

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	30 (1939)
Heft:	1-2
Artikel:	Identification des bases organiques entrant dans la composition des teintures pour cheveux
Autor:	Deshusses, Jean
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-982505

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 25.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Identification des bases organiques entrant dans la composition des teintures pour cheveux

par Dr. JEAN DESHUSSES, chimiste au Laboratoire cantonal de Genève.

L'emploi de la p. phénylène-diamine en tant que substance tinctoriale pour la chevelure est aujourd'hui unanimement condamné par les médecins. Les dermatoses souvent très douloureuses que provoque cette amine¹⁾ ont motivé l'interdiction de son usage. Les chimistes et les physiologistes se sont efforcés de créer d'autres bases qui tout en offrant les mêmes avantages que la p. phénylène-diamine n'en présentent cependant pas les inconvénients. Il semble bien qu'aucune des amines étudiées (1,2 naphtylène-diamine, p. aminodiphénylamine, p. aminophényltolylamine, p. méthylaminophénol) ne soit exempte de toxicité pour les personnes dont la peau est particulièrement sensible. Il y a lieu d'ajouter à la liste des amines pouvant provoquer des accidents cutanés la p. toluylène-diamine.

Tandis que les uns orientaient leurs recherches vers l'obtention d'amines nouvelles dépourvues de toxicité, les autres cherchaient à supprimer ou à atténuer les effets toxiques de la p. phénylène-diamine en introduisant un groupe sulfonique dans la molécule de l'amine ou en salifiant la base au moyen d'un acide organique²⁾ (acide salicylique, acide benzoïque, acide acétique, etc.). Le simple mélange de la base avec un sulfite neutre a été également préconisé³⁾. Il ne semble pas que ces recherches aient conduit leurs auteurs à des résultats très heureux car, actuellement, les fabricants de teintures pour cheveux s'en tiennent aux amines suivantes: p. toluylène-diamine, aminodiphénylamine, p. aminophénol.

Aussi longtemps que les teintures n'ont renfermé que de la p. phénylène-diamine, l'identification de l'amine contenue dans la teinture était facile. L'apparition sur le marché de teintures contenant d'autres amines que la p. phénylène-diamine rendit l'analyse de la base fort délicate.

¹⁾ *Tissot*, Des teintures pour cheveux et leurs dangers. Thèse Méd. Paris 1898.

Erdmann et *Vahlen*, Ueber die Wirkungen des p. Phenylendiamins und Chinondiimins. Archiv exp. Path. T. 53, p. 401 (1905).

Erdmann, Paraphenylendiamin als Kosmetikum. Zeit. angew. Chem., T. 19, p. 1053 (1906).

Tomaszewsky et *Erdmann*, Ueber neue Haarfärbemittel. Münch. Med. Woch., T. 53, p. 359 (1906).

Sartory et *Rousseau*, Etude physiologique de la p. phénylène-diamine. Bull. Soc. Pharm., T. 19, p. 338 et 520.

Blashko, Ueber Hauterkrankungen durch Haar- und Pelzfärbemittel. Deutsch. Med. Woch., 1913, p. 2406.

Meissner, Physiologische Versuche mit aromatischen Diaminen. Biochem. Zeit., T. 93, p. 148 (1919).

Brocq, Eruptions causées par les teintures à base de chlorhydrate de paraphénylène-diamine et de diaminophénol. Presse Médicale 1928, p. 1115.

r. Berde, Kopfhautgangrene nach Haarfärbungen. Derm. Wochenschr., No. 8, p. 257 (1926).

Mayer, Hautreizungen nach Haarfärbungen. Deutsch. Med. Woch. 1932, p. 2035.

Mützel, Hautveränderungen durch Haarfärbstoffe. Thèse Méd. Munich 1934.

Israel et *Susman*, Systematic poisoning by phénylène-diamin. Lancet, p. 508 (1934).

²⁾ *Meyer*, Neue Derivate des Paraphenylendiamins. Chem. Zeit., T. 53, p. 765 (1929).

³⁾ *Colman* et *Loevy*, Deutsch. Med. Woch. T. 37, p. 926 (1911).

Les bases isocycliques que les chimistes doivent rechercher dans les teintures pour cheveux sont les suivantes:

- p. phénylène-diamine,
- m. phénylène-diamine,
- p. toluylène-diamine,
- p. aminodiphénylamine,
- p. diaminodiphénylamine,
- 1.2.5 diaminoanisol,
- 1.4 diaminophénol,
- p. aminophénol,
- métol.

Certaines de ces amines paraissent n'être plus utilisées de nos jours par les fabricants de teintures pour cheveux. C'est ainsi que je n'ai identifié dans les teintures suisses, françaises et allemandes que les quatre amines suivantes: p. toluylène-diamine, p. aminophénol, p. aminodiphénylamine, p. phénylène-diamine.

Parmi les composés organiques dont l'emploi est prohibé, l'article 467 de l'Ordonnance fédérale du 26 mai 1936 cite la p. phénylène-diamine, la formaldéhyde et la paraformaldéhyde. En se basant sur cet article, les chimistes seraient fondés à limiter l'analyse à la p. phénylène-diamine. Mais les réactions colorées sur lesquelles on se basait pour identifier la p. phénylène-diamine ne sont pas toutes spécifiques pour cette amine et certaines d'entre elles sont communes à la p. phénylène-diamine et à la p. toluylène-diamine.

Il est donc nécessaire de posséder aujourd'hui une méthode d'analyse permettant l'identification de toutes les amines utilisées de nos jours pour teindre les cheveux.

Avant d'exposer la méthode que j'ai suivie pour analyser les teintures pour cheveux, je signalerai d'abord les réactions analytiques des amines puis je décrirai succinctement les méthodes d'analyse qui ont été proposées jusqu'ici.

Réactions analytiques de la p. phénylène-diamine.

