

auch weiterhin Doktoranden an. 1949 kam er ein zweites Mal zu seinen Freunden in die Schweiz.

Seit Jahren trug Pfeiffer ein heimtückisches Leiden in sich, das ihm glücklicherweise gar nicht bewusst wurde. Noch an seinem 75. Geburtstag war er körperlich sehr rüstig und geistig wie stets auf der Höhe. Gegen Weihnachten 1950 setzte ein Kräftezerfall ein, und am 4. März 1951 schlummerte er sanft ein, ohne allzu viel haben leiden zu müssen. Im Familiengrab in Elberfeld wurde er beigesetzt. Der Schreiber dieser Zeilen durfte im Auftrag der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft einen Kranz niederlegen und Gruss und Dank der Schweizer Kollegen übermitteln. Am 12. Februar 1952 veranstaltete die Universität Bonn eine würdige Gedenkfeier. Wieder erschienen alle Freunde und Schüler, soweit sie nur irgend konnten. Es war das letzte Mal, dass der alte Kreis beisammen war, aber die Resonanz der Gedenkstunde liess bewusst werden, dass alle sich auch weiterhin dem Meister innerlich verbunden fühlen werden.

R. Wizinger.

254. Contribution à l'étude des colorants au soufre

par Henri de Diesbach, Paul Rhyner et Albert Cavegn.

(11 VIII 53)

La constitution des colorants au soufre a fait l'objet de nombreuses études, mais la difficulté de la matière a eu pour conséquence que seules quelques règles ont pu être établies dans ce domaine. On a surtout constaté qu'il existe dans ces colorants des noyaux hétérocycliques contenant de l'azote et du soufre et que ces noyaux sont unis entre eux par des ponts contenant d'un à plusieurs atomes de soufre, la liaison $-S-S-$ jouant un rôle spécial par le fait qu'elle peut être scindée par les réducteurs ce qui provoque la solubilité des colorants en milieu alcalin, une oxydation subséquente rendant à nouveau les colorants insolubles. Toutes ces constatations se trouvent décrites soit dans le livre de O. Lange, «Die Schwefelfarbstoffe», soit dans la conférence de A. von Weinberg¹⁾, soit dans l'article de Schubert²⁾. Nous n'insisterons pas sur ces faits. Dès 1932, E. Fierz-David et son école³⁾ se sont également occupés de la question. Ils ont surtout étudié les

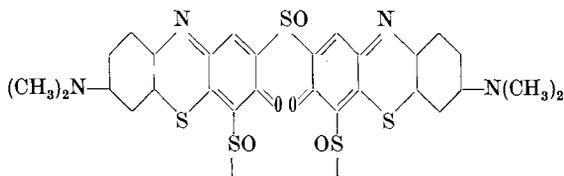
¹⁾ B. 63, 117 (1930).

²⁾ Z. angew. Ch. 60, 143 (1948).

³⁾ E. Bernasconi, Helv. 45, 287 (1932); E. Keller & E. Fierz-David, Helv. 16, 585 (1933); Reding, Diss. E.T.H. 1941; Vanotti, Diss. E.T.H. 1933; Allemann, Diss. E.T.H. 1943; Dürig, Diss. E.T.H. 1944; Valpiana, Diss. E.T.H. 1946; Scheitlin, Diss. E.T.H. 1951.

colorants bleus que l'on obtient en partant des indophénols, et des colorants noirs dans le genre des noirs Vidal. Dans le premier cas ils sont arrivés à purifier suffisamment les colorants pour pouvoir les soumettre à l'analyse, dans le second cas les résultats sont moins sûrs, la constitution de ces colorants dépendant des conditions de l'expérience, des températures, de la proportion des mélanges et de nombreux autres facteurs.

