

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 35 (1944)
Heft: 1-2

Artikel: Réaction colorée pour la recherche de l'acide de p-chlorobenzoïque
Autor: Deshusses, Jean / Balavoine, Pierre
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983536>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 1.80
Suisse fr. 10.— par année. Prix des fascicules fr. 1.80

BAND XXXV

1944

HEFT 1/2

RÉACTION COLORÉE POUR LA RECHERCHE DE L'ACIDE DE p-CHLOROBENZOÏQUE

Par Dr *Jean Deshusses*, chimiste au Laboratoire cantonal de Genève
(Chef du laboratoire: Dr Pierre Balavoine, Chimiste cantonal)

J'ai rappelé dans un mémoire précédent les diverses réactions qui ont été proposées jusqu'ici pour la recherche des acides chlorobenzoïques et signalé le principe d'une nouvelle méthode pour identifier l'isomère ortho. Des travaux assez nombreux ont paru sur un agent conservateur appelé «mikrobinsäure» sans qu'aucun n'ait apporté un éclaircissement sur la nature de l'isomère qui entre dans la composition de ce produit; il s'agit vraisemblablement de l'acide p-chlorobenzoïque.

L'emploi de cet isomère en tant qu'agent conservateur a été provisoirement admis en Allemagne soit à l'état pur pour la conservation des enveloppes gélatineuses pour les viandes conservées soit en mélange avec de l'acide benzoïque dans le saumon ou les succédanés, jus de fruits, massepains, etc. (Revue internationale d'hygiène publique 1941, p. 12).

Actuellement, l'acide p-chlorobenzoïque présente donc seul de l'intérêt pour le chimiste hygiéniste appelé à identifier les agents conservateurs les plus divers dans les denrées alimentaires.

J'ai utilisé la méthode d'identification de l'acide ortho-chlorobenzoïque que j'ai décrite ailleurs pour la recherche de l'isomère para. Cette méthode, modifiée légèrement, s'est révélée très convenable au point de vue de la sensibilité et, de plus, elle a l'avantage de permettre une différenciation nette entre l'isomère ortho et l'isomère para.

Nitration de l'acide p-chlorobenzoïque

L'acide dinitro - 3,5 chloro - 4 benzoïque s'obtient aisément par la méthode *Kaiser*.

On arrose d'abord l'acide p-chlorobenzoïque avec de l'acide nitrique fumant. La réaction commence à température ordinaire. Le mélange s'échauffe et lorsque tout l'acide chlorobenzoïque est entré en solution, on verse le produit de nitration sur de la glace. On obtient d'abord le mononitro-3 qui, recristallisé dans de l'eau bouillante, fond à 181°. Cet acide ne donne pratiquement aucune coloration avec l'aniline.

L'acide mononitro-3 est ensuite traité avec un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant. On maintient le mélange quelque temps sur un bain-marie. On verse le produit de nitration sur de la glace et on recristallise l'acide dinitro dans de l'eau bouillante. On obtient ainsi des cristaux fusibles à 159,5—160° (159—161° selon *Kaiser*).

Cet acide réagit immédiatement à froid avec l'aniline pour former l'acide dinitro-diphénylamine-carboxylique étudié par *Kaiser*.

L'emploi de l'acide nitrique fumant étant peu recommandable pour exécuter une réaction analytique, j'ai cherché à nitrer l'acide para-chlorobenzoïque par un mélange de nitrate de potassium et d'acide sulfurique concentré ainsi que je l'ai fait pour l'acide ortho-chlorobenzoïque. J'ai obtenu un acide nitré qui se présente, après recristallisation dans l'eau bouillante, sous forme de cristaux un peu jaunâtres et fondant nettement à 136°. Je n'ai pas fixé la constitution de ce corps; il s'agit peut-être d'un acide trinitré ou d'un mélange d'acides di- et trinitré. Cet acide donne une réaction identique à celle de l'acide dinitro - 3,5 chloro - 4 benzoïque. J'ai donc adopté cette méthode de nitration pour la recherche de l'acide p-chlorobenzoïque.

Réaction de l'acide nitro p-chlorobenzoïque avec les amines aromatiques

Si l'acide mononitro ne réagit pas avec les amines aromatiques dans les conditions que j'ai adoptées, par contre l'acide dinitro et l'acide obtenu par l'action du nitrate de potassium en milieu sulfurique réagissent déjà à froid avec la plupart des amines aromatiques.

J'ai étudié dans un premier essai la réaction des acides précités avec quelques amines pour choisir celle qui paraît être la plus convenable pour servir de réactif. Voici comment j'ai opéré :

J'ai ajouté à une quantité déterminée d'acide nitro p-chlorobenzoïque (obtenu par nitration au moyen de nitrate de potassium en milieu sulfurique) contenue dans une éprouvette, 1 cm³ d'une solution alcoolique à 0,2 % d'une amine aromatique. J'ai évaporé à sec cette solution en plongeant l'éprouvette dans l'eau bouillante d'un bain-marie. J'ai repris le résidu avec un à deux cm³ d'alcool puis versé cette solution alcoolique dans un verre de montre. J'ai évaporé l'alcool à sec. Après avoir additionné le résidu contenu dans le verre de montre de 7 à 8 gouttes d'acide chlorhydrique à 10 %, j'ai versé sur les bords du verre de montre quelques gouttes de soude caustique à 10 %. Il se produit une coloration bleu violacé caractéristique rappelant celle d'une solution d'induline. J'ai noté l'intensité des colorations obtenues (réaction très forte: + + +; réaction forte: + +; réaction assez forte à faible: +; réaction négative: —).