De nombreuses réactions peuvent être utilisées pour la recherche de la p. phénylène-diamine. Elles ont parfois le désavantage de n'être pas spécifiques pour cette amine. Les réactions suivantes sont tirées du traité de Rosenthaler⁴⁾:

1. En chauffant une solution acide de p. phénylène-diamine avec du chlorure ferrique et de l'hydrogène sulfuré, il se développe dans la solution une coloration violette.
2. L'addition d'hypochlorite de soude à une solution de p. phénylène-diamine provoque la formation d'un précipité (quinondichloroimine) dont le point de fusion est 124°.

⁴⁾ L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, 2^e édition (1923).

3. Une solution faiblement acide de p. phénylène-diamine se colore en bleu après addition d'aniline et de chlorure ferrique. La coloration apparaît lentement à froid, plus rapidement à chaud.
4. On obtient une coloration bleue en faisant agir sur l'amine du phénol, un alcali et du peroxyde d'hydrogène.
5. Une solution acide de l'amine additionnée de nitrite de soude se colore en jaune. Cette coloration vire au brun en présence d'un alcali.
6. Une allumette trempée dans une solution de p. phénylène-diamine se colore en rouge brique.
7. Une solution de chlorhydrate de p. phénylène-diamine donne une coloration bleue en présence de peroxyde d'hydrogène et d'une peroxydase.

Réaction de la p. toluylène-diamine.

La solution aqueuse d'un sel de cette base additionnée d'orthotoluidine et de chlorure ferrique donne une coloration verte.

Réactions du p. aminophénol.

Les oxydants (peroxyde de plomb, acide chromique) transforment l'aminophénol en quinone reconnaissable à son odeur.

Une solution de chlorhydrate versée dans une solution diluée de chlorure de chaux donne une coloration violette qui passe au vert par agitation de la solution. Le chlorure de fer donne une coloration bleue puis brune.

L'eau de brome donne un précipité blanchâtre.

Aucune des réactions qui viennent d'être mentionnées ne donne entièrement satisfaction pour caractériser la p. phénylène-diamine, la p. toluylène-diamine et les autres amines dont on se sert aujourd'hui dans les teintures pour cheveux. Nous avons cherché à identifier les amines par une de leurs constantes physiques: le point de fusion du dérivé acétylé pour la p. phénylène-diamine, la p. toluylène-diamine, l'aminodiphénylamine, la m. phénylène-diamine, le 1.4. diaminophénol, le 1.2.5. diaminoanisol et le point de fusion du produit de condensation du para aminophénol avec la benzaldéhyde pour déceler l'aminophénol.

Avant de décrire la méthode que j'ai suivie, je crois utile de rappeler les méthodes d'analyse qui ont été proposées jusqu'ici.

1. Méthode de Kreis⁵⁾.

On rend acide 25 cm³ de teinture au moyen d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. On filtre puis on agite le filtrat à deux reprises avec 30 cm³ d'éther dans le but de séparer la résorcine qui accompagne les bases. On chauffe ensuite la solution chlorhydrique sur un bain-marie pour chasser l'éther dissous dans le liquide. On rend la solution alcaline par addition

⁵⁾ J. Thomann, Paraphenylendiamin als Bestandteil von Haarfärbemitteln. Schweiz. Woch. Chem. und Pharm.. T. 42, p. 680 (1904); Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4^e édition, p. 400.

d'une solution de soude caustique ou de carbonate de soude à 10%. On agite deux fois la solution avec 30 cm³ de benzène. Le benzène est évaporé. On opère une première purification en dissolvant les substances résineuses dans un peu d'éther. On récolte les cristaux qui sont difficilement solubles dans l'éther et on les purifie par sublimation en les chauffant à 150° environ.

La p. phénylène-diamine sublime et se dépose en cristaux groupés en rosettes. Ces cristaux fondent à 140° environ. On effectue finalement les réactions d'identification suivantes:

- a) Chauffer légèrement la solution chlorhydrique avec du chlorure ferrique et de l'hydrogène sulfuré. Une coloration violette de la solution indique la présence de la p. phénylène-diamine.
- b) Chauffer la solution avec du chlorure ferrique et de l'aniline; en présence de p. phénylène-diamine, on observe la formation d'un colorant bleu.
- c) Formation de quinonediimine par addition d'hypochlorite.
- d) Tremper un fragment de papier journal dans la solution rendue acide par de l'acide acétique. En présence de p. phénylène-diamine, le papier se teint en rouge.

2. Méthode de Griebel⁶⁾.

On rend la teinture acide au moyen d'acide chlorhydrique puis on agite la solution acide avec de l'éther. Si la teinture renferme une quantité importante d'alcool, on devra au préalable chasser l'alcool en chauffant la teinture sur un bain-marie. L'éther sépare les phénols de la solution acide. Après cette première séparation, on rend la solution alcaline et on enlève les diamines et la para aminodiphénylamine au moyen de l'éther. La solution privée de ces bases est rendue acide puis on extrait l'aminophénol avec de l'éther après avoir saturé l'acide par du bicarbonate de soude.

On évapore l'éther puis on ajoute au résidu d'évaporation de l'acide chlorhydrique dilué pour transformer la base en chlorhydrate et une pointe de couteau de noir animal pour décolorer la solution. Après filtration, on évapore la solution à sec.

Pour caractériser les amines, l'auteur propose de faire les essais suivants: on laisse tomber dans 5 cm³ de chlorure ferrique contenu dans une petite capsule, quelques particules du résidu d'évaporation. Si le résidu est formé par de la p. phénylène-diamine ou par de la p. toluylène-diamine, les particules s'entourent d'une auréole vert émeraude à vert foncé qui, après quelques secondes, passe au violet-brun. Dans un second essai, on laisse tomber une goutte d'eau contenant en dissolution le chlorhydrate de la base isolée dans une solution de chlorure ferrique. La p. phénylène-

⁶⁾ C. Griebel u. F. Weiss, Nachweis von p. phenyldiamin und anderen Diaminen in Haarfärbemitteln, Z. U. L. **65**, p. 419 (1933); C. Griebel, Nachweis des Paraphenyldiamins, Z. U. L. **66**, p. 252 (1933); C. Griebel u. F. Weiss, Nachweis von p. Phenylendiamin neben anderen Diaminen in Haarfärbemitteln, Z. U. L. **67**, p. 86 (1934); C. Griebel, Inwieweit können die modernen Haarfärbemittel als unschädlich gelten, Z. U. L. **70**, p. 61 (1935).

diamine et la p. toluylène-diamine donnent une coloration verte qui passe rapidement au violet. Si la coloration est rouge ou rouge-brun, la base est de l'aminodiphénylamine.

