

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 30 (1939)
Heft: 6

Artikel: Dosage bromométrique des éthers des acides aminobenzoïques : dosage de l'anesthésine et de la novocaïne
Autor: Valencien, Charles / Deshusses, Jean
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982514>

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>

des résultats trop élevés. Mais ici la divergence va si loin, qu'elle ne peut s'expliquer que par une destruction de l'acide.

Nous arrivons au terme de ce court travail. Avant de terminer il convient de dire un mot encore sur chacun des deux vins qui firent l'objet de ce mémoire. Comment se fait-il que le vin d'Orbe ait pu supporter si longtemps l'état de vidange sans subir d'altération profonde en l'absence de tout antiferment. L'analyse chimique peut nous donner une réponse. Nous croyons la trouver dans les hautes teneurs en acides tartrique et lactique, qui jouent ici le rôle d'agents conservateurs. L'action antiseptique de l'acide lactique est connue et il est fréquemment employé en thérapeutique. Se trouvant dans une proportion relativement forte dans le vin d'Orbe (4,3 g/l), il intervient efficacement pour sa conservation.

Les caractéristiques du vin de Villette sont les suivantes: Il n'a pas subi la rétrogradation malo-lactique; son chiffre d'alcalinité est beaucoup trop faible. Par ailleurs, sa teneur en sulfates est trop élevée. Ces deux anomalies se juxtaposent pour ainsi dire. Nous ne pouvons les expliquer qu'en supposant, que par des soufrages trop fréquents il y eut la formation d'acide sulfurique par oxydation, ou encore, introduction d'acide sulfurique accidentellement lors de la désinfection du fût, qui par la suite aurait été insuffisamment rincé. L'état favorable pour la seconde fermentation n'ayant pu se produire dans cette circonstance, l'acide malique est demeuré intact et c'est lui qui communique au vin cette saveur acide, ce goût de «vert» désagréable, que chacun connaît, pour avoir goûté à des raisins mal mûrs.

Dosage bromométrique des éthers des acides aminobenzoïques.

Dosage de l'anesthésine et de la novocaïne

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

Dans nos précédents travaux, nous avons appliqué la bromométrie au dosage de l'aniline contenue dans les teintures pour cuir¹⁾ et à celui des éthers des acides o. et p. oxybenzoïque²⁾. Depuis nous avons fait quelques recherches pour étendre cette méthode de dosage à d'autres corps que ceux qui viennent d'être énumérés. Nous avons en particulier étudié l'acide p. aminobenzoïque à partir duquel on prépare aujourd'hui quelques anesthésiques.

Nous sommes arrivés à la conclusion que la bromométrie est une méthode commode non seulement de dosage des éthers des acides o. et p. aminobenzoïques mais aussi d'identification de ces éthers.

¹⁾ Valencien et Deshusses, Dosage de l'aniline contenue dans les teintures pour cuir et dans les matières colorantes pour étoffes. Mitt. **29**, p. 119 (1938).

²⁾ Valencien et Deshusses, Identification des éthers de l'acide salicylique et dosage bromométrique de ces éthers; dosage bromométrique des éthers de l'acide p. oxybenzoïque. Mitt. **30**, p. 85 et 88 (1939).

La technique du dosage est identique à celle que nous avons exposée dans nos précédents mémoires. Nous la résumons brièvement.

Le principe de la méthode repose sur le fait que le chlorhydrate d'un éther de l'acide o. ou p. aminobenzoïque additionné de brome se transforme en un dérivé dibromé insoluble. L'excès de brome est détruit par du iodure de potassium et l'iode mis en liberté est titré au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium.

Appareillage.

Comme dans nos travaux précédents, nous nous sommes servis, comme récipients où nous effectuons la bromuration, de flacons poudriers à large col, ajustés à l'émeri, d'une contenance de 300 cm³.

Solutions.

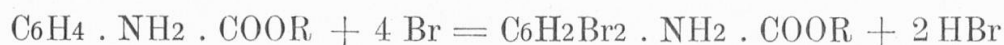
1. Solution de «bromate». Dissoudre 18,5 g de bromure de potassium et 1,4 g de bromate de potassium dans 500 cm³ d'eau distillée.
2. Solution titrée d'hyposulfite de sodium N/20.
3. Solution de iodure de potassium à 20%.

Méthode de dosage.