	0,5 mg	0,25 mg	0,125 mg	0,05 mg
Aniline	+ + +	+ +	+ +	+
O-toluidine	+	+	+	+
P-toluidine	+ +	+ +	+	+
P-anisidine	+ + +	+ +	+	+
Monoacétyl p-phénylènediamine	+ +	+	+	—
I-naphtylamine	+ +	+ +	+	+
P-phénylènediamine	+	+	—	—
Benzidine	—	—	—	—

De toutes les amines étudiées, l'aniline donne la coloration la plus franche, influençant ainsi la sensibilité de la réaction. Cette amine est donc le réactif de choix pour la recherche de l'acide p-chlorobenzoïque. Contrairement à ce qui se passe pour l'acide ortho-chlorobenzoïque, l'acétyl-para-phénylènediamine produit une coloration moins bonne que l'aniline et la sensibilité de la réaction faite avec cette amine n'est pas très grande.

Sensibilité de la réaction

Les essais précédents permettent de fixer la sensibilité limite de la réaction. En prenant l'aniline comme réactif, on peut encore déceler 0,03 mg d'acide p-chlorobenzoïque.

J'ai tenu en outre à vérifier la sensibilité de la méthode de recherche de l'acide p-chlorobenzoïque telle que je l'ai décrite plus bas. La sensibilité limite de la méthode est 0,1 mg d'acide chlorobenzoïque.

Recherche de l'acide p-chlorobenzoïque dans les denrées alimentaires

Réactifs :

1^o Solution à 0,2 % d'aniline dans de l'alcool à 95°.

2^o Solution de soude caustique à 10 %.

3^o Acide chlorhydrique à 10 %.

Selon le cas qui se présente, l'agent conservateur est isolé par l'une ou l'autre des méthodes signalées dans le «Manuel suisse des denrées alimentaires». L'agent conservateur est ensuite transvasé dans une éprouvette.

Verser dans l'éprouvette 0,1 g. de nitrate de potassium et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré puis la plonger dans l'eau bouillante d'un bain-marie pendant 20 minutes. Retirer l'éprouvette du bain-marie et la laisser refroidir avant de diluer l'acide avec de l'eau distillée.

Extraire les produits de nitration au moyen de 15 cm³ d'éther dans un entonnoir à séparation. L'éther est ensuite lavé deux fois avec 15 cm³ d'eau distillée. Verser l'éther dans une éprouvette en prenant garde de ne pas entraîner des gouttelettes d'eau. Après évaporation de l'éther, plonger l'éprouvette dans l'eau bouillante d'un bain-marie pendant 15 à 20 minutes afin de sécher complètement les produits de nitration. Ajouter au résidu 1 cm³ de la solution alcoolique d'aniline. Evaporer l'alcool en plongeant l'éprouvette dans de l'eau bouillante puis reprendre le résidu de couleur orangé à jaune avec 1 à 2 cm³ d'alcool à 95 %. Verser la solution dans un petit verre de montre et évaporer l'alcool sur un bain-marie. Après refroidissement du verre de montre, ajouter au résidu 7 à 8 gouttes d'acide chlorhydrique puis verser sur les bords du verre de montre de la soude caustique goutte à goutte. La soude caustique forme au contact de l'acide p-chlorobenzoïque nitré une traînée bleu violacé caractéristique. Si la quantité d'acide chlorobenzoïque est suffisante, il se forme un précipité jaune à jaune orangé au contact des solutions de soude et d'acide. En ajoutant un léger excès de soude, le précipité disparaît et la solution prend une teinte uniforme bleu violacé dont la stabilité dépend de la quantité d'acide p-chlorobenzoïque en présence.

Recherche de l'acide p-chlorobenzoïque en présence d'autres agents conservateurs

A. En présence d'acide benzoïque.

J'ai tenu à m'assurer que la présence d'acide benzoïque ne gêne en rien la réaction. J'ai expérimenté les mélanges d'acide p-chlorobenzoïque et d'acide benzoïque contenant de 5 à 75 % d'acide chlorobenzoïque en faisant pour chaque mélange la réaction avec des quantités de substance variant de 0,1 à 2 mg. (réaction très forte: +++; réaction forte: ++; réaction assez forte à faible: +; réaction douteuse: +?; réaction négative: —).

Mélanges d'acides p-chlorobenzoïque et benzoïque contenant

	75 %	50 %	25 %	10 %	5 %	a. chlorobenzoïque
2 mg	+++	+++	+++	+	+	faible
1 mg	+++	+++	++	+	+	très faible
0,5 mg	++	+	+	+	+	?
0,25 mg	+	+	+	+	—	—
0,1 mg	+	+	+	+	—	—

On peut donc déceler l'acide p-chlorobenzoïque dans les mélanges d'acides benzoïque et chlorobenzoïque ne contenant que 5 % de ce dernier acide si l'on prend 2 mg au moins de substance pour faire la réaction. Pour les mélanges à 10 % d'acide chlorobenzoïque, 1 mg. suffit pour obtenir une réaction positive.