Enfin, on fait une dernière réaction au moyen d'un réactif spécial (vanilline, 0,05 g; alcool 1 cm³; acide chlorhydrique à 25%, 4 cm³). La solution de chlorhydrate de la base est évaporée dans une petite capsule de porcelaine. On verse sur le résidu d'évaporation une goutte du réactif. En présence de p. phénylène-diamine, on observe une coloration jaune qui passe rapidement au rouge brique. La p. toluylène-diamine donne une coloration jaune. Après avoir laissé reposer la capsule pendant une demi-heure, on projette un filet d'eau sur le produit de réaction. La couleur rouge brique de la p. phénylène-diamine passe au violet tandis que la coloration jaune de la p. toluylène-diamine reste inchangée. L'aminodiphénylamine donne avec le réactif de Griebel une coloration rouge puis rouge-brun qui ne change pas en présence de l'eau. Les données acquises par les réactions précédentes doivent être vérifiées en transformant la p. phénylène-diamine en quinonedichlorodiimide. Dans ce but, on additionne la solution légèrement acide des chlorhydrates d'une solution de «Caporit» à 10%. On filtre après une demi-heure et l'on sèche le précipité sur une assiette poreuse. On recristallise la quinonedichlorodiimide dans de l'alcool à 70% et sèche finalement le produit dans un dessicteur. Si le point de fusion de l'imide n'est pas net mais présente cependant un point de décomposition vers 126°, il s'agit de quinonedichlorodiimide provenant de la p. phénylène-diamine. Si la substance fond à 65° et présente un point de décomposition vers 126°, on conclut à la présence de la méthylquinonedichlorodiimide provenant de la p. toluylène-diamine. La présence d'une quantité importante d'aminodiphénylamine à côté de diamines, empêche la formation de quinonedichlorodiimide cristallisée. Dans ce cas, on s'en tient aux données fournies par les réactions colorées.

3. Méthode de Viollier et Studinger⁷⁾.

On rend acide 15 cm³ de teinture au moyen d'acide chlorhydrique à 10%. Eventuellement, on filtre pour séparer les acides gras qui ont pu précipiter. A 10 cm³ du liquide filtré, on ajoute 1 à 2 g d'acétate de soude jusqu'à ce que le liquide soit neutre au papier congo. On agite l'éprouvette, après avoir additionné le liquide de 3 gouttes de benzaldéhyde. Il se forme un précipité floconneux en présence de p. phénylène-diamine et une huile brune en présence de p. toluylène-diamine. On ajoute 10 cm³ d'alcool à 95%. Le produit de condensation de la p. toluylène-diamine se dissout tandis que celui de la p. phénylène-diamine reste insoluble dans l'alcool à 50%. On recristallise la dibenzal p. phénylène-diamine dans de l'alcool à 50—60%. Elle doit fondre à 137° environ.

⁷⁾ R. Viollier u. J. Studinger, Prüfung von Haarfarben auf Paraphenylendiamin, Mitteil. Lebensm. u. Hyg., T. 24, p. 194 (1933); Schweiz. Lebensm., 4^e édition, p. 399.

La présence de sels ammoniacaux, de sulfite et de résorcine ne troubent pas cette réaction.

4. Méthode de H. Kaltmann ⁸⁾.

L'auteur ne propose pas une méthode générale d'analyse mais donne la description des opérations qu'il a faites pour analyser différentes teintures. Toutefois, l'originalité de ce mémoire consiste surtout en ce que l'auteur a caractérisé les amines au moyen des dérivés acétylés, benzoylés ainsi que par des produits d'addition avec la résorcine, le pyrogallol, etc. Dans certains cas, H. Kaltmann acidifie la teinture, chasse l'alcool puis extrait les phénols au moyen d'éther. La solution acide est évaporée presque à sec puis elle est additionnée d'une lessive de soude. L'auteur extrait les diamines en agitant la solution alcaline avec de l'éther. La solution alcaline contient le p. aminophénol. Pour isoler cette base, Kaltmann acidifie la solution pour neutraliser la soude puis rend le milieu alcalin au moyen de carbonate de soude. L'aminophénol est extrait avec de l'éther.

L'auteur a séparé la p. phénylène-diamine de la p. toluylène-diamine par sublimation de la p. phénylène-diamine.

Recherche de quelques diamines au moyen des réactions de Frehden et Goldschmidt ⁹⁾.

Ces auteurs ont proposé des nouveaux réactifs pour la recherche des amines. Le premier réactif est une solution de dix gouttes de furfural dans 10 cm³ d'acide acétique glacial. Le réactif produit des colorations variées en présence de certaines amines:

O. aminophénol	rouge-brun
O. phénylène-diamine	rouge
M. phénylène-diamine	rouge
P. phénylène-diamine	rouge-violet
O. toluylène-diamine	rouge-jaunâtre-violet

Avec une solution saturée de p. diméthylaminobenzaldéhyde dans de l'acide acétique glacial, les colorations sont les suivantes:

O. aminophénol	noir-brunâtre
O. phénylène-diamine	rouge
M. phénylène-diamine	rouge
P. phénylène-diamine	rouge
O. toluylène-diamine	orangé-rouge

Le chloranil dissous dans le dioxane donne également avec certaines substances des réactions colorées:

O. phénylène-diamine	rouge-brun
M. phénylène-diamine	aucune réaction
P. phénylène-diamine	bleu
O. toluylène-diamine	rouge

⁸⁾ H. Kaltmann, Beiträge zur Analyse der Haarfärbemittel. Thèse Zürich 1935.

⁹⁾ Frehden u. Goldschmidt, Ueber einige neue Nachweise von Aminen, unter besonderer Berücksichtigung von p. phenylenediamin, sowie eine neue Reaktion auf Eiweisskörper. Mikrochimica Acta, T. I., p. 338 (1937).