Keller, au vu des analyses et des réactions du colorant, propose pour l'Immedialreinblau¹⁾ la formule suivante:



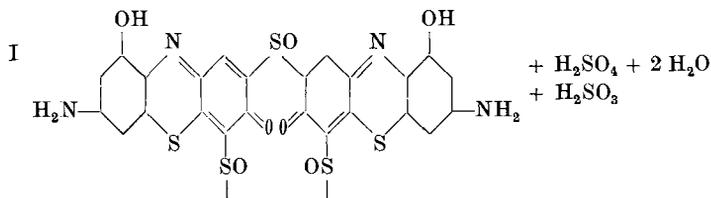
Bernasconi admet pour le Pyrogenindigo et pour l'Hydronblau R des formules absolument analogues, il suffit de remplacer dans la formule précédente le noyau de diméthylaniline par un noyau de diphenylamine ou de carbazole.

Ce qui est intéressant dans les nouvelles formules est que, au lieu de chaînes de soufre, les auteurs proposent des groupements $-SO-$ tandis que pour les colorants noirs ils admettent également des groupements SO mais accompagnés de chaînes de soufre. Ils admettent en outre dans les colorants noirs une molécule plus grande avec un plus grand nombre de noyaux de thiazine et ils supposent également que quelquefois ces noyaux ne sont pas disposés linéairement comme dans les colorants bleus, mais qu'ils ont une disposition angulaire.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de soumettre à une étude le premier colorant bleu préparé dans ce domaine, car il dérive lui-même d'un colorant noir de sorte que le même produit de départ sert aux deux colorants. En 1897 *Casella* préparait l'Immedialschwarz V extra par fusion au polysulfure de la dinitro-2,4-hydroxy-4'-diphénylamine. Le colorant teint la fibre en noir, mais par traitement subséquent par de l'eau oxygénée cette coloration passe au bleu. Il est cependant préférable de soumettre le colorant en substance à une purification et à une oxydation, il colore alors la fibre en bleu, teinte qui doit être encore avivée par traitement à l'eau oxygénée. Le Pyrogenblau de la *Ciba* partant du même produit, mais comportant un autre procédé de fabrication pourrait être très proche de l'Immedialblau.

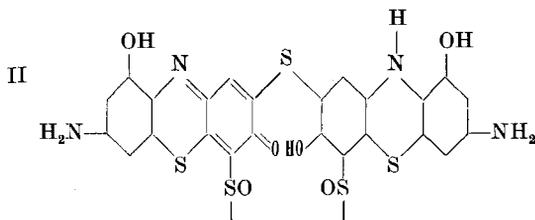
¹⁾ Afin d'éviter toute confusion, les désignations françaises des colorants ne correspondant pas toujours aux désignations allemandes, nous nous servons de ces dernières.

Pour transformer l'Immedialschwarz en Immedialblau nous avons employé la méthode la plus simple qui consiste à extraire la cuite brute au Soxhlet par l'alcool bouillant qui dissout les polysulfures et les impuretés. Lorsqu'on essore la masse on constate un échauffement considérable dû à une oxydation. Après avoir éliminé les sels inorganiques par lavage avec de l'eau faiblement acidulée nous avons encore traité le colorant par une solution diluée d'eau oxygénée afin de l'obtenir tel qu'il se présente sur la fibre après traitement avec cet ingrédient. Le produit ainsi purifié a donné à l'analyse des résultats qui correspondent à la formule suivante:



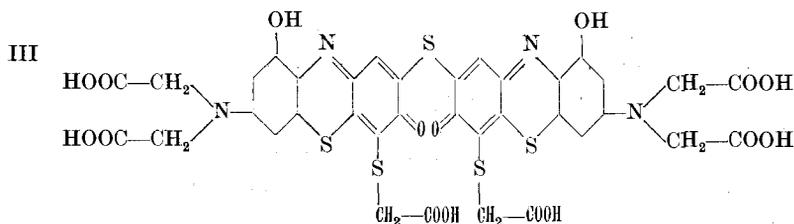
Il est remarquable de constater que la formule établie correspond absolument aux formules proposées par *E. Fierz-David* et ses collaborateurs pour les colorants bleus dérivant des indophénols. Il faut constater de plus que pendant les opérations un des groupements nitro du produit de départ a été éliminé, naturellement comme groupement aminé, et remplacé par un oxhydrile. Nous reviendrons sur ce fait. Quand à l'acide sulfureux il se trouve rattaché à l'un des noyaux quinoniques; nous ne l'avons pas indiqué dans la formule ci-dessus pour mieux montrer la corrélation avec les autres colorants bleus.