On fixe d'abord la valeur en brome de la solution d'hyposulfite puis on mesure le volume (V) d'hyposulfite nécessaire pour doser l'iode provenant de la décomposition du iodure de potassium par le brome, que libère un volume donné de la solution de «bromate». Dans ce but, on introduit dans une série de flacons 5, 10, 20 cm³ de la solution de bromate. On ajoute 25 cm³ d'eau distillée puis 5 cm³ d'acide chlorhydrique 3 N. On ferme rapidement le flacon. La solution se colore en jaune par suite de la mise en liberté de brome. On abandonne les flacons dans un frigo pendant une heure environ. On retire le flacon du frigo, puis on soulève légèrement le bouchon. On laisse couler entre le bouchon et le col du flacon 5 cm³ de la solution de iodure de potassium. Le brome décompose le iodure et met en liberté l'iode. On agite le flacon puis on lave le bouchon et le col du flacon avec de l'eau distillée. Finalement, on titre l'iode au moyen de la solution d'hyposulfite. Pour doser un éther d'un acide aminobenzoïque, on introduit dans un flacon poudrier, un volume déterminé de la solution de l'éther puis 5 cm³ (ou davantage selon la quantité d'éther à doser) de la solution de «bromate» (correspondant à un volume V d'hyposulfite); on ajoute l'acide chlorhydrique. On agite le flacon et on le porte dans un frigo où il séjourne jusqu'à ce qu'il se soit refroidi fortement. On retire le flacon du frigo, on soulève légèrement le bouchon et on introduit le iodure de potassium. On titre l'iode provenant de la décomposition du iodure de potassium par le brome en excès avec de l'hyposulfite. Soit V' le volume de la solution d'hyposulfite nécessaire pour titrer l'iode. La quantité de brome ayant réagi avec l'éther d'un acide aminobenzoïque est donnée par la formule suivante: $(V - V') Q$.

Calculs.

Nos recherches ont montré qu'au cours de la bromuration, les éthers des acides aminobenzoïques se transformaient en dérivés dibromés selon l'équation suivante:



Quatre atomes de brome participent donc à la réaction. Nous avons calculé nos facteurs de transformation en nous basant sur cette équation.

Nous avons d'abord reconnu que l'acide p. aminobenzoïque ne se laisse pas doser par la méthode bromométrique, car il se forme au cours de la bromuration un mélange d'acide 3,5 dibromo p. aminobenzoïque et de tribromaniline comme Beilstein et Geitner l'avaient déjà constaté en préparant le dérivé dibromé de l'acide p. aminobenzoïque.

Le p. aminobenzoate d'éthyle, connu sous le nom d'anesthésine ou de benzocaïne, est l'éther le plus connu de cet acide. Nous avons donc choisi cet éther pour appliquer la méthode bromométrique au dosage des éthers de l'acide p. aminobenzoïque.

Nous avons dissous une quantité pesée de p. aminobenzoate d'éthyle dans de l'acide chlorhydrique N et porté la solution à un volume déterminé au moyen d'eau distillée. Les résultats de nos dosages sont consignés dans le tableau ci-dessous:

1^{re} expérience. Solution: 0,4 g p. aminobenzoate d'éthyle dans 500 cm³ eau.
(1 cm³ = 0,8 mg)

cm ³ solution p. aminobenzoate d'éthyle	cm ³ solution bromate	cm ³ eau	cm ³ HCl 3 N	V ₁	V - V ₁	mg brome entrés en réaction	mg p. amino- benzoate d'éthyle
5,0 (= 4,0 mg)	5,0	15	10	8,03	1,92	7,69	3,97
6,0 (= 4,8 »)	5,0	15	10	7,56	2,34	9,37	4,84
10,0 (= 8,0 »)	5,0	10	10	6,06	3,89	15,57	8,04
10,0 (= 8,0 »)	5,0	10	10	6,10	3,85	15,42	7,96
15,0 (= 12,0 »)	5,0	5	10	4,12	5,83	23,35	12,05

2^e expérience. Solution: 0,2 g p. aminobenzoate d'éthyle dans 500 cm³ eau.
(1 cm³ = 0,4 mg)

5 (= 2,0 mg)	5,0	15	10	8,94	1,01	4,04	2,08
5 (= 2,0 »)	5,0	15	10	8,96	0,99	3,96	2,04
10 (= 4,0 »)	5,0	10	10	8,06	1,89	7,57	3,91
10 (= 4,0 »)	5,0	10	10	8,03	1,92	7,69	3,97
15 (= 6,0 »)	5,0	5	10	7,01	2,94	11,77	6,07

Au cours de la bromuration, il se forme le 3,5 dibromo p. aminobenzoate d'éthyle. Nous avons calculé l'éther à partir du poids de brome entré en réaction au moyen du facteur 0,5164.

