

Action de l'iode : sur quelques matières colorantes basiques

Autor(en): **Pelet, L. / Gilliéron, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **43 (1907)**

Heft 159

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-268118>

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.

ACTION DE L'IODE

sur quelques matières colorantes basiques

PAR

MM. L. PELET et E. GILLIÉRON

Dans une note précédente l'un de nous signalait la possibilité de doser volumétriquement les matières colorantes basiques par la solution d'iode dans l'iodure de potassium. Cette méthode de titration donnait des résultats convenables pour la fuchsine, la safranine, le bleu de méthylène et la chrysoïdine.

L'action de l'iode dissous dans l'iodure de potassium sur les matières colorantes basiques donnait naissance à des précipités lourds, foncés, fixant deux atomes d'iode.

Nous nous sommes proposés d'étudier la constitution de ces dérivés iodés et d'une façon plus générale l'action de l'iode sur les matières colorantes basiques.

L'introduction de l'iode dans les composés aromatiques donne naissance à des composés divers quelquefois assez complexes. L'iode possède en effet la propriété de former des produits d'addition, ainsi que des produits de substitution assez variés (voir à ce sujet Vaubel, *Best der org. Verb.* II 219). Comme produit d'addition, nous citerons ceux fournis avec les huiles et les graisses. La détermination de la quantité d'iode absorbée par elles (indice d'iode) a pris depuis quelques années une très grande importance dans l'analyse des matières grasses.

Les travaux de Prescott et Gordin nous ont renseignés sur les dérivés iodés des alcaloïdes¹ et ceux de Kippen-

¹ Chem. Central bl. 1898 II, 113, 512, 861, 1899 I 1000.

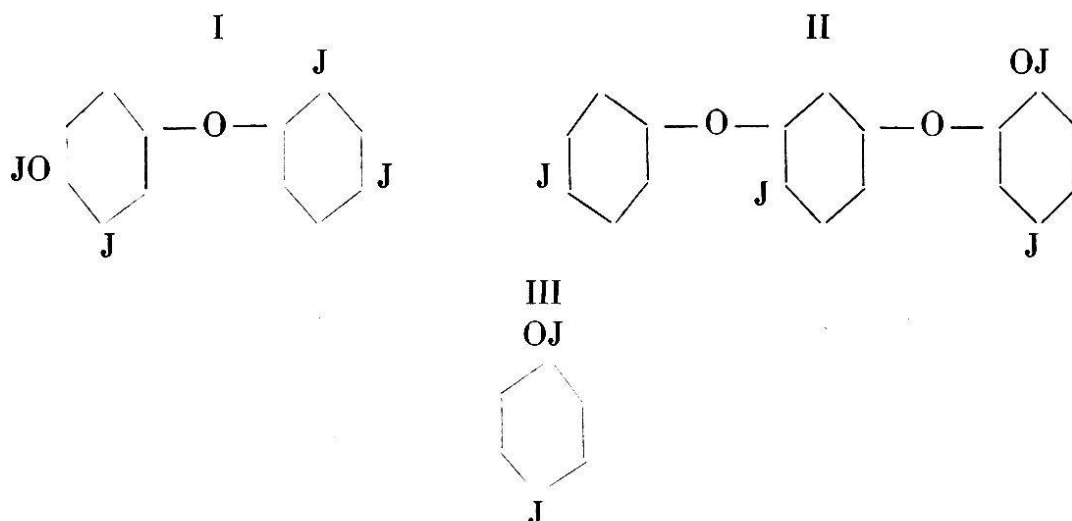
berger sur les composés analogues de l'antipyrine¹. D'après Kippenberger, l'antipyrine forme un dérivé $C^{11} H^{12} N^2 O$. HI. I² et l'on connaît ainsi le triiodure, le pentaïodure, l'enneaiodure d'atropine $C^{17} H^{23} NO^3$ HI. I⁸, ainsi que l'heptaïodure de strychnine $C^{21} H^{22} N^2 O^2$ HI. I⁶, l'heptaïodure de brucine $C^{23} H^{26} N^2 O^4$ HI. I⁶, l'heptaïodure d'aconitine $C^{33} H^{34} NO^{12}$ HI. I⁶, le tétraïodure de morphine $C^{17} H^{19} NO^3$ HI. I³, le pentaïodure de caféine $C^8 H^{10} N^4 O^2$ HI. I⁴.