Par traitement avec le glucose et l'alcali le produit élimine le sulfate et le sulfite, il se réoxyde par barbotage d'air pour donner un produit bleu correspondant à la formule:

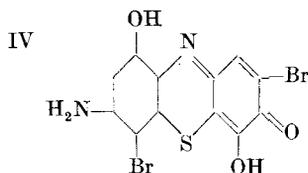


Cette formule correspond probablement au colorant bleu tel qu'il se dépose sur la fibre, le traitement ultérieur à l'eau oxygénée oxydant d'une part le soufre médian en $-SO-$ et de l'autre le noyau réduit, en noyau quinonique.

Le colorant réduit par le glucose et l'alcali donne avec l'acide chloracétique un dérivé de formule:

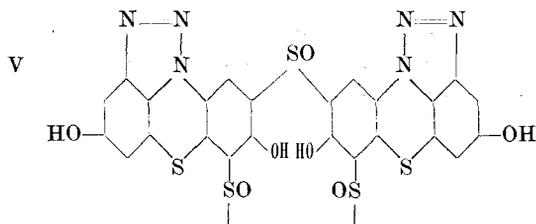


Le bromate de potassium oxyde le colorant pour donner un dérivé de thiazine pour lequel nous proposons la formule :



Ce résultat est conforme aux dégradations effectuées sur d'autres colorants de même nature.

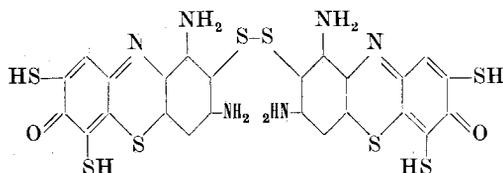
D'après la formule I, il y a pour chaque noyau de thiazine un groupement aminogène. Nous avons traité le colorant à l'acide nitreux et chauffé à l'ébullition dans l'intention d'éliminer le groupe aminé. Le produit obtenu était gris noirâtre et n'avait plus de propriétés tinctorielles. L'analyse montra que le dérivé obtenu contenait deux atomes d'azote de plus que le produit original. Il faudrait donc admettre une copulation interne ou bien la formation d'iminozoles. On pourrait dans ce cas supposer la formule suivante :



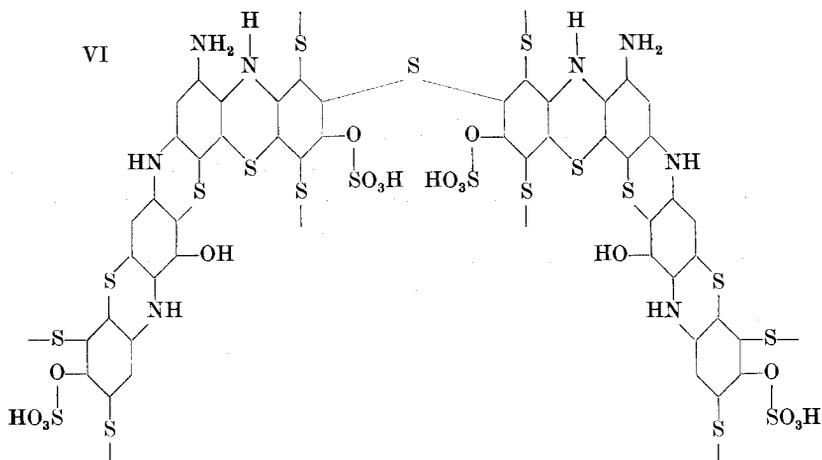
Cette supposition aurait pour conséquence de modifier les formules I, II, III et IV dans ce sens qu'il faudrait intervertir la position du groupe aminé et du groupe oxhydrile. Nous ne pouvons pas prouver que l'une des formules soit préférable à l'autre.