Les réactions de Frehden et Goldschmidt n'apportent aucun progrès au problème de l'identification de la p. phénylène-diamine et d'autres amines.

Reactions de Rosenthaler pour la recherche de quelques amines¹⁰⁾.

Rosenthaler propose le sulfocyanure double de cobalt et d'ammonium pour la recherche de quelques amines. Avec ce réactif, la p. phénylène-diamine donne des cristaux bruns tandis que la p. toluylène-diamine, le 1.2.3. diaminoanisol et la p. aminodiphénylamine ne réagissent pas.

Le sulfocyanure double de mercure et d'ammonium précipite la p. phénylène-diamine. Les cristaux ont diverses formes. La p. toluylène-diamine ne précipite que lorsque la quantité de l'amine en présence du réactif est importante tandis que le 1.2.5. diaminophénol et la p. aminodiphénylamine ne précipitent pas.

Pas plus que les réactions de Frehden et Goldschmidt, celles de Rosenthaler ne permettent l'identification de toutes les amines utilisées dans les teintures pour cheveux.

Méthode proposée pour la recherche des amines contenues dans les teintures pour cheveux.

La teinture est additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide. Si l'addition de l'acide a provoqué la formation d'un précipité (acides gras, acide salicylique, etc.), filtrer pour le séparer.

La solution acide est agitée à deux reprises avec 25 cm³ d'éther dans le but d'enlever les substances organiques neutres ou acides.

Extraction des bases.

L'extraction par l'éther étant achevée, la solution acide est rendue alcaline au moyen d'ammoniaque, puis les bases sont extraites par de l'éther acétique. La solution est agitée fortement avec 50 cm³ d'éther acétique. Répéter deux fois cette opération. L'éther acétique dissout la presque totalité des bases organiques qui entrent dans la composition de la teinture. Après avoir été séché avec du chlorure de calcium, l'éther est distillé au bain-marie. Prendre soin d'arrêter la distillation lorsqu'il ne reste plus que 10 cm³ d'éther dans le ballon. Laisser refroidir le ballon et transvaser l'éther dans un entonnoir à séparation.

Séparation des bases.

Ajouter à l'éther contenu dans l'entonnoir à séparation, 10 cm³ de soude caustique à 40%. Ecraser les grumeaux au moyen d'une baguette de verre et agiter la solution afin de transformer l'aminophénol en aminophénolate de soude. Séparer l'éther après épuisement puis répéter deux fois cette opération.

¹⁰⁾ Rosenthaler, Kleine Mikrochemische Beiträge zur Unterscheidung des p. phenyldiamins von anderen als Haarfärbemittel gebrauchten Diaminen. Mikrochemie N. F., T. 15, p. 215 (1937).

L'éther dissout la p. phénylène-diamine, la p. toluylène-diamine, l'aminodiphénylamine, la p. diaminodiphénylamine, le 1.2.5. diaminoanisol tandis que la soude caustique retient le p. aminophénol et la majeure partie du diaminophénol.

L'éther acétique est distillé au bain-marie. Arrêter la distillation lorsqu'il reste dans le ballon 5—10 cm³ d'éther. Chasser finalement l'éther en insufflant de l'air dans le ballon.

Le résidu de la distillation est additionné d'acide chlorhydrique dilué pour transformer les bases en chlorhydrates. La solution généralement colorée en brun ou en noir, est additionnée d'une pointe de couteau de noir animal puis elle est chauffée légèrement enfin filtrée. Le filtrat doit être incolore (ou très faiblement coloré). Pour simplifier la description des opérations, nous appellerons ce filtrat: solution A.

La solution de soude caustique est d'abord secouée une fois avec de l'éther acétique puis après séparation de l'éther, la solution alcaline est neutralisée par de l'acide chlorhydrique concentré. Pendant la neutralisation, elle est refroidie constamment par de la glace. Ensuite, la solution est saturée avec de l'ammoniaque. L'aminophénol est finalement extrait avec de l'éther acétique. L'éther, séché avec du chlorure de calcium, est distillé. Les mêmes précautions doivent être prises au cours de cette distillation que précédemment. Les bases sont transformées en chlorhydrates au moyen d'acide chlorhydrique dilué. La solution est décolorée avec du noir animal. Le filtrat doit être incolore (solution B).

Essais préliminaires d'identification des bases.

Pour avoir une idée du nombre et de la nature des bases contenues dans une teinture, on fait trois réactions préliminaires qui donnent de précieuses indications sur la nature des bases que l'on doit identifier ultérieurement au moyen de dérivés acétylés. Voici comment on doit opérer pour faire ces trois réactions: Prendre une petite portion des solutions A et B (en principe le cinquième du volume de ces solutions). Répartir le liquide dans deux verres de montre et dans une petite capsule de porcelaine (diamètre 3 cm). Evaporer le liquide à sec.

Sur le résidu d'évaporation du premier verre de montre, porter une goutte d'une solution de chlorure ferrique. Comparer la coloration de la réaction avec les colorations résultant de l'action du chlorure ferrique sur les amines utilisées dans les teintures pour cheveux telles qu'elles sont consignées dans le tableau I.

*Tableau 1.**Réactions colorées de quelques chlorhydrates d'amines avec le chlorure ferrique.*

Amines	Coloration de la réaction
o. aminophénol . . .	rouge brunâtre
m. aminophénol . . .	réaction peu caractéristique rouge violacé
p. aminophénol . . .	violet intense
2. 4. diaminophénol . .	rouge
1. 2. 5. diaminoanisol (?)	rouge
métol	coloration faible, violet
p. phénylène-diamine .	violet
m. phénylène-diamine .	brun clair
p. toluylène-diamine .	violet
m. toluylène-diamine .	pas de coloration
naphtylène-diamine .	réaction peu caractéristique bleu vert
p. aminodiphénylamine .	brun rouge passant très rapidement au bleu, précipité bleu vert
p. diaminodiphénylamine .	bleu intense

Le résidu d'évaporation du second verre de montre sert à faire une réaction avec l'acide silicotungstique. Verser sur le chlorhydrate, une goutte d'une solution concentrée d'acide silicotungstique. Noter la réaction que l'on obtient: la formation d'un précipité, la couleur du précipité, etc., et comparer les caractères de la réaction avec les données du tableau 2.