Dans son ouvrage, Vaubel dit qu'il a observé la formation de dérivés iodés des colorants du triphénylméthane qui peuvent, partiellement du moins, cristalliser très bien. Vaubel ajoute que la liaison de l'iode dans les molécules ne doit pas être considérée comme très solide, l'iode se laisse séparer assez facilement comme dans les dérivés des alcaloïdes. Le travail de Vaubel que nous citons date de 1903 (*Zeitschrift für Farben und Textil-chemie*, II. Jahrgang, Heft 14); par contre Vaubel, étudiant l'action du brome naissant sur des matières colorantes, signale la formation de dérivés de substitution, le vert malachite fixe 2 at. Br; la leucaniline 5; la parafuchsine 5; la fuchsine 4; le violet cristallisé 3; la phénolphtaléine 4; la fluorescéine 4; parmi les colorants de la quinone-imide, la phénosafranine fixe 4 atomes de brome, l'indazine et la rosinduline chacune 1, le bleu de méthylène 1.

Les produits bromés de substitution dans les matières colorantes, nous amènent à résumer l'action substituante de l'iode sur le phénol; cette action n'est rien moins que simple.

Lautemann¹, Kekulé², Kæmmerer et Baenziger³ étudiant l'action de l'iode sur le phénol ont obtenu un produit rouge auquel ils attribuent la formule I.

¹ *Zeits. anal. Chem.* 1896, 35, 659.



En solution de bicarbonate d'après Vaubel, il se formerait un corps de la formule II, Messinger et Vortmann en solution sodique admettent la présence du composé formule III; ce dernier produit réagissant avec le di-iodo-phénol formerait des complexes semblables à ceux des formules I et II.

Nous indiquons ci-dessous, d'après les mêmes auteurs, la quantité d'iode fixe en % et le nombre d'atomes d'iode pour une molécule de phénol.

	En solution de soude.	En solution de bicarbonate.	En solution alcaline.
Phénol	73.7-73.5 % I	64.6-64-7 % I	78.9-79.7 % I
	2 atomes (K et B, V)	1 ¹ / ₃ atome (V)	3 atomes (M et V)
m-Crésol	—	74.9 % I	75.6 % I
		2-3 atomes (V)	2-3 atomes (M et V)

Les études sur l'action de l'iode sont si nombreuses, qu'il nous serait difficile d'en donner même un court résumé.

Citons cependant le travail de Rouvier sur l'eau amidonnée qui fixe des proportions croissantes d'iode, jusqu'à formation du composé $(C^6 H^{10} O^5) 16I^5$.

Action de la solution d'iode sur quelques matières colorantes.

La solution d'iode précipite entre autres les matières co-

lorantes suivantes : les fuchsines, les safranines, le bleu de méthylène, l'auramine, la chrysoïdine, le violet cristallisé, le vert malachite, la vésuvine, le bleu de nil, le rouge de Magdala, la muscarine, la phosphine. Ces substances nous ont servi à préparer le dérivé iodé correspondant. Dans ce but nous avons dissous la quantité de matière colorante dans l'eau et nous ajoutons au moyen d'une burette la solution d'iode. Cette addition était continuée jusqu'au moment où la réaction de l'iode sur papier amidonné était très nette. Le produit obtenu était soigneusement lavé par décantation, puis filtré et lavé à l'eau, enfin desséché à l'étuve à 50°.

Etude des produits formés.

Phénosafranine $C^{13} H^{15} N^4 Cl$ (marque B extra BASF) forme un précipité rouge-brun volumineux, faiblement soluble dans l'eau pure à froid; desséchée la substance est une poudre rouge-brun terne.

Ce produit chauffé dans un tube de verre au bain d'air, émet des vapeurs d'iode seulement à 185°.

Tolusafranine $C^{20} H^{19} N^4 Cl$, précipité noir, lourd, très peu soluble; desséché le précipité est vert terne, pulvérulent; chauffé au bain d'air, il commence à perdre I à 125°.

Bleu de méthylène $C^{16} H^{18} N^3 S Cl$ (marque BASF), précipité noir pulvérulent, très peu soluble à froid, plus soluble à chaud. Au bain d'air, il émet des vapeurs de I à 120°.

Auramine O $C^{17} H^{22} N^3 Cl$ (marque SICB) précipité noir pulvérulent; émet des vapeurs d'iode à 100°.