La constitution de l'Immedialblau étant expliquée, il restait à déterminer la constitution de l'Immedialschwarz. *Reding* avait admis pour ce colorant la formule suivante (p. 2041).

Plus tard *Valpiana* contesta la justesse de cette formule et admit toute une série de noyaux condensés de thiazine en position angulaire ce qui aurait pour effet de donner la coloration noire.



La purification de la cuite brute de l'Immedialschwarz est délicate, car il faut éviter toute possibilité d'oxydation. Nous avons traité la cuite à plusieurs reprises par une solution concentrée de chlorure de sodium, essoré à l'abri de l'air, acidulé à l'acide acétique, lavé à l'eau et à l'ammoniaque et éliminé les dernières traces de soufre par du sulfure de carbone et de l'éther. Le produit obtenu correspondait à la formule suivante qui, naturellement, ne donne que le squelette, la position des différents atomes ou groupements d'atomes restant en partie incertaine.

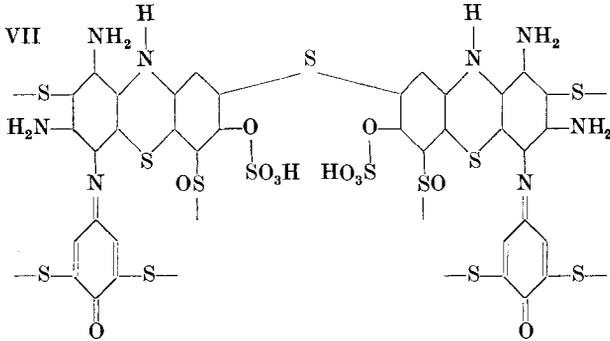


Cette formule, qui a quelque rapport avec celle proposée par *Valpiana*, permet de faire les constatations suivantes: la différence entre les colorants noirs et les colorants bleus de ce groupe consiste en ce que les premiers ont une molécule plus considérable et probablement de forme angulaire, ils contiennent des ponts $-S-$ et $-S-S-$ et peu ou point de groupes $-SO-$. Ils contiennent également davantage de groupements aminés. La constitution des colorants bleus serait donc caractérisée par les données suivantes: la disposition des groupements de thiazine serait linéaire, il n'y aurait qu'un groupement aminé par noyau de thiazine, les ponts reliant les différents noyaux seraient des groupements $-SO-$ ou $-SO-SO-$.

Nous avons essayé de confirmer ces suppositions en étudiant le Kryogenschwarz de la *B.A.S.F.*, qui se prépare par la fusion au polysulfure de la dinitro-4,6-di-(p-hydroxyphényl)-m-phénylènediamine. Ce produit de départ ne diffère de celui qu'on emploie pour l'Immedial-

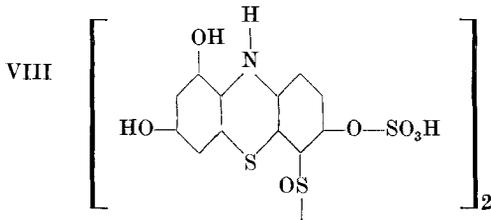
schwarz que par la présence d'un reste de p-aminophénol de plus. Il n'est pas indiqué dans la littérature que ce colorant puisse être, par oxydation, transformé en un colorant bleu.

A l'inverse de l'Immedialschwarz, le Kryogenschwarz peut être purifié par extraction des sulfures à l'alcool sans subir d'oxydation et l'on obtient ainsi le colorant teignant encore en noir et correspondant à la formule suivante:

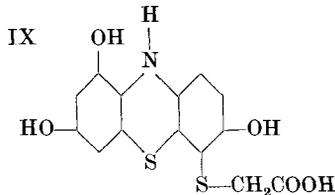


On constate dans cette formule une ordonnance angulaire, un système de trois groupements aminés par noyau de thiazine et peu de liaisons $-SO-$ ce qui correspond aux conditions pour les colorants noirs.