Nous avons vérifié que le corps obtenu est bien un dérivé dibromé et non un dérivé monobromé. *J. Dinet*³⁾ a isolé un dérivé monobromé fondant

³⁾ *Jean Dinet*, Contribution à l'étude de l'halogénéation de quelques corps aromatiques par le mélange hydracide-eau oxygénée. Thèse pharmacie, Lyon 1934.

à 90° au cours de ses recherches sur l'halogénéation de l'anesthésine au moyen d'un mélange d'eau oxygénée et d'acide bromhydrique.

Pour avoir une quantité de dibromoanesthésine suffisante pour en faire une analyse, nous avons soumis cette amine à la bromuration en suivant les deux méthodes suivantes:

1. Nous avons dissous 1,5 g de paraminobenzoate d'éthyle dans 30 cm³ d'acide acétique glacial puis ajouté 3,5 g de brome en solution dans 20 cm³ d'acide acétique glacial. Après un repos d'un quart d'heure, nous avons coulé le mélange dans de l'eau. Le dérivé bromé précipite. Il a été recueilli par filtration et séché à l'air. Nous avons obtenu 3,5 g de dérivé bromé brut.

Pour le purifier, nous l'avons dissous dans de l'alcool à 95° bouillant puis nous avons additionné l'alcool d'eau, petit à petit, jusqu'à formation d'un trouble que l'on fait disparaître par chauffage de la solution.

Par refroidissement, la solution abandonne le dérivé bromé.

Le dibromoparaminobenzoate d'éthyle cristallise en aiguilles blanches, courtes, fines et enchevêtrées, formant un feutre sur le filtre. Il est soluble dans l'alcool méthylique et éthylique, dans le benzène, chloroforme, peu soluble à froid dans l'éther de pétrole.

Recristallisé dans l'alcool, il fond à 108° et recristallisé une seconde fois dans l'éther de pétrole, il fond à 107—107,5°.

2. Notre seconde méthode consiste à bromer le p. aminobenzoate d'éthyle dans de l'eau de brome, nous rapprochant ainsi des conditions de bromuration de notre méthode de dosage.

Nous avons dissous 0,2 g de p. aminobenzoate d'éthyle dans de l'acide chlorhydrique N puis versé cette solution dans un mélange de 0,30 g de bromate de potassium et 3,70 g de bromure de potassium dissous dans 200 cm³ d'eau. Après addition d'acide chlorhydrique, le brome se dégage et le dibromo p. aminobenzoate d'éthyle précipite. L'excès de brome est détruit avec du iodure de potassium et l'iode mis en liberté est éliminé avec une solution d'hyposulfite de soude. Nous avons obtenu 0,30 g de produit. Le produit de cette bromuration recristallisé dans l'alcool présente un point de fusion de 107—108°.

Dosage du brome.

Nous avons dosé le brome dans le dérivé bromé par la méthode Liebig. 0,2094 g de produit ont donné 0,2437 g de bromure d'argent.

Br calculé pour C₉ H₉ O₂ NBr₂: 49,49%, trouvé 49,52%.

Au cours du dosage bromométrique du p. aminobenzoate d'éthyle, il se forme donc un dérivé dibromé, le 3,5. dibromo p. aminobenzoate d'éthyle.