Auramine G $C^{17} H^{22} N^3 Cl$ (marque SICB), mêmes caractères que le précédent.

Fuchsine nouvelle $C^{22} H^{24} N^3 Cl$ (tritoyl - carbimide) (marque Hoechst), précipité rouge-brun; desséché, présente

des reflets verdâtres; peu soluble dans l'eau froide; la fuchsine N perd I à 100°.

Chrysoïdine C¹² H¹² N⁴ Cl (marque J crist DH), le produit desséché forme une masse brune terne pulvérulente, émettant des vapeurs de I déjà à 95°.

Violet cristallisé C²⁵ H³⁰ N³ Cl (marque SICB), précipité semblable à celui de la fuchsine; émet les vapeurs de I à 100°.

Phosphine C¹⁹ H²³ N³ Cl (marque G brevetée SICB), masse brune terne pulvérulente; émet vapeurs de I à 150°.

Muscarine C¹⁸ H¹⁵ N² O² Cl (marque pure DH), masse foncée brun-noir, émet les vapeurs de I à 115°.

Ces dérivés iodés sont solubles dans l'acétone, l'alcool éthylique, le chloroforme, le nitrobenzène et l'aniline; la couleur s'écarte très peu de celle de la matière colorante génératrice. Le bleu de méthylène iodé, par exemple, présente une nuance plus vert-bleu que le produit ordinaire.

Ces dérivés sont peu solubles dans l'éther, ainsi que dans l'eau froide. L'eau chaude les dissout tous assez facilement. Ces renseignements, tous qualitatifs, sont très relatifs: l'ordre de solubilité de tous ces produits est beaucoup plus faible que celui des matières colorantes.

Le benzène, le toluène et le xylène ne dissolvent pas ces dérivés iodés, de même le sulfure de carbone, qui parfois est faiblement coloré mais de la teinte de la matière colorante et non en *violet*, ce qui indiquerait la présence de l'iode libre.

Les acides minéraux concentrés dissolvent facilement ces dérivés; la solution est verte pour ceux de safranine et de bleu de méthylène, jaune pour ceux de fuchsine, de violet cristallisé, d'auramine, de chrysoïdine et de phosphine.

Par dilution, la teinte change et la solution prend à peu près la teinte de la matière colorante génératrice pour les dérivés des safranines, du bleu de méthylène, de la muscarine, de la phosphine, de l'auramine et de la chrysoïdine.

Pour ceux de la fuchsine et du violet cristallisé, la teinte ne fait que s'affaiblir sans virer. Une solution de soude caustique laisse insoluble les dérivés de tolosafranine, fuchsine N, violet cristallisé, auramine et phosphine. Ceux du bleu de méthylène, de la phénosafranine, de la chrysoïdine sont un peu solubles avec la teinte de la matière colorante. Il en est de même pour tous dans l'ammoniaque, excepté pour ceux de l'auramine et de la phosphine qui sont insolubles.

Dosage de l'iode par la méthode Carius.

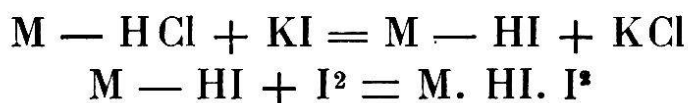
Dérivé iode de	Iode trouvé o/o	Pour n atomes d'iode dans la molécule	Iode calculé o/o
Phénosafranine.	{ 57,2	3 atomes	57,0
	{ 57,6	2 »	47,0
Tolosafranine	{ 53,3	3 »	54,7
	{ 54,8		
Bleu de méthylène.	{ 57,6	3 »	57,3
	{ 57,7	4 »	64,2
Fuchsine N	{ 53,4	3 »	53,5
	{ 54,6		
Violet cristallisé	{ 57,0	4 »	57,7
	{ 57,2	5 »	63,0
Auramine O	{ 66,7	4 »	65,5
	{ 64,3		
Auramine G	{ 54,9	3 »	58,6
	{ 54,9		
Chrysoïdine	{ 64,1	3 »	64,2
	{ 63,1		
Muscarine.	{ 56,1	3 »	56,7
	{ 55,4	4 »	63,6
Phosphine	{ 57,5	3 »	56,5
	{ 56,5		

Ces dosages démontrent que, dans la plupart des cas, la solution d'iode dans l'iodure de potassium introduit 3 atomes d'iode dans la molécule, exception faite pour l'auramine O et le violet cristallisé. Par les dosages volumé-

triques, nous avons prouvé que la fuchsine, la safranine, le bleu de méthylène fixaient deux atomes d'iode.

