une solution contenant 12 gr. de soude caustique, 100 cm³ d'alcool et 25,8 gr. de thioanilide de l'acide m-nitrobenzoïque (0,1 mol.). Puis on laisse refroidir en agitant constamment encore pendant 4 heures. On laisse reposer pendant la nuit, filtre, lave à fond, sèche et cristallise dans l'acide acétique glacial. On obtient environ 20 gr. de 2-(m-nitrophényl)-benzothiazole soit un rendement de 75%. Fines aiguilles d'un blanc crème fondant à 184°.

2-(p-Nitrophényl)-benzothiazole²⁾.



Le 2-(p-nitrophényl)-benzothiazole se prépare d'une façon analogue au dérivé méta correspondant. Le rendement est de 90% soit 23 gr.; le produit fond à 227°. Fines aiguilles d'un blanc crème.

2-Phényl-5-nitrobenzothiazole³⁾.



On dissout 270 gr. de ferricyanure de potassium dans 500 cm³ d'eau, puis on y ajoute 25 gr. de soude caustique et 75 cm³ d'alcool. En ayant soin de maintenir la température aux environs de 75°, on laisse couler dans l'espace d'une demi-heure, en agitant constamment, une solution contenant 26 gr. de thiobenzoyl-m-nitraniline dans 400 cm³ d'alcool.

On maintient cette température encore pendant 2 heures et on laisse refroidir. On filtre le précipité, on le lave à fond et on le sèche. Puis on le dissout dans 400 cm³ d'acide acétique glacial. Par refroidissement il cristallise d'abord le dérivé thiazolique sous forme de fines aiguilles que l'on sépare par décantation. Dans les eaux-mères cristallise la benzoyl-m-nitraniline avec encore un peu de nitro-phényl-benzothiazole; on redissout le mélange et par refroidissement on peut séparer une nouvelle quantité de dérivé thiazolique qui, jointe à la première et cristallisée dans l'acide acétique glacial, fond à 194°. Fines aiguilles blanc crème. Rendement 6 gr., soit environ 25%.

0,1950 gr. subst. ont donné 0,1785 gr. SO₄Ba

C₁₃H₉O₂N₂S Calculé S 12,52%

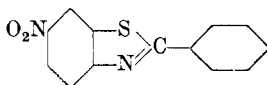
Trouvé „ 12,57%

¹⁾ Bogert et ses collaborateurs, Am. Soc. **48**, 783 (1926).

²⁾ Bogert et ses collaborateurs, loc. cit.

³⁾ Fries, A. **468**, 201 (1929).

*2-Phényl-6-nitro-benzothiazole*¹⁾.

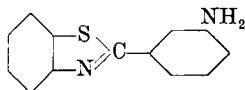


Voir partie théorique.

§ 5. *Réduction des dérivés nitrés du 2-phényl-benzothiazole*²⁾.

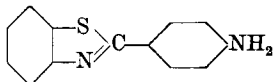
13 gr. de nitrophényl-benzothiazole ($\frac{1}{20}$ mol.) sont mis en suspension dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On y ajoute en agitant une solution de 40 gr. de chlorure stanneux cristallisé dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Puis on chauffe pendant environ une heure au bain-marie pour achever la réduction. Le chlorostannate formé est broyé avec de la soude caustique à 20%, puis filtré et lavé à fond avec de la soude caustique diluée, puis avec de l'eau. Le rendement en aminophényl-benzothiazole est de 75% environ.

2-(m-Aminophényl)-benzothiazole.



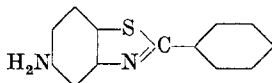
Il cristallise dans l'alcool à 50% sous forme de petites aiguilles presque incolores. P. de f. 139°. La solution alcoolique diluée présente une fluorescence vert-bleue.

2-(p-Aminophényl)-benzothiazole.



