



D.R.

4. LES PLANTES DONT SONT ISSUS LES COLORANTS ne laissent pas toujours présager les couleurs des teintures. La garance est un colorant rouge extrait de la racine de *Rubia tinctorum* (à gauche). L'indigo est une teinture bleu foncé, résistant au soleil et au lavage,



extraite des feuilles et des tiges de l'*Indigofera tinctorum* (à droite). Disparue au début du XX^e siècle, la culture des plantes tinctoriales redémarre, mais de manière artisanale, comme l'atteste ce champ de pastel en Provence.

d'obtenir des résultats, une recherche fondée sur une théorie solide devenait nécessaire. Une telle théorie, la chimie organique structurale, apparaît dans les années 1860, grâce aux efforts conjugués de nombreux savants, dont Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850), Justus von Liebig (1803-1873), Archibald Scott Couper (1831-1892), et surtout Friedrich August Kekulé (1829-1896), qui publie en 1858 son article sur la tétravalence du carbone. Grâce à la théorie structurale, les chimistes déterminent la structure d'une molécule, prévoient sa réactivité et en conçoivent des synthèses rationnelles. Adoptée en Allemagne et en Angleterre, cette discipline est officiellement récusée en France, où de nombreux chimistes, Marcellin Berthelot (1827-1907) en tête, refusent même de croire aux atomes. Berthelot étant influent – il fut ministre de l'Instruction publique –, la théorie atomique ne sera enseignée en France que dans les dernières années du XIX^e siècle.

C'est pourtant grâce à ces nouveaux outils conceptuels que l'industrie chimique allemande crée de nombreux colorants à des prix très abordables et éclipse complètement sa rivale française. Les progrès allemands en chimie organique sont tels que, bientôt, deux colorants naturels complexes, l'alizarine et l'indigo sont synthétisés. Fruit d'une collaboration exemplaire entre universitaires et industriels, ces synthèses vont faire de l'Allemagne le centre incontesté de l'industrie des colorants, puis de toute l'industrie chimique organique jusqu'à

la Première Guerre mondiale. La production allemande de colorants représente, en valeur marchande, 50 pour cent de la production mondiale en 1881, 70 pour cent en 1896 et 80 pour cent en 1900.

De la garance du Vaucluse à l'alizarine rhénane

La garance est une plante dont les racines fournissent un colorant rouge apprécié, utilisé depuis 1835 pour teindre les pantalons des fantassins et des cavaliers de l'armée française (voir la figure 1). Le principe colorant essentiel en est l'alizarine, isolée dès 1826.

Karl Graebe (1841-1927) et Karl Liebermann (1842-1914) sont en 1868 assistants d'Adolf von Baeyer (1835-1917), à Berlin. Baeyer avait montré que des molécules organiques complexes pouvaient être découpées en fragments (les chimistes parlent de dégradation) par chauffage en présence de zinc en poudre. Il suggère à Graebe, d'abord réticent – mais qui dut obéir aux ordres du «patron» –, d'appliquer cette réaction à l'alizarine. La détermination, plus simple, des structures des composés de dégradation permettra, en reconstituant le puzzle, d'en déduire celle de l'alizarine. La structure de l'alizarine connue, sa synthèse rationnelle deviendrait possible.

August Wilhem HOFMANN (1818-1892)

Le précurseur de la chimie des colorants de la seconde moitié du XIX^e siècle commence des études de droit et de langues à Giessen, sa ville natale, mais s'oriente vite vers la chimie en suivant les cours de Liebig qui, depuis 1824, était professeur à l'Université de Giessen. Il étudie les propriétés du goudron de houille et, tout particulièrement celles de l'aniline, sujet sur lequel il obtient son doctorat, en 1841. À l'instigation du Prince Albert, époux de la reine Victoria, il est nommé directeur du Collège royal de chimie à Londres, en 1845.

Le premier colorant synthétique est préparé par Perkin, mais Hofmann reste considéré comme l'initiateur de ce domaine. Il découvre une nouvelle classe de colorants dérivés de l'aniline, les «violettes Hofmann», qui eurent leur importance. En 1865, il retourne en Allemagne pour occuper la chaire de chimie de l'Université de Berlin. Il a influencé de manière décisive la chimie anglaise et la chimie allemande.



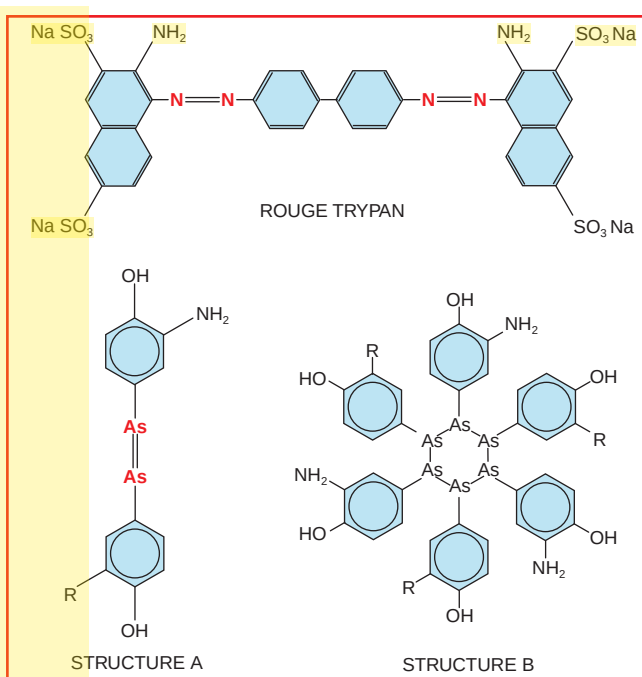
Hofmann (au centre) fut, avec Graeber et Liebermann, le premier à synthétiser l'alizarine, le principe actif de la garance.