Pour expliquer la constitution de ces produits, nous sommes obligés d'admettre que deux atomes ont été fournis par l'iode libre, le troisième le serait par l'iodure de potassium lui-même.

En représentant par M le radical des matières colorantes basiques, nous pouvons exprimer les réactions de formation de nos dérivés iodés par les équations suivantes :



La plupart de nos dérivés iodés seraient donc des di-iodo-iodhydrates correspondants aux formules suivantes :

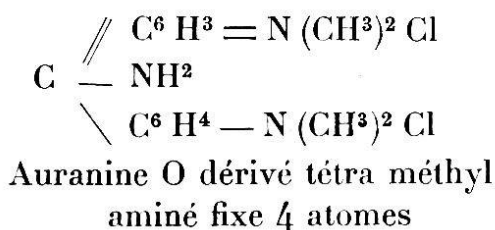
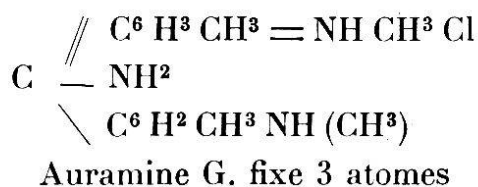
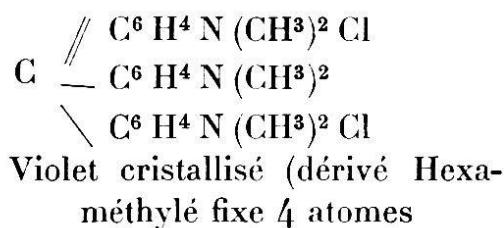
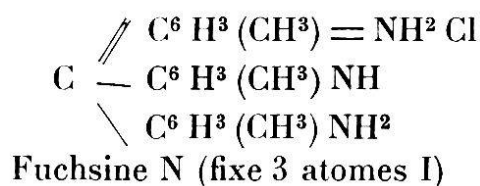
$C^{18} H^{15} N^4 I. I^2$	di-iodo-iodhydrate de phénosafranine
$C^{20} H^{19} N^4 I. I^2$	» de tolosafranine
$C^{16} H^{18} N^3 S I. I^2$	» de bleu de méthylène
$C^{17} H^{22} N^3 I. I^2$	» d'auramine G
$C^{22} H^{24} N^3 I. I^2$	» de fuchsine
$C^{12} H^{12} N^4 J. I^2$	» de chrysoïdine
$C^{19} H^{23} N^3 I. I^2$	» de phosphine
$C^{18} H^{15} N^2 O^2 I. I^2$	» de muscarine

Dans le violet cristallisé et l'auramine O, nous trouvons 4 atomes d'iode ; nous sommes donc forcés de considérer ces dérivés comme des tri-iodo-iodhydrates d'auramine O. $C^{17} H^{22} N^3 I. I^3$ et de violet cristallisé $C^{25} H^{30} N^3 I. I^3$.

L'existence de ce tri-iodo-iodhydrate d'auramine O nous explique pourquoi le dosage volumétrique des solutions d'auramine par KI^3 ne nous donnait que des résultats inexacts.

Il est curieux de constater que le violet cristallisé et l'auramine O, qui fixent chacun 4 atomes d'iode sont tous deux des dérivés aminés dans lesquels les atomes d'hydrogène des radicaux NH^2 sont complètement remplacés par des radicaux méthyles, la fuchsine et l'auramine O, dont

le radical aminé n'est pas ou pas complètement substitué, n'en fixant que 3.



En résumé, la réaction de KI^3 sur les matières colorantes basiques conduit à la formation de di-iodo-iodhydrates, quelquefois de tri-iodo-iodhydrates de la matière colorante considérée, ces dérivés peuvent être considérés comme définis.

Action de KI^3 en grand excès sur les matières colorantes basiques.