Si l'on traite le colorant par de l'eau oxygénée, il y a une forte oxydation avec une forte élévation de température. Le produit obtenu est bleu, mais il a à peine des propriétés tinctorielles; sa formule est la suivante:



Comme on l'a constaté dans l'oxydation de l'Immedialschwarz, les groupements aminés sont en tout ou en partie remplacés par des groupements oxydriques. Par réduction au glucose et traitement par l'acide chloracétique, on obtient le dérivé suivant:



Ces résultats confirment les hypothèses énoncées plus haut pour les noirs et bleus «Immedial».

Partie expérimentale.

1. *Immedialblau*. La préparation du colorant noir correspondant s'effectue d'après le DRP 103646. On extrait la cuite finement pulvérisée par de l'alcool bouillant au Soxhlet jusqu'à ce que le liquide passe presque incolore et on essore la masse qui s'échauffe fortement au passage de l'air. On lave ensuite avec de l'eau contenant de l'eau oxygénée pour dissoudre les sels inorganiques et oxyder le colorant. On triture la masse avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique, on lave abondamment et sèche à 130°¹⁾.

$C_{24}H_{12}O_7N_4S_5 + H_2SO_4 + H_2SO_3 + 2H_2O$ (I)				
Calculé C	34,17	H 2,38	N 6,63	S 26,56%
Trouvé „	34,79	„ 1,92	„ 6,73	„ 26,43%

Détermination de l'eau. Si l'on chauffe le colorant dans un courant d'azote pendant longtemps à 110°, puis peu de temps à 150°, on constate une perte de poids correspondant à 4,3% soit 2 mol. H₂O. Exposé à l'air, le colorant reprend jusqu'à 6 mol. d'eau.

Détermination de H₂SO₄. Le colorant est sous la forme de sulfate; en effet, si l'on en chauffe 0,5 g dans une solution diluée d'ammoniaque et que l'on filtre, on obtient dans ce filtrat par le chlorure de barium 0,1413 g de sulfate (calculé 0,1444 g).

Détermination de H₂SO₃. Ce groupe acide n'est pas éliminé par l'ammoniaque ce qui prouve qu'il est lié au colorant comme combinaison hydrogénosulfite. Si, par contre, on chauffe le colorant avec de la soude caustique, on constate dans le filtrat la présence d'acide sulfureux. On opère donc de la façon suivante: on chauffe une suspension de 1 g de colorant dans de la soude caustique à 10% et on filtre. On ajoute au filtrat de l'eau oxygénée et on acidule par l'acide acétique, on filtre d'un peu de colorant qui s'était dissous et on précipite en solution chlorhydrique par le chlorure de barium. La quantité de sulfate obtenue, 0,6370 g, correspond à peu près à la présence de 2 mol. de sulfate²⁾ par mol. de colorant (calculé 0,5776 g). Le chiffre trop élevé provient du fait qu'il est difficile d'empêcher, dans le traitement à l'alcali bouillant, une certaine décomposition du colorant lui-même.

Liaison disulfidique. On réduit 1 g de colorant en le chauffant dans une solution de 2 g de soude caustique et de 5 g de glucose dans 100 cm³ d'eau dans un courant d'azote. On ajoute une solution de 5 g d'acide monochloracétique préalablement neutralisé. Après trois h. d'ébullition on laisse refroidir, on fait passer un courant d'air, filtre d'un peu de colorant inchangé et acidule la solution par de l'acide chlorhydrique. On lave le précipité et on le purifie en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcali et en le reprécipitant de cette solution. On le sèche finalement à 110°.

$C_{36}H_{26}O_{16}N_4S_5$ (III)	Calculé C	46,43	H 2,82	N 6,02	S 17,22%
	Trouvé „	45,38	„ 2,84	„ 6,01	„ 18,55%

Si l'on réduit le colorant lui-même par le glucose et l'alcali et qu'on le réoxyde par barbotage d'air, sans addition d'eau oxygénée, on obtient un corps correspondant à la formule II

$C_{24}H_{14}O_6N_4S_5$	Calculé C	46,99	H 2,30	N 9,12	S 26,08%
	Trouvé „	46,42	„ 2,46	„ 9,73	„ 25,94%

Détermination des groupes aminés libres. On réduit 4 g de colorant dans une solution chaude de 10 g de glucose et de 5 g de soude caustique dans 50 g d'eau, on oxyde par barbotage d'air, on acidule par de l'acide sulfurique, on ajoute à froid 10 g de nitrite de sodium et on chauffe à l'ébullition. On essore et on lave avec de l'eau puis on sèche. Le produit, qui n'a plus de pouvoir tinctorie, correspond à la formule V.