Graebe et Libermann montrent que le squelette de l'alizarine est celui de l'anthracène, un hydrocarbure obtenu dans la distillation de la houille. Ils réussissent bientôt la transformation de l'anthracène en alizarine, en collaboration avec Heinrich Caro (1834-1910), spécialiste allemand des colorants synthétiques, qui vient de rentrer d'Angleterre pour prendre la direction scientifique d'une jeune entreprise rhénane promise à un bel avenir, la *Badische Anilin & Soda Fabrik* (BASF). C'est en exploitant les brevets de l'alizarine et des colorants dérivés que la BASF va asseoir sa prospérité. Perkin, qui a également réalisé la synthèse de l'alizarine à partir de l'anthracène, en dépose la demande de brevet le 26 juin 1869, un jour après Caro, Graebe et Libermann ! Perkin et ses collègues allemands se mettent rapidement d'accord pour collaborer et échanger les licences de fabrication.

Le prix de l'alizarine baissera à mesure des perfectionnements de sa synthèse. En France, les autorités soutiendront un temps les producteurs de garance, en continuant à utiliser le colorant naturel pour la teinture des pantalons militaires ; mais cela ne suffira pas à éviter la catastrophe. Le quintal de garance naturelle vendu 200 francs en 1865, ne vaut plus que 25 francs dix ans plus tard. En 1872, les planteurs français produisent encore 23 000 tonnes de poudre de garance, soit plus de la moitié de la production mondiale. En 1878, ils en produisent à peine 500 tonnes, alors que la production d'alizarine synthétique équivaut déjà à 30 000 tonnes de garance. Sur leur lancée, les chimistes allemands s'emparèrent du marché de l'indigo.

Et Baeyer (re)créa l'indigo...

L'indigo, l'un des plus anciens colorants connus, reste aujourd'hui très employé, la mode des jeans, dans les années 1960, lui ayant donné une nouvelle jeunesse. Son importation en



5. LE COLORANT ROUGE TRYPAN (en haut) était utilisé pour traiter le maladie du sommeil. Son efficacité était attribuée à la double liaison d'azote (-N=N-). Cherchant d'autres composés avec des doubles liaisons, Paul Ehrlich trouva, en 1909, l'arsphénamine, efficace notamment contre la syphilis. Incapable de déterminer sa structure, il supposa qu'il avait la structure A. En fait, on montra bien plus tard, en 1961, que ce composé avait une structure très différente (B), sans double liaison entre les atomes d'arsenic.

Europe, à partir du XVI^e siècle, va ruiner des régions entières qui se consacraient à la culture du pastel, dont on tirait différentes nuances de bleu. Toulouse et sa région sont particulièrement touchées. Le commerce de l'indigo, au siècle dernier, était contrôlé par l'Angleterre, qui avait établi aux Indes de nombreuses plantations et indigoteries. Ce ne sera bientôt qu'un souvenir, sous les coups de la BASF, qui, après la synthèse de l'alizarine, va réussir celle de l'indigo. Trois chimistes jouent un rôle clé dans cette découverte, deux universitaires, Baeyer et Karl Heumann (1850-1893) et un industriel, Caro, qui collabore avec Baeyer à partir de 1876.

Le problème est loin d'être facile. Commenant ses travaux en 1865, Baeyer, malgré tout son talent, ne réussira à établir la structure de l'indigo qu'en 1883. Il obtient cependant, dès 1868, une structure partielle, qui guide ses recherches en synthèse. Baeyer réalise ainsi en 1878, puis en 1882, la synthèse de l'indigo par deux voies différentes. Ces procédés restent toutefois onéreux, et ce sera une troisième synthèse (1890), due à Heumann,

qui sera exploitée à partir de 1897 (voir la figure 2).

Entre la prise du premier brevet en 1880 et la commercialisation, il s'est écoulé 17 ans, pendant lesquels la BASF a investi 18 millions de marks-or, une somme supérieure à la valeur du capital de l'entreprise. Cet investissement se révèle profitable : en 1897, l'Angleterre commercialisait 10 000 tonnes d'indigo naturel, et l'Allemagne 600 tonnes d'indigo de synthèse. En 1911, les chiffres sont de 870 tonnes de produit naturel et de 22 000 tonnes d'indigo artificiel. Le gouvernement britannique a beau privilégier l'indigo naturel pour les uniformes militaires, on voit se répéter pour les planteurs anglais ce qui s'est produit pour les producteurs de garance en France. Entre 1886 et 1914, 90 pour cent du commerce de l'indigo de l'Inde avec l'Europe s'est évanoui.

Aujourd'hui, la Société

BASF reste le principal fabricant d'indigo, avec, en 1997, 40 pour cent de la production mondiale, estimée à 17 000 tonnes, de quoi teindre 800 millions de paires de jeans.

Les coups de pousse du hasard...

Au XIX^e siècle, la chimie est encore balbutiante, et le hasard joue un rôle non négligeable dans les découvertes, par exemple lors de celle de la mauvéine ou de la synthèse de l'alizarine. Cette synthèse consiste à oxyder l'anthracène en anthraquinone par l'acide nitrique, puis à introduire les groupes OH manquants. Cette dernière opération doit s'effectuer de manière indirecte, en faisant d'abord réagir l'acide sulfurique sur l'anthraquinone. C'est cette réaction, pourtant classique aujourd'hui, qu'on n'arrivait pas à faire.

Graebe et Libermann ayant échoué, Caro reprend le problème et connaît les mêmes déboires. Lors d'un ultime essai, il doit s'absenter un moment. À son retour, Caro constate qu'il y avait eu surchauffe : une partie du mélange réactionnel est parti