Nous avons repris quelques-unes des matières colorantes basiques et les avons soumises à l'action prolongée d'un grand excès de solution d'iode dissous dans l'iodure de potassium. Les colorants utilisés dans ce but étaient : la tolosafranine, la chrysoïdine et le bleu de méthylène. On obtenait ainsi des dérivés « suriodés » formant des précipités lourds et foncés différant toutefois des dérivés bi-iodés par leur propriété de dégager l'iode au bain d'air à des températures légèrement plus basses variant de 60° à 70° . Leur solubilité et la coloration des solutions diffèrent assez nettement des produits précédemment étudiés, mais comme auparavant nous ne constatons pas de colorations dues à l'iode libre. Dans le sulfure de carbone, la disso-

lution affecte la couleur de la matière colorante génératrice et non des teintes violacées.

L'iode dosé gravimétriquement nous a donné les résultats suivants :

Dérivé de	o/o iode trouvé	o/o iode calculé pour	Formule correspond.
Tolusafranine	{ 61,0 } { 62,1 }	61,8 4 atomes	C ²⁰ H ¹⁹ N ⁴ I ⁴
Chrysoïdine	{ 68,0 } { 68,9 }	70,6 4 »	C ¹² H ¹² N ⁴ I ⁴
Bleu de méthylène	{ 70,7 } { 9 69, }	69,1 4 »	C ¹⁶ H ¹⁸ N ² S I ⁵

Ces produits contiendraient donc une proportion d'iode plus considérable que les premiers dérivés étudiés.

Il nous a paru intéressant de soumettre quelques-uns des dérivés étudiés à l'action prolongée de dissolvants ou de réactifs à faible action. Nous nous bornons à consigner les résultats obtenus, sans que nous voulions chercher à expliquer ces réactions.

1. Le dérivé iodé de la fuchsine N à 53,4 % I préparé avec KI³ a été extrait 60 fois par C⁶ H⁶ dans un appareil de Soxhlet. La solution était continuellement de la même teinte rouge ; toutefois lorsque nous avons dosé l'iode dans le résidu de l'extraction, il n'y en avait que 48,8 % I au lieu de 53,4.

2. Le dérivé de la tolosafranine préparé avec KI³ digéré cinq jours avec une solution concentrée de 4 fois son poids de NaHCO³. La solution était colorée en rose, le résidu soigneusement lavé à l'eau et séché ne contenait que 2 atomes d'iode.

3. Le dérivé « suriodé » du bleu de méthylène préparé avec KI³ en excès et contenant 5 atomes d'iode, extrait 60 fois par le chloroforme à l'appareil Soxhlet a fourni une

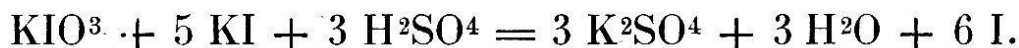
solution bleue et le résidu de l'extraction contenait 4 atomes d'iode.

Le même dérivé, au contraire, traité par la solution saturée de bicarbonate de soude n'était pas modifié.

Il nous paraît prématuré d'émettre une hypothèse cherchant à interpréter ces faits ; il faudrait pour cela être fixé sur la façon dont l'iode est lié dans la molécule ainsi que sur la nature chimique exacte de ces dérivés.

Toutefois nous nous sommes demandé si l'action de l'iode naissant formé par la réaction d'un acide sur un mélange de KI et KIO^3 donnerait aussi des dérivés iodés et quelle serait leur nature.

L'agent iodurant était une solution de 11 gr. KIO^3 et 40 grammes KI dissous dans un litre d'eau distillée. En présence d'une solution de matière colorante fortement acidulée par H^2SO^4 (15 cm³ H^2SO^4 cc. pour 6 gr. de matière colorante, l'iode était mis en liberté d'après l'équation



Un lourd précipité se formait immédiatement et l'on ajoutait de la solution jusqu'au moment où l'on percevait la réaction de l'iode sur le papier amidonné. Le liquide filtré était nettement acide et réagissait encore avec la solution iodurante.

Nous avons ainsi obtenu des précipités lourds et foncés, sentant fortement l'iode à l'état humide, mais n'en donnant toutefois pas les réactions et présentant des réactions avec les acides, les bases et les dissolvants qui rappelaient, bien que les différences fussent nettes, les matières colorantes originelles.

Ces dérivés, chauffés au bain-marie, dégagent les premières vapeurs d'iode à des températures comprises entre 53° et 69°.