$C_{24}H_{10}O_7N_7S_5 \cdot H_2O$	Calculé C	42,85	H 1,80	N 12,50	S 23,83%
	Trouvé „	42,48	„ 1,86	„ 12,86	„ 23,26%

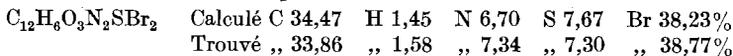
Oxydation du colorant. Nous avons utilisé la méthode proposée par Keller³⁾. On suspend 2 g de colorant dans 100 cm³ d'une solution de bromate de potassium à 15%. On

¹⁾ Les analyses très délicates ont été effectuées à notre entière satisfaction par le Laboratoire E. Peisker-Ritter à Brugg.

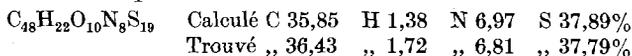
²⁾ Dont l'un provient du sulfite.

³⁾ Diss. E.T.H. 1933.

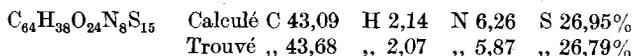
ajoute en refroidissant une solution de 10 cm³ d'acide bromhydrique à 25%. On chauffe lentement à l'ébullition et on maintient 1 h. à cette température. On essore le produit et on le lave à l'eau et à l'alcool. On dissout le produit réactionnel dans de la pyridine chaude dans laquelle le colorant est insoluble. On précipite le produit de sa solution violette par adjonction d'éther, on cristallise le produit bleu dans l'alcool et on le sèche.



2. *Immedialschwarz*. La cuite obtenue d'après le DRP 103646, finement pulvérisée, est triturée avec une solution de chlorure de sodium à 20%. On essore et on lave avec cette solution jusqu'à ce que la liqueur de lavage soit peu colorée. On triture à nouveau la masse avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique, on essore et on lave. On digère le colorant avec du sulfure de carbone, on lave à l'éther et à l'eau et on sèche à 130°. L'analyse du produit correspond à la formule VI, mais il est entendu que la position des différents atomes et groupes d'atomes n'est pas assurée.

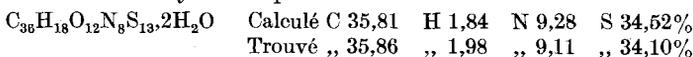


Si l'on dissout 1 g de colorant dans une solution de 5 g de glucose dans 100 g de soude caustique à 2% et que l'on traite par 5 g d'acide chloracétique neutralisé on obtient une solution que l'on traite de la façon suivante. On fait passer un courant d'air pour précipiter le colorant qui n'aurait pas réagi, on filtre et on acidifie. Le produit réactionnel qui s'est précipité est essoré et purifié par dissolution répétée dans les alcalis et reprécipitation par de l'acide.

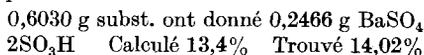


Si l'on compare ces résultats au résultat précédent et à la formule VI on constate: 1. qu'il y a eu dans le colorant quatre additions hydrogénosulfuriques puisque le soufre a passé de S₁₉ à S₁₅; 2. que huit restes d'acide acétique ont été additionnés, c'est à dire que si l'on admet que chaque groupement aminé a fixé deux restes acétiques, il reste pour les huit liaisons —S—S— qui se scinderaient par réduction quatre restes acétiques. Cela veut dire que quatre liaisons n'auraient pas été scindées par réduction. *Alleman* (loc. cit.) a constaté le même fait pour l'Indocarbon; 3. que deux systèmes —S— ont été transformés en —SO—.