*Tableau 2.**Réactions de quelques chlorhydrates d'amines avec l'acide silicotungstique.*

Amines	Nature de la réaction
o. aminophénol . . .	pas de précipité
m. aminophénol . . .	pas de précipité
p. aminophénol . . .	pas de précipité
2. 4. diaminophénol . .	formation immédiate d'un précipité blanc
1. 2. 5. diaminoanisol (?)	précipité blanc jaunâtre, cristaux microscopiques en oursons par recristallisation
métol	précipité blanc puis huile jaune qui se solidifie après un certain temps
p. phénylène-diamine . .	formation immédiate d'un précipité blanc
m. phénylène-diamine .	formation immédiate d'un précipité blanc
p. toluylène-diamine .	formation immédiate d'un précipité blanc
m. toluylène-diamine .	formation immédiate d'un précipité blanc
naphtylène-diamine . .	le précipité est voilé par des produits d'oxydation brunâtres
p. aminodiphénylamine .	précipité blanc gris peu caractéristique
p. diaminodiphénylamine .	précipité blanc devenant grisâtre

La réaction de Griebel se fait sur le résidu contenu dans la capsule de porcelaine. Verser sur ce résidu quelques gouttes du réactif de Griebel. La coloration de la réaction observée est comparée avec les colorations données par les différentes amines utilisées dans la préparation de teintures pour cheveux telles qu'elles sont consignées dans le tableau 3.

Tableau 3.

Réactions colorées produites par le réactif de Griebel en présence de quelques chlorhydrates d'amines.

Amines	Coloration de la réaction
o. aminophénol . . .	jaune pâle, pas de changement de coloration en présence d'eau
m. aminophénol . . .	jaune pâle, pas de changement de coloration en présence d'eau
p. aminophénol . . .	jaune pâle, pas de changement de coloration en présence d'eau
2. 4. diaminophénol . . .	jaune
1. 2. 5. diaminoanisol (?)	jaune, pas de changement de coloration en présence d'eau
métol	jaune très pâle
p. phénylène-diamine . .	jaune passant rapidement au rouge brique; en présence d'eau, cette coloration devient violacée
m. phénylène-diamine . .	jaune, pas de changement de coloration en présence d'eau
p. toluylène-diamine . .	jaune, pas de changement de coloration en présence d'eau
m. toluylène-diamine . .	jaune, pas de changement de coloration en présence d'eau
naphtylène-diamine . .	jaune, pas de changement de coloration en présence d'eau
p. aminodiphénylamine . .	jaune puis rouge brunâtre. En présence d'eau, la couleur devient rouge sang avec des trainées violacées
p. diaminodiphénylamine .	pas de coloration franche, de brunâtre à rouge brunâtre puis lie de vin

Identification des bases.

1^{er} cas. La teinture ne contient que de l'aminophénol.

Les essais préliminaires ont montré que la teinture ne renferme que de l'aminophénol. Pour identifier d'une manière définitive cette base, on évapore à sec la solution B. Il reste comme résidu le chlorhydrate de p. aminophénol. Le sel, légèrement brunâtre, est détaché de la capsule au moyen d'une spatule de nickel. Il est recueilli dans une éprouvette. On lave la capsule avec 1—2 cm³ d'eau distillée. Cette eau de lavage est versée dans l'éprouvette contenant le chlorhydrate. On ajoute à la solution de chlorhydrate une goutte de benzaldéhyde (la présence d'un fort excès de benzaldéhyde peut gêner la réaction si l'on travaille avec un poids minime d'aminophénol), puis une pointe de couteau d'acétate de soude. On agite l'éprouvette, on la chauffe quelques secondes en la trempant dans de l'eau bouillante puis on ajoute goutte à goutte de l'alcool à 95° jusqu'à la dissolution complète du produit de condensation. On abandonne l'éprouvette dans un frigo jusqu'à formation de cristaux. Si l'on a trop ajouté d'alcool, les cristaux ne se forment pas. Dans ce cas, il suffit d'ajouter goutte à goutte de l'eau distillée dans l'éprouvette. Il se forme un trouble qui disparaît et, au bout de quelques minutes, les cristaux apparaissent. On recueille les cristaux par filtration et finalement ils sont séchés sur de l'acide sulfurique dans une cloche à vide. Les cristaux doivent fondre à 183°. Les cristaux que l'on obtient de la manière qui vient d'être décrite sont plus ou moins brunâtres. Il n'est cependant pas toujours nécessaire de les recristalliser.

Si l'on veut toutefois obtenir un produit de condensation bien cristallisé, on doit dissoudre le précipité brunâtre dans une ou deux gouttes d'alcool à 95°. On ajoute goutte à goutte de l'eau distillée jusqu'à formation d'un trouble. On frotte les parois de l'éprouvette avec une baguette de verre pour activer la formation des cristaux. Le 4. benzalaminophénol après cette purification a un point de fusion très net.

2^e cas. La teinture ne contient qu'une base: p. phénylène-diamine, p. toluylène-diamine ou p. aminodiphénylamine.

La teinture ne renfermant pas d'aminophénol, seule la solution A est conservée. On la rend alcaline au moyen de soude caustique puis la base est extraite au moyen d'éther acétique. On sépare l'éther de la couche aqueuse, on sèche l'éther par du chlorure de calcium puis on additionne l'éther d'une ou deux gouttes d'anhydride acétique. On chauffe l'éther acétique en plongeant quelques minutes le récipient qui le contient dans de l'eau bouillante. On verse l'éther dans un verre de montre et on le laisse s'évaporer lentement. Il reste comme résidu le dérivé acétylé de la base. Généralement, ce dérivé est fortement coloré en brun. Avant d'en prendre le point de fusion, on doit le recristalliser. On dissout le résidu dans de l'alcool chaud (alcool à 95°, 6 cm³; eau distillée, 3 cm³) et l'on recueille la solution dans une petite éprouvette. On y ajoute une pointe de couteau de noir animal, puis on fait bouillir quelques secondes. On filtre et ensuite l'éprouvette et le filtre sont lavés avec quelques cm³ d'alcool. Toutes ces opérations peuvent être faites avec 5 ou 6 cm³ d'alcool. La solution alcoolique qui doit être parfaitement limpide, est versée dans un verre de montre. On abandonne le verre de montre dans un endroit bien abrité des poussières. Par évaporation de l'alcool, les dérivés acétylés se déposent à l'état cristallin. On prend le point de fusion de ces cristaux.