Les éthers de l'acide o. aminobenzoïque peuvent être dosés avec la même facilité par la méthode bromométrique. Nous avons choisi pour nos

études les éthers méthylique et éthylique que nous avons transformés en chlorhydrates. Les résultats de nos dosages sont consignés dans le tableau ci-dessous:

3^e expérience. Solution: 0,8 g o. aminobenzoate de méthyle dans 500 cm³ eau distillée. (1 cm³ = 1,6 mg)

cm ³ solution o. aminobenzoate de méthyle	cm ³ solution bromate	cm ³ eau	V ₁	V—V ₁	mg brome entrés en réaction	mg o. amino- benzoate de méthyle
3 (= 4,8 mg)	5	17	4,90	2,688	10,336	4,88
3 (= 4,8 »)	5	17	4,60	2,688	10,336	4,88
5 (= 8,0 »)	5	15	3,20	4,388	16,874	7,97
5 (= 8,0 »)	6	14	4,72	4,386	16,866	7,97
10 (= 16 »)	7	8	1,75	8,873	34,121	16,12
10 (= 16 »)	8	7	3,37	8,771	33,729	15,94
15 (= 24 »)	10	0	1,92	13,257	50,979	24,09

4^e expérience. Solution: 0,4 g o. aminobenzoate d'éthyle dans 500 cm³ eau distillée. (1 cm³ = 0,8 mg)

cm ³ solution o. aminobenzoate d'éthyle	cm ³ solution bromate	cm ³ eau	V ₁	V—V ₁	mg brome entrés en réaction	mg o. amino- benzoate d'éthyle
3 (= 2,4 mg)	5	17	6,35	1,238	4,760	2,45
3 (= 2,4 »)	5	17	6,33	1,258	4,837	2,49
5 (= 4,0 »)	5	15	5,53	2,058	7,914	4,08
5 (= 4,0 »)	5	15	5,57	2,018	7,760	4,00
5 (= 4,0 »)	5	10	5,55	2,038	7,837	4,04
10 (= 8,0 »)	5	10	3,47	4,118	15,835	8,17
15 (= 12,0 »)	6	4	3,02	6,086	23,403	12,08

5^e expérience. Solution: 0,8 g o. aminobenzoate d'éthyle dans 500 cm³ eau distillée. (1 cm³ = 1,6 mg)

5 (= 8,0 mg)	5	15	3,59	3,998	15,374	7,94
5 (= 8,0 »)	6	14	5,05	4,056	15,597	8,05
10 (= 16,0 »)	7	8	2,60	8,023	30,902	15,96
10 (= 16,0 »)	8	7	4,08	8,061	30,998	16,00
15 (= 24,0 »)	10	6	3,05	12,127	46,634	24,08

L'o. aminobenzoate de méthyle se transforme, au cours du dosage bromométrique de cet éther en 3,5 dibromo 2 aminobenzoate de méthyle et l'éther éthylique en 3,5 dibromo 2 aminobenzoate d'éthyle.

En partant de ce fait, nous avons calculé les facteurs suivants qui permettent d'obtenir l'éther désiré à partir du brome entré en réaction: 0,4726 pour l'o. aminobenzoate de méthyle et 0,5164 pour l'o. aminobenzoate d'éthyle.

Pour étudier les propriétés de ces dérivés bromés, nous avons procédé à leur bromuration par les deux méthodes que nous avons décrites à propos de l'anesthésine.

Le dibromo o. aminobenzoate de méthyle cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches solubles facilement à chaud dans l'alcool méthylique et éthylique, soluble à froid dans le benzène, tétrachlorure de carbone, soluble à chaud dans l'éther de pétrole, elles fondent à 88,5—89°, température légèrement plus basse que celle indiquée par Rosenthaler pour ce corps (90°).

Le dibromo o. aminobenzoate d'éthyle présente les mêmes propriétés que l'éther méthylique et fond à 76—77°.

Nous avons dosé le brome dans le 3,5. dibromo o. aminobenzoate d'éthyle par la méthode de *Liebig*⁴⁾.

0,3046 g de produit ont donné 0,3525 g de bromure d'argent.

Br calculé pour $C_9 H_9 O_2 N Br_2$: 49,49%, trouvé: 49,24%.

Dosage de la novocaïne.

Après avoir constaté que les éthers des acides aminobenzoïques se laissent facilement doser par bromométrie, nous avons recherché si le p. aminobenzoyldiéthylaminoéthanol pouvait l'être également par la même méthode.

Les résultats de nos recherches nous permettent de conclure que, dans certaines conditions, la novocaïne peut être dosée par bromométrie.

La technique du dosage est identique à celle qui a été exposée plus haut. La quantité de novocaïne ne doit toutefois pas excéder 15 mg dans 50 cm³ d'eau distillée sinon, lorsqu'on détruit l'excès de brome au moyen de iodure de potassium, l'iode mis en liberté forme un précipité avec la dibromonovocaïne (un produit d'addition probablement) qui ne se laisse décomposer que très difficilement par l'hyposulfite. Il en résulte que la quantité de brome en excès est trop faible d'où par voie de conséquence, une quantité trop forte de novocaïne.