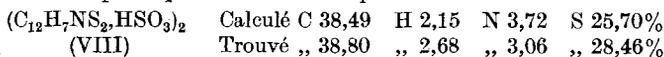
3. *Kryogenschwarz*. La fusion au polysulfure de la dinitro-4,6-di-(p-hydroxyphényl)-m-phénylènediamine se fait d'après le DRP 112298. On extrait la cuite pulvérisée avec de l'alcool bouillant au Soxhlet. Le produit semble stable à l'air. On le reprend à plusieurs reprises, soit avec de l'acide acétique dilué, soit avec de l'ammoniaque diluée et on sèche à 120°. Les résultats d'analyse correspondent à la formule VII.



Détermination du sulfite. On chauffe le colorant avec de la soude caustique à 10%, on filtre après refroidissement et l'on ajoute au filtrat un mélange (1:1) d'acide acétique dilué et d'eau oxygénée à 3%. On précipite l'ion sulfate formé par le chlorure de barium en solution chlorhydrique.



Oxydation du colorant. Si l'on triture le colorant extrait à l'alcool par un mélange d'eau et d'eau oxygénée, la température monte jusqu'à 50°. On isole le colorant en le traitant à divers reprises par de l'acide acétique dilué et on sèche à 120°.



Si ces résultats ne sont qu'approximatifs, l'analyse du dérivé suivant est plus satisfaisante.

On dissout à chaud 1 g de produit par traitement avec une solution de 5 g de glucose dans 100 g de soude caustique à 2%, puis on ajoute une solution neutralisée de 5 g d'acide chloracétique. Après 1 h., on acidule, on essore et on purifie le produit par dissolution dans l'alcali et réprécipitation par un acide.

$C_{14}H_{11}O_5NS_2$	Calculé C 49,84	H 3,28	N 4,15	S 19,01%
(IX)	Trouvé „ 49,84	„ 3,29	„ 3,79	„ 19,51%

RÉSUMÉ.

Il est discuté la différence de constitution des colorants au soufre noirs et bleus que l'on obtient à partir d'indophénols ou de produits similaires.

On déduit que les colorants noirs ont plutôt une structure angulaire, qu'ils contiennent davantage de groupements aminés et en majorité des liaisons –S– et –S–S–. Par contre les colorants bleus auraient une structure linéaire, moins de groupes aminés (un par noyau de thiazine) et des liaisons –SO– et –SO–SO–.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

255. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung¹⁾.

XII. Anreicherung der leichten Argonisotope durch Rektifikation

von Klaus Clusius und Horst Meyer.

(13. X. 53.)

Kürzlich haben wir über die Reindarstellung des leichten Argonisotops ³⁶A und die Anreicherung des Isotops ³⁸A im Trennrohr berichtet²⁾. Da die natürliche Häufigkeit

0,337% ³⁶A, 0,063% ³⁸A und 99,600% ⁴⁰A

der leichten Isotope gering ist, prüften wir eingehend die Möglichkeit, vorangereicherte Mischungen zur Trennung zu erhalten.

Zunächst wurde das bei der technischen Ammoniaksynthese in Visp anfallende Kreislaufgas näher untersucht und in ihm eine Anreicherung von ³⁶A bis auf 0,37% tatsächlich festgestellt³⁾. Leider ist das Argon zu verdünnt und die Aufarbeitung zu umständlich, als dass dieses Ausgangsmaterial zur Zeit ernstlich in Frage käme. Wegen der grossen erzielbaren Durchsätze studierten wir darauf die Rektifikation im laboratoriumsmässigen Maßstab, um Erfahrungen hinsichtlich der praktischen Eignung des Prozesses zu sammeln.

¹⁾ Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XI. Eine Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff technischer Reinheit. Z. Naturforschung **8 a**, 479 (1953); s. a. Chim. **7**, 80 (1953).

²⁾ K. Clusius & E. Schumacher, Helv. **36**, 969 (1953).

³⁾ K. Clusius, H. Meyer, H. H. Bühler & E. Schumacher, Helv. **36**, 350 (1953).