Point de fusion de la diacétylparaphénylène-diamine: 305°—306°

Point de fusion de la diacétylparatoluylène-diamine: 218°—219°

Point de fusion de l'acétylparaminodiphénylamine: 165°

3^e cas. La teinture contient du p. aminophénol et une autre amine (p. phénylène-diamine, p. toluylène-diamine ou p. aminodiphénylamine).

On sépare l'aminophénol de l'amine qui l'accompagne en suivant la méthode qui a été exposée plus haut. Si les opérations de séparation ont été conduites avec soin, le chlorhydrate d'aminophénol ne doit pas être souillé de traces d'amines étrangères. L'aminophénol est isolé à l'état de benzalaminophénol selon la méthode décrite précédemment.

La solution A contient l'aminodiphénylamine ou une diamine. On isole la base et on la caractérise en suivant la méthode décrite plus haut (2^{me} cas).

4^e cas. La teinture contient de la p. phénylène-diamine et de l'aminodiphénylamine.

La séparation de ces bases est difficile. La méthode que je propose ne permet pas de séparer de minimes quantités de p. phénylène-diamine

contenues dans l'aminodiphénylamine, elle donne cependant la possibilité d'isoler 10 mg de p. phénylène-diamine de 100 mg d'aminodiphénylamine.

On peut avoir recours à la méthode de Kreis. La p. phénylène-diamine est séparée par sublimation. Outre que les pertes en p. phénylène-diamine sont élevées au cours de l'opération, cette méthode ne permet de caractériser qu'une des deux bases en présence.

Les chlorhydrates des bases provenant de l'évaporation de la solution A sont décomposés par une solution de soude caustique N jusqu'à réaction franchement alcaline. La solution alcaline est agitée à deux reprises avec 5 cm³ d'éther acétique. L'éther acétique est séché avec du chlorure de calcium puis l'éther sec est additionné d'anhydride acétique. Après avoir chauffé le mélange, on chasse l'éther acétique par distillation ou mieux par insufflation d'air. Il faut prendre soin que l'excès d'anhydride acétique soit complètement chassé. On ajoute alors deux cm³ d'éther acétique et l'on écrase les cristaux avec une baguette de verre. On laisse reposer quelques minutes, on centrifuge et l'on verse le liquide sur un petit filtre. On répète deux fois cette opération. Il reste comme résidu la diacétyl-paraphénylène-diamine. L'éther acétique contient l'acétylaminodiphénylamine.

On lave le petit filtre avec de l'éther acétique puis on dissout le précipité dans 5 cm³ d'alcool (alcool à 95°: 8 cm³; eau: 2 cm³). On décolore la solution alcoolique avec du noir animal, on filtre et on recueille finalement le filtrat dans un cristallisoir. Les cristaux de diacétylparaphénylène-diamine qui apparaissent après évaporation de l'alcool sont parfois mélangés à des cristaux d'acétylparaminodiphénylamine. Il est cependant facile de séparer ces deux corps en se basant sur la forme très différente des cristaux. Lorsque le mélange des bases contient très peu de p. phénylène-diamine, les cristaux de diacétylparaphénylène-diamine sont souillés d'une forte quantité de cristaux d'acétylparaminodiphénylamine. Dans ce cas, on verse sur le mélange de cristaux une ou deux gouttes d'éther acétique. L'éther dissout l'acétylparaminodiphénylamine. On rejette l'éther et l'on répète cette opération jusqu'à ce que les cristaux de diacétylpara-phénylène-diamine soient isolés et exempts de cristaux étrangers.

5^e cas. La teinture contient de la p. toluylène-diamine et de l'aminodiphénylamine.

La méthode précédente peut convenir pour séparer la toluylène-diamine de l'aminodiphénylamine, mais elle est peu sensible et c'est avec beaucoup de peine que l'on peut caractériser 15 mg de p. toluylène-diamine dans 100 mg d'aminodiphénylamine.

6^e cas. La teinture contient de la p. phénylène-diamine et de la p. toluylène-diamine.

Je ne puis proposer aucune méthode de séparation meilleure que celle de Viollier et Studinger. La p. phénylène-diamine est précipitée au moyen

de benzaldéhyde à l'état de dibenzalparaphénylène-diamine dont on prend le point de fusion après l'avoir recristallisée dans l'alcool à 50°.

7^e cas. La teinture contient de la m. phénylène-diamine et une autre amine.

Pour isoler la m. phénylène-diamine à l'état de diacétyl m. phénylène-diamine on peut suivre la méthode décrite pour l'analyse des teintures contenant de la p. phénylène-diamine (2^{me} cas). Après recristallisation du dérivé acétylé dans l'alcool, on recristallise une seconde fois le dérivé acétylé en le dissolvant dans de l'eau bouillante. Par refroidissement, la solution laisse déposer le dérivé acétylé. Il fond à 191°. La m. phénylène-diamine est séparée aisément du p. aminophénol par la méthode décrite plus haut. Par contre je ne puis donner aucune méthode pour la séparer de la p. phénylène-diamine, de la toluylène-diamine et de la p. amino-diphénylamine.

Remarques sur la méthode proposée.

Il peut paraître superflu de faire trois réactions colorées avant de préparer le dérivé acétylé dont le point de fusion permet d'identifier d'une manière certaine l'amine qui a été utilisée dans la teinture pour cheveux.

Il est évident qu'on peut se dispenser de faire ces trois réactions lorsqu'on désire simplement vérifier qu'une teinture ne contient pas de p. phénylène-diamine. Mais, lorsqu'il s'agit de l'analyse d'une teinture nouvellement lancée sur le marché, ces trois réactions permettent de faire un premier tri et d'avoir une idée approchée sur l'identité de l'amine contenue dans la teinture.