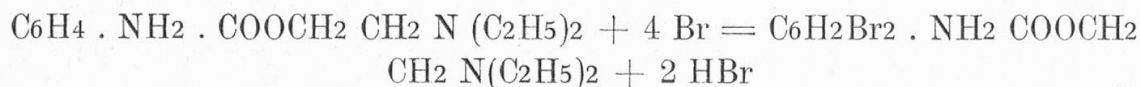
6^e expérience. Solution: 0,20 g novocaïne dans 500 cm³ eau distillée.

(1 cm³ = 0,4 mg novocaïne)

cm ³ solution novocaïne	cm ³ solution bromate	cm ³ eau	V ₁	V—V ₁	mg brome entrés en réaction	mg novocaïne
5 (= 2,0 mg)	5	40	6,94	0,58	2,243	1,91
5 (= 2,0 »)	5	40	6,91	0,61	2,359	2,01
10 (= 4,0 »)	5	35	6,30	1,22	4,719	4,02
10 (= 4,0 »)	5	35	6,32	1,20	4,641	3,96
15 (= 6,0 »)	5	30	5,71	1,81	7,001	5,97
20 (= 8,0 »)	5	25	5,12	2,40	9,283	7,916
25 (= 10,0 »)	5	20	4,53	2,99	11,605	9,896

⁴⁾ *Rosenthaler*, Ueber einige Bromderivate aromatischer Ester. Pharm. Acta Helv., 12^e année, p. 8 (1937).

Nous avons vu qu'au cours du dosage par bromuration, les éthers de l'acide p. aminobenzoïque se transforment en dérivés dibromés 3,5. La novocaïne donne également un semblable dérivé bromé:



Nous avons donc calculé le facteur suivant permettant de connaître le poids de chlorhydrate de novocaïne à partir de la quantité de brome entrée en réaction 0,8528.

Ce dérivé dibromé a du reste déjà été obtenu par *Denoyel*⁵⁾ par une autre méthode de bromuration.

Identification de l'anesthésine et de la novocaïne par bromuration.

Divers auteurs ont signalé que l'eau de brome forme un précipité avec la novocaïne et l'anesthésine. Certains, même, ont proposé d'utiliser cette réaction pour caractériser ces substances.

*Sanchez*⁶⁾ identifie la novocaïne par le précipité jaune, soluble à chaud, que donne l'eau de brome en présence de novocaïne.

*Baton*⁷⁾ signale que l'eau de brome forme un précipité jaune avec la cocaïne et la novocaïne et que l'anesthésine donne un précipité blanc ou jaune si l'eau de brome est en excès.

Enfin, indiquons que *Wagenaar*⁸⁾ a observé la formation de cristaux lorsqu'on fait réagir l'eau de brome avec la novocaïne.

Nous avons fait quelques recherches pour fixer la sensibilité limite de cette réaction. Pour la novocaïne, nous avons procédé ainsi: La solution est additionnée d'eau de brome en excès. Après avoir noté la réaction, on ajoute un cristal d'iodure de potassium puis une petite goutte d'hypo-sulfite. Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous:

Novocaïne

mg	cm ³ eau	Eau de brome en excès	Après addition de iodure de potassium	Après addition d'hypo-sulfite
1,0	1,0	précipité jaune	précipité brunâtre	aiguilles blanches
0,5	0,5	id.	id.	id.
0,25	0,25	id.	id.	id.
0,50	1,0	id.	id.	pas de formation d'aiguilles
0,05	0,1	id.	id.	
0,25	1,0	faible précipité	faible précipité	id.
0,05	0,5	id.	id.	id.

5) *P. Denoyel*, Contribution à l'étude de la bromuration de la novocaïne et de quelques alcaloïdes par le mélange hydracide-eau oxygénée. Thèse Pharmacie, Lyon, 1929.

6) *Sanchez*, Identification de la novocaïne. Ann. Chim. Anal. T. 23, p. 137 (1918).

7) *Baton*, Exposé de l'état actuel de nos connaissances sur les réactions pharmacognosiques des principaux anesthésiques locaux. Thèse Pharmacie, Lyon, 1928.