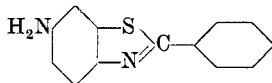
Il cristallise dans l'alcool à 50% sous forme de fines aiguilles blanc jaunâtre. P. de f. 156°. La solution alcoolique présente une fluorescence mauve.

2-Phényl-6-amino-benzothiazole.



Il cristallise dans l'alcool sous forme de fines aiguilles soyeuses d'un jaune pâle. P. de f. 205°. La solution alcoolique diluée présente une faible fluorescence vert-jaune.

2-Phényl-5-amino-benzothiazole.



Il cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles d'un blanc crème. P. de f. 206°. La solution alcoolique présente une superbe fluorescence bleue.

COLORANTS.

1) *Avec le β-naphtol.*

Ils sont insolubles dans l'eau et doivent être développés directement sur la fibre. Les échantillons de toile de coton sont d'abord passés dans un bain de β-naphtol établi comme suit:

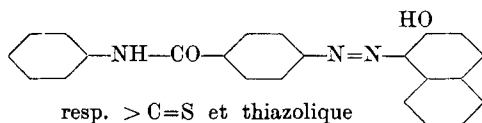
¹⁾ *Bibliographie: Fries, A. 454, 254 (1927), Bogert et collaborateurs, Am. Soc. 44, 826 (1922); 48, 783 (1926).* ²⁾ *Bogert et collaborateurs, Am. Soc. 48, 783 (1926).*

On dissout 7,2 gr. de β -naphtol ($\frac{1}{20}$ mol.) dans 25 cm³ de soude caustique double normale. Après avoir dilué à 500 cm³, on y ajoute 25 gr. d'huile pour rouge ture (sulforicinate d'ammonium). On presse et sèche rapidement à 60°. Puis on passe immédiatement dans un bain préparé de la façon suivante:

0,01 mol. de la base à diazoter (de 2,1 à 2,3 gr. suivant l'amine) sont mis en suspension dans 50 cm³ d'eau additionnée de 4 cm³ d'acide chlorhydrique à 25%. On refroidit au-dessous de 5° et on laisse couler goutte à goutte 0,7 gr. de nitrite de sodium (0,01 mol.) dissous dans un peu d'eau. Au bout d'un quart d'heure, on dilue avec de l'eau glacée à 500 cm³, filtre et ajoute 4 gr. d'acétate de sodium.

Après deux minutes on lave à fond et on passe dans un bain de savon à 2%.

On obtient des colorants de la formule:

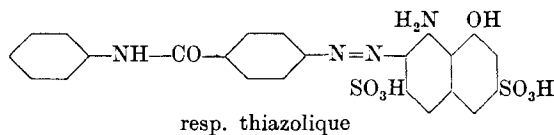


Ils n'ont malheureusement aucune valeur pratique, car ils ne résistent pas au lavage.

2) Avec l'acide H.

L'acide H (acide amino-naphtol-disulfonique 1,8,3,6) copule en milieu acide en position ortho par rapport au groupe NH₂. On met en suspension 0,02 mol. de base libre, finement pulvérisée (4,2 ou 4,6 gr. suivant l'amine) dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 5%. On refroidit à 10°, puis on ajoute 1,4 gr. de nitrite de sodium dans l'espace d'une minute. Lorsque la réaction de l'acide azoteux a disparu (essai au papier d'iodure de potassium et d'amidon), on introduit goutte à goutte, en maintenant la température vers 10°, une solution filtrée de 4,5 gr. d'acide H (à 72%) dissous dans 100 cm³ d'eau et contenant 1 gr. de carbonate de sodium. L'opération dure 30 minutes et l'on continue d'agiter pendant deux heures. On ajoute à nouveau 1 gr. de carbonate de sodium; la réaction doit être faiblement mais nettement acide (papier congo). On sale et filtre après 24 heures.

Les colorants ainsi obtenus sont de la formule:



Ce sont des colorants acides. Les dérivés des amino-anilides sont résistants au soleil, tandis que les dérivés thiazoliques passent en moins de 24 heures d'insolation.

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.