Les réactions que donne l'acide silicotungstique sont particulièrement intéressantes. Cet acide permet de vérifier immédiatement si les aminophénols, isolés par la méthode qui a été décrite, sont purs, ce qui est important pour l'identification de l'aminophénol puisqu'elle est basée sur la formation d'un produit de condensation avec la benzaldéhyde. Il ne faut pas que l'aminophénol soit souillé d'amines étrangères qui se condensent également avec la benzaldéhyde.

L'acide silicotungstique donne des précipités de composition bien définie avec les diamines (p. phénylène-diamine, p. toluylène-diamine, etc.), des précipités amorphes et non recristallisables avec les diaminophénols. Tandis que les aminophénols ne donnent aucun précipité avec l'acide silicotungstique, les aminophénols dont l'hydroxyle est substitué (anisidine, phénétidine) ont la curieuse propriété de former des sels qui précipitent à l'état huileux avant de cristalliser.

Les silicotungstates préparés au cours de ce travail ont été purifiés puis analysés en vue d'en fixer la constitution. Les résultats des analyses sont consignés plus bas.

Tableau 4.

Réactions colorées produites par l'aldéhyde salicylique, le pipéronal, l'ortho vanilline, l'iso-vanilline en présence de quelques amines.

	Aldéhyde salicylique	Pipéronal	2 oxy 3 méthoxybenzaldéhyde (ortho vanilline)	3 oxy 4 méthoxybenzaldéhyde (iso vanilline)
O. aminophénol	Bleu passant rapidement au jaune verdâtre. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune un peu verdâtre. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune un peu verdâtre. Jaune en présence d'eau	Jaune un peu verdâtre. Pas de changement de coloration en présence d'eau
M. aminophénol	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune. Pas de changement en présence d'eau	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau
P. aminophénol	Jaune pâle. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune pâle. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune pâle. Pas de changement de coloration en présence d'eau
2. 4. diaminophénol	Jaune brunâtre. Orangé à violacé en présence d'eau	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune. Jaune foncé à orangé en présence d'eau	Jaune puis orangé. Coloration rougeâtre peu caractéristique en présence d'eau
P. phénylène-diamine	Jaune citron. En présence d'eau, la teinte vire à l'orangé puis pâlit rapidement	Jaune puis légèrement orangé. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune clair. La coloration disparaît en présence d'eau	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau
M. phénylène-diamine	Jaune citron. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune. Décoloration en présence d'eau	Jaune. La coloration disparaît en présence d'eau	Jaune. La coloration disparaît en présence d'eau
P. toluylène-diamine	Jaune citron. En présence d'eau, la teinte vire au rougeâtre	Jaune. La coloration disparaît petit à petit en présence d'eau	Jaune foncé. Enduit rouge vermillon en présence d'eau	Jaune. La coloration disparaît en présence d'eau
1. 2. 4. toluylène-diamine	Jaune. Pas de changement de coloration en présence d'eau	Jaune. La coloration disparaît en présence d'eau	Jaune. La coloration disparaît en présence d'eau	Jaune. La coloration disparaît en présence d'eau
P. aminodiphénylamine	Jaune puis rapidement rouge vermillon. Rouge foncé avec trainées violacées en présence d'eau	Jaune puis rapidement rouge sang. Coloration intense rouge à rouge violacé en présence d'eau	Jaune puis rapidement rougeâtre, rouge à rouge violacé en présence d'eau	Jaune puis rapidement rougeâtre. En présence d'eau, coloration rouge à rouge violacé intense
P. diaminodiphénylamine		Jaune puis rapidement rouge violacé puis violacé. Coloration violacée en prés. d'eau	Jaune puis rouge sang. Rouge en présence d'eau. Il reste un enduit attaché à la capsule	Rouge brunâtre à rouge sang virant au rouge orangé en présence d'eau

Réactions colorées produites par quelques chlorhydrates d'amines en présence de diverses aldéhydes.

La vanilline donne avec la plupart des chlorhydrates d'amines une coloration jaune. Seuls, les chlorhydrates de p. phénylène-diamine, de p. aminodiphénylamine, de 1.2.5. diaminoanisol (selon Griebel) font exception et cette particularité a permis à Griebel de proposer la vanilline comme réactif pour la recherche de ces amines dans les teintures pour cheveux. Il était intéressant de faire quelques expériences avec d'autres aldéhydes dans le but de savoir si certaines d'entre elles pourraient être utilisées, non pour remplacer le réactif de Griebel, mais pour compléter les données que fournit ce réactif. J'ai utilisé quatre aldéhydes: aldéhyde salicylique, pipéronal, 3 oxy 4 méthoxybenzaldéhyde (isovanilline), 2 oxy 3 méthoxybenzaldéhyde (orthovanilline). Il résulte des expériences que j'ai faites (voir tableau 4), que ces aldéhydes présentent moins d'intérêt que la vanilline car les colorations qu'elles produisent en réagissant sur les amines sont beaucoup moins caractéristiques. Tout au plus, peut-on utiliser le pipéronal pour identifier la p. aminodiphénylamine et l'aldéhyde salicylique pour déceler la p. toluylène-diamine et la p. aminodiphénylamine. Le pipéronal, en particulier, a l'avantage sur le réactif de Griebel, de ne produire une coloration rouge qu'avec la p. aminodiphénylamine.

J'ai préparé le réactif contenant l'aldéhyde salicylique en mélangeant 0,1 cm³ d'aldéhyde avec 0,3 cm³ d'alcool à 95° et 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Pour les réactifs renfermant de l'ortho et de l'isovanilline, j'ai dissous 5 ctg. d'aldéhyde dans 1 cm³ d'alcool et 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Silicotungstates de quelques amines.

Les silicotungstates de p. phénylène-diamine, de p. toluylène-diamine, de 1.2.4. toluylène-diamine, de p. anisidine, de p. phénétidine, ont été préparés en versant une solution concentrée d'acide silicotungstique dans une solution aqueuse du chlorhydrate de la base. Le précipité a été essoré puis recristallisé dans de l'eau chaude. Pour fixer la composition de ces sels, j'ai dosé l'azote par combustion et l'anhydride silicotungstique par calcination. La substance a été préalablement séchée à 100° jusqu'à poids constant.