8) *Wagenaar*, Mikrochemie, T. 12, p. 143 (1933).

Anesthésine

mg	cm ³ eau	Eau de brome en excès	Après addition de iodure de potassium	Après addition d'hyposulfite
1,0	1,0	précipité blanc	—	précipité blanc formé par de petites aiguilles
0,5	0,5	id.	—	id.
0,1	0,1	id.	—	id.
0,5	1,0	id.	—	id.
0,25	0,5	id.	—	id.
0,05	0,1	id.	—	trouble laiteux; quelques aiguilles

Pour la novocaïne, la sensibilité de la réaction est accrue et la forme des cristaux est plus caractéristique si l'on évapore à sec la solution qui contient la novocaïne et si l'on ajoute au résidu d'évaporation l'eau de brome puis un cristal de iodure de potassium enfin, une goutte d'une solution concentrée d'hyposulfite. Dans ce cas, il apparait des cristaux bien formés et la sensibilité limite de la réaction est de 0,025 mg.

Pour l'anesthésine, la sensibilité limite est de 0,05 mg dissous dans 0,1 cm³ d'eau.

Nos recherches montrent que la novocaïne aussi bien que l'anesthésine donnent un précipité avec l'eau de brome. Cette réaction n'est donc pas plus spécifique pour la novocaïne que la plupart des réactions colorées.

Nous avons fait ensuite quelques essais pour tenter de caractériser la novocaïne et l'anesthésine au moyen de réactions colorées.

*Batta et Génot*⁹⁾ ont signalé une réaction qui permet de différencier la novocaïne de la cocaïne. Un mélange de résorcine et d'acide nitrique donne une coloration rouge avec la novocaïne. Nous avons constaté que l'anesthésine donne la même réaction. Celle-ci n'est donc pas spécifique pour la novocaïne.

*Ekkert*¹⁰⁾ signale une réaction de l'anesthésine par formation de bleu d'indophénol. Nous avons reconnu que la novocaïne donne une réaction semblable.

*Reichardt*¹¹⁾ a proposé de doser colorimétriquement la novocaïne en se basant sur le fait que la novocaïne donne avec la vanilline en présence d'acide chlorhydrique une coloration jaune. Cette réaction n'est pas spécifique et d'autres aldéhydes fournissent également une coloration jaune avec l'anesthésine ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous:

Réactif	Acide p. aminobenzoïque	Anesthésine	O. aminobenzoate d'éthyle
Vanilline	jaune	jaune	jaune
Isovanilline . . .	jaune	jaune	jaune
Orthovanilline . .	jaune	jaune, légèrement orangé	jaune, légèrement orangé
Pipéronal	jaune	jaune	jaune
Aldéhyde salicylique	jaune	jaune	jaune

⁹⁾ *Batta et Génot*, Différenciation du chlorhydrate de cocaïne, de la novocaïne et de la stovaine. Ann. Chim. Anal., T. 27, p. 25 (1922).

¹⁰⁾ *Ekkert*, Erkennung organischer Verbindungen im besonderen von Arzneimitteln, p. 11.

¹¹⁾ *Reichardt*, Sur le dosage de la novocaïne. Ann. Chim. Anal., mars 1939, p. 71.

*Sanchez*¹²⁾ a publié un mémoire dans lequel il propose de caractériser la novocaïne au moyen d'un réactif en une solution aqueuse saturée de furfurool puis additionnée d'acide acétique. Cette réaction n'est pas spécifique pour la novocaïne.

Nos recherches nous ont conduit aux constatations suivantes avec un réactif préparé en mélangeant dix gouttes de furfurool dans 10 cm³ d'acide acétique glacial:

Acide p. aminobenzoïque:	coloration rouge.
Anesthésine:	coloration rouge.
Novocaïne:	coloration rouge.
o. aminobenzoate de méthyle:	coloration rouge.
o. aminobenzoate d'éthyle:	coloration rouge.

Nous avons ensuite essayé la p. diméthylaminobenzaldéhyde qui s'est révélée dans certains cas comme un réactif précieux.

Notre réactif¹³⁾ a été préparé en dissolvant 5 g de cette aldéhyde dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique 1—5.

Les résultats de nos recherches sont les suivants:

Novocaïne: Le réactif versé sur des cristaux donne une coloration rouge.