Le dosage de l'iode par la méthode Carius a fourni les résultats suivants :

Dérivé de	o/o iode trouvé	o/o iode calculé	Formule probable du dérivé obtenu
Fuchsine N	$\left. \begin{array}{l} 71,0 \\ 77,2 \\ 71,1 \\ 73,0 \end{array} \right\}$	72,9 pour 7 atomes	$C^{22} H^{24} N^3 I^7$
Chrysoïdine	$\left. \begin{array}{l} 64,8 \\ 65,0 \end{array} \right\}$	64,2 » 3 »	$C^{12} H^{12} N^4 I^3$
Bleu de méthylène	$\left. \begin{array}{l} 71,6 \\ 72,0 \\ 72,6 \end{array} \right\}$	72,8 » 6 »	$C^{16} H^{18} N^3 S I^6$
Muscarine	$\left. \begin{array}{l} 56,0 \\ 55,7 \end{array} \right\}$	56,7 » 3 »	$C^{18} H^{15} N^2 O^2 I^3$
Auramine O	$\left. \begin{array}{l} 70,6 \\ 72,2 \\ 72,1 \end{array} \right\}$	70,3 » 5 »	$C^{17} H^{22} N^3 I^5$

Bien que nous n'eussions pas dans la réaction même de preuves ni d'indices que nous avons à faire à une substitution plutôt qu'à une addition d'iode, nous avons cependant admis que les produits considérés étaient des produits d'addition, puisqu'ils présentaient des colorations rappelant celles des matières colorantes primitives.

En soumettant quelques dérivés à l'action de réactifs faibles ou de solvants, nous avons réussi à obtenir des produits contenant une quantité d'iode moindre.

1. Le dérivé du bleu de méthylène contenant 6 atomes d'iode a été extrait 60 fois environ par le chloroforme à l'extracteur de Soxhlet. La solution est bleue, le résidu de l'extraction ne contient que 5 atomes d'iode. Le $CHCl^3$ aurait donc éliminé 1 atome d'iode.

2. Le même dérivé de bleu de méthylène contenant 6 atomes d'iode a été extrait 20 fois par le sulfure de carbone. La solution est bleue. Le résidu d'extraction contient une quantité d'iode qui ne correspond plus qu'à 4 atomes. Dans ce cas, il y aurait donc eu élimination de deux atomes.

3. Le dérivé de la fuchsine N contenant 7 atomes d'iode a été digéré deux fois avec une solution concentrée de 4

fois son poids de Na^2CO^3 . La solution est rose. Le résidu d'extraction contient 66,5 % d'iode. La quantité d'iode nécessaire pour 6 atomes est 69,3 % et pour 5 atomes 65,8 %.

4. Le dérivé iodé de la muscarine préparé avec $\text{KI} + \text{KIO}^3$ contenait 3 atomes d'iode, c'est-à-dire la même quantité d'I que le dérivé obtenu avec KI^3 . Toutefois ces produits différaient par leurs propriétés physiques et il n'était pas possible de les considérer comme semblables.

Nous avons traité le dérivé obtenu de $\text{KI} + \text{KIO}^3$ avec une solution diluée d'hyposulfite $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$. La solution est violette.

Le résidu ne contient plus que 15,7 % d'iode au lieu de 57,6 %. Or le pour cent théorique d'iode correspondant à 1 atome d'iode est 30,3 % et le pour cent réel trouvé n'est approximativement que la moitié.

Nous étions amené à considérer ce produit résiduel du traitement du dérivé de la muscarine par l'hyposulfite comme formé de deux molécules et d'un atome d'iode.

Cette constitution s'explique d'ailleurs facilement, si l'on tient compte que la muscarine appartient au groupe des oxazines et contient un groupe OH. Nous pourrions admettre que dans cette action les choses se passent comme dans l'ioduration du phénol, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Deux molécules de muscarine seraient unies entre elles par un atome d'oxygène provenant des hydroxyles. Si cette hypothèse est exacte, nous sommes amené à concevoir cette constitution comme existant probablement dans le dérivé de la muscarine formé par $\text{KI} + \text{KIO}^3$. Ainsi s'expliqueraient tout naturellement les différences des propriétés des dérivés formés par KI^3 .

Ces dérivés iodés présentent ainsi une constitution des plus intéressantes; il serait utile de compléter cette étude par de nouvelles recherches tant chimiques que chimico-physiques, afin d'être exactement fixé sur la nature et les propriétés de ces dérivés.

(Laboratoire de chimie industrielle de l'Université.)