1. Silicotungstate de p. phénylène-diamine $(C_6 H_8 N_2)_2 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$. Petits cristaux légèrement jaunâtres, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante où ils subissent à la longue une décomposition. N_2 : 1,2154 g de substance ont donné 16,2 cm³ N_2 à 13° et 721 mm; $SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,1370 g de substance ont donné 1,0306 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$ ($C_6 H_8 N_2)_2 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$:

calculé	N_2	1,81 %	$SiO_2 \cdot 12 WO_3$	91,85 %
trouvé		1,48 %		90,64 %

2. Silicotungstate de p. toluylène-diamine $(C_7 H_{10} N_2)_2 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$. Cristaux microscopiques, très légèrement grisâtres. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

N_2 : 1,2278 g de substance ont donné $19,4 \text{ cm}^3 N_2$ à 13° et 726 mm $SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,0780 g substance ont donné 0,9764 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$ $(C_7 H_{10} N_2)_2 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$:

calculé	N_2	1,79%	$SiO_2 \cdot 12 WO_3$	91,03%
trouvé		1,77%		90,57%

3. Silicotungstate de 1.2.4. toluylène-diamine $(C_7 H_{10} N_2)_2 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$. Poudre légèrement grisâtre formée de cristaux microscopiques peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

N_2 : 1,2562 g de substance ont donné $18,4 \text{ cm}^3 N_2$ à 16° et 722 mm $SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,8668 de substance ont donné 1,6936 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$ $(C_7 H_{10} N_2)_2 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$:

calculé	N_2	1,79%	$SiO_2 \cdot 12 WO_3$	91,03%
trouvé		1,61%		90,72%

4. Silicotungstate de p. anisidine $(C_7 H_9 O N)_4 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$. En versant une solution concentrée d'acide silicotungstique dans une solution aqueuse de chlorhydrate d'anisidine, il se forme d'abord une huile brunâtre qui cristallise après quelques minutes. Par recristallisation dans l'eau chaude, on obtient une poudre jaune soufre formée de cristaux microscopiques. N_2 : 1,2566 de substance ont donné $15,2 \text{ cm}^3 N_2$ à 18° et 731 mm; $SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,1345 de substance ont donné 0,9585 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$ $(C_7 H_9 O N)_4 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$:

calculé	N_2	1,66%	$SiO_2 \cdot 12 WO_3$	84,32%
trouvé		1,33%		84,48%

5. Silicotungstate de p. phénétidine $(C_8 H_{11} O N)_4 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$. Avant de cristalliser, le silicotungstate de p. phénétidine obtenu par l'action d'une solution concentrée d'acide silicotungstique sur une solution aqueuse de chlorhydrate de p. phénétidine, précipite à l'état huileux. De même, lorsque l'on veut recristalliser le silicotungstate dans de l'eau chaude, le sel se transforme en huile brunâtre. Le silicotungstate est une poudre jaune soufre formée de cristaux microscopiques.

N_2 : 1,0018 g de substance ont donné $14,4 \text{ cm}^3 N_2$ à 17° et 731 mm $SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,0097 g de substance ont donné 0,8330 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$ $(C_8 H_{11} O N)_4 \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$:

calculé	N_2	1,63%	$SiO_2 \cdot 12 WO_3$	82,95%
trouvé		1,59%		82,50%

Remarque sur p. diaminoanisol.

Selon Griebel, le 1.2.5. diaminoanisol est une poudre grisâtre. La base fond à 101° après avoir été purifiée par sublimation. En laissant tomber

des particules de chlorhydrate dans une solution diluée de chlorure ferrique, il se produit une coloration brunâtre qui vire au brun violet. La solution aqueuse du chlorhydrate versée dans une solution chlorure ferrique donne une coloration verte puis brun jaune. Le réactif de Griebel produit une coloration jaune qui devient rouge brique puis rouge minium. A ce moment, si l'on projette un filet d'eau sur le produit de réaction, la coloration devient violette.

Les propriétés et les réactions de notre 1.2.5. diaminoanisol sont totalement différentes.

Un premier échantillon est constitué par une poudre grisâtre, partiellement soluble dans l'eau. La base, de couleur jaune, fond à 74°—75°. Elle ne sublime pas. Le réactif de Griebel donne une coloration jaune qui ne change pas en présence d'eau. Le chlorhydrate versé dans une solution diluée de chlorure ferrique produit une coloration rouge puis brun-rougeâtre. Le dérivé acétylé cristallise en fines aiguilles jaunes. Il fond à 175,5°.

Un second échantillon, également acheté en Suisse, a le même aspect que le précédent. La base fond à 52°—53°. Elle ne sublime pas. Le chlorhydrate donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-brunâtre. Le réactif de Griebel produit une coloration jaune qui ne change pas en présence d'eau. Le dérivé acétylé de couleur jaune pâle fond à 161°. Les réactions et les propriétés du 1.2.5. diaminoanisol que l'on peut se procurer dans le commerce varient d'un échantillon à l'autre. Il reste à préparer l'amine pure à partir du dérivé nitré correspondant et à fixer définitivement les propriétés et les réactions du 1.2.5. diaminoanisol.

Résumé.

1. J'ai étudié une méthode d'analyse qui permet de caractériser toutes les amines contenues dans les teintures pour cheveux.

Cette méthode est basée sur la séparation du p. aminophénol des autres amines et l'identification de l'aminophénol par son produit de condensation avec la benzaldéhyde. La p. phénylène-diamine, la p. toluylène-diamine, la p. aminodiphénylamine, etc. sont identifiées par leurs dérivés acétylés.

2. J'ai étudié les réactions colorées que l'on obtient en faisant réagir l'aldéhyde salicylique, le pipéronal, l'ortho et l'iso vanilline sur les amines utilisées pour la préparation des teintures pour cheveux. Aucune de ces aldéhydes ne donne des réactions aussi caractéristiques que la vanilline.