En solution aqueuse, on obtient une coloration rouge à rouge orangé foncé. Cette coloration vire au jaune à chaud pour redevenir rouge à froid. Pas de formation de précipité.

Anesthésine: Le réactif versé sur des cristaux fournit un précipité jaune orangé. En solution, il y a formation d'un abondant précipité jaune orangé.

Dibromoanesthésine: Aucune coloration ni à froid ni à chaud.

Chlorhydrate d'o. aminobenzoate de méthyle: Solution rouge orangé.

Chlorhydrate d'o. aminobenzoate d'éthyle: Solution rouge orangé.

Acide p. aminobenzoïque: En solution aqueuse, coloration jaune, après quelques secondes formation d'un précipité jaune.

Acide o. aminobenzoïque: En solution aqueuse, coloration rouge orangé. Pas de précipité immédiatement. Dépôt d'aiguilles après 15 à 20 minutes.

Ce réactif présente donc un intérêt certain et des recherches ultérieures nous permettrons de préciser si d'autres anesthésiques locaux donnent des réactions susceptibles d'être retenues pour caractériser ces corps.

Baton a signalé dans sa thèse que l'acide silicotungstique en solution à 5% ne donne pas de précipité avec l'orthoforme, paraforme, stovaïne en solution à 1% tandis que la novocaïne en solution à 0,01% ne donne qu'un louche.

¹²⁾ *Sanchez*, Nouvelle réaction pour caractériser la novocaïne et nouveaux procédés pour doser la novocaïne. *Ann. Chim. Anal.*, T. 39, p. 249 (1934).

¹³⁾ *Vial*, Contribution à l'étude des réactions de la p. diméthylaminobenzaldéhyde en particulier avec les principaux antisyphilitiques arsenicaux. Thèse Pharm. Lyon, 1921.

Nous avons constaté que l'anesthésine forme avec l'acide silicotungstique, dans des conditions bien déterminées, un silicotungstate cristallin. Il en est de même de l'o. aminobenzoate d'éthyle.

Pour préparer le silicotungstate d'anesthésine, nous avons transformé 0,5 g d'anesthésine en chlorhydrate au moyen d'acide chlorhydrique normal. A la solution aqueuse concentrée, nous avons ajouté une solution d'acide silicotungstique. Il se forme un précipité blanc amorphe puis il se dépose un corps huileux brunâtre qui cristallise en un mélange de cristaux blancs et de masses brunâtres.

Nous avons recristallisé cette substance dans de l'eau chaude. Il se forme par refroidissement de jolies aiguilles blanches dont la formule est: $(C_9 H_{11} O_2 N)_4 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$.

Analyse:

1,0695 g ont donné 0,8555 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$.

1,0552 g ont donné 13,4 cm³ N₂ à 17,5° et 727 mm.

$SiO_2 \cdot 12 WO_3$ calculé pour $(C_9 H_{11} O_2 N)_4 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 80,32%,
trouvé: 79,88%.

N₂ calculé pour $(C_9 H_{11} O_2 N)_4 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,58%,
trouvé: 1,40%.

Le silicotungstate d'o. aminobenzoate d'éthyle se prépare de la même façon et a la même formule:

0,9048 g ont donné 0,7286 g $SiO_2 \cdot 12 WO_3$.

1,0240 g ont donné 12,7 cm³ N₂ à 15° et 726 mm.

$SiO_2 \cdot 12 WO_3$ calculé pour $(C_9 H_{11} O_2 N)_4 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 80,32%,
trouvé: 80,52%.

N₂ calculé pour $(C_9 H_{11} O_2 N)_4 \cdot 2 H_2 O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3$: 1,58%,
trouvé: 1,38%.

Le silicotungstate d'o. aminobenzoate d'éthyle cristallise en cristaux microscopiques blancs.

Résumé.

1. Nous avons dosé par la méthode bromométrique les éthers des acides ortho et para aminobenzoïque, en particulier l'anesthésine.
2. Nous avons dosé par la même méthode la novocaïne.
3. Au cours de ces dosages, il se forme un dérivé dibromé qui peut être utilisé pour caractériser ces éthers.
4. Nous avons étudié quelques réactions colorées de l'anesthésine et de la novocaïne. Les réactifs expérimentés (résorcine-acide nitrique; furfurole; vanilline, etc.) ne fournissent aucune réaction spécifique pour ces corps.