B. En présence d'acide cinnamique.

La présence de l'acide cinnamique apporte une perturbation à la réaction, du moins dans les mélanges contenant moins de 50 % d'acide chlorobenzoïque. Après dilution du mélange nitrant avec de l'eau, la solution est légèrement colorée en jaune. En lavant l'éther avec de l'eau, la majeure partie du colorant jaune est éliminée. Toutefois, pour les mélanges contenant 5,10 ou 25 % d'acide chlorobenzoïque, cette élimination est insuffisante. On le constate au cours des opérations car il reste sur le verre de montre, après condensation avec l'aniline, un résidu de couleur brunâtre à rouge brunâtre. Lorsque l'on ajoute la soude caustique, on constate bien un virage de la teinte, mais au lieu d'obtenir la coloration bleu violet caractéristique, on observe une teinte fugitive verdâtre ou grisâtre.

Mélanges d'acide p-chlorobenzoïque et cinnamique contenant

	75 %	50 %	25 %	10 %	5 %	a. chlorobenzoïque
2 mg	+++	+++	+	—	—	
1 mg	+++	++	+	—	—	
0,5 mg	++	+	+	—	—	
0,25 mg	+	+	—	—	—	
0,1 mg	+ faible	+ faible	—	—	—	

On peut conclure qu'un mélange contient plus de 75 % d'acide cinnamique si l'on constate que l'eau de lavage de l'éther est fortement colorée en jaune et que la réaction présente une coloration verdâtre à jaune verdâtre. Dans ce cas il faut éliminer l'acide cinnamique du mélange pour obtenir une réaction positive.

C. En présence d'acide salicylique.

L'acide salicylique ne trouble pas sensiblement la réaction. Bien que fortement colorés en jaune, les produits de nitration de cet acide sont très solubles dans l'eau et le lavage de l'éther en entraîne la majeure partie. Cependant, pour les mélanges contenant moins de 25 % d'acide p-chlorobenzoïque, il est nécessaire de nitrer 2 mg. au moins de substance pour obtenir une réaction qui ne laisse aucun doute.

Mélanges d'acide p-chlorobenzoïque et salicylique
contenant

	75 0/0	50 0/0	25 0/0	10 0/0	5 0/0	a. chlorobenzoïque
2 mg	+++	+++	++	+	+	
1 mg	+++	++	+	+	+	?
0,5 mg	++	+	+ faible	+ très faible	+	*
0,25 mg	+	+	+ très faible	—	—	
0,1 mg	+ faible	+	+	—	—	

D. En présence d'acide ortho-chlorobenzoïque.

La présence d'une faible quantité de l'isomère ortho dans l'acide para-chlorobenzoïque influence notablement la coloration de la réaction. Au lieu d'être d'un bleu violacé, elle devient violacé ou rouge violacé. La réaction de l'isomère para s'efface complètement au profit de l'isomère ortho dans les mélanges contenant plus de 50 0/0 d'acide ortho.

Mélanges d'acide ortho-chlorobenzoïque et d'acide para-chlorobenzoïque
contenant

	75 0/0	50 0/0	25 0/0	10 0/0	5 0/0	a. p-chlorobenzoïque
2 mg	violacé	rouge violacé	rouge brunâtre	rouge brunâtre	rouge brunâtre	
1 mg	id.	id.	id.	id.	id.	

E. En présence de p-oxybenzoate de méthyle.

La nitration du p-oxybenzoate de méthyle produit des dérivés nitrés de couleur jaune assez solubles dans l'eau. Ces produits de nitration ne troublent la réaction de l'acide p-chlorobenzoïque que dans les mélanges contenant moins de 25 0/0 d'acide p-chlorobenzoïque. Au lieu d'obtenir la teinte caractéristique, on observe à sa place une coloration jaune verdâtre à verte. Pour ces mélanges, il suffit alors de laver l'éther 3 fois au lieu de 2 avec 15 cm³ d'eau pour entraîner la presque totalité des substances qui troublent la réaction et obtenir une réaction positive.

Mélanges d'acide p-chlorobenzoïque et p-oxybenzoate de méthyle
contenant

	75 0/0	50 0/0	25 0/0	10 0/0	5 0/0	a. p-chlorobenzoïque
2 mg	+++	+++	+++	—	—	
1 mg	++	++	++	—	—	
0,5 mg	++	+	+ très faible	—	—	
0,25 mg	+	+	+ très faible	—	—	
0,1 mg	+ faible	+ très faible	+	—	—	

Pour la recherche de l'acide p-chlorobenzoïque dans les mélanges de p-oxybenzoate de méthyle contenant moins de 25 % d'acide chlorobenzoïque, il est nécessaire de laver 3 fois l'éther avec de l'eau. Les résultats de mes expériences, résumés dans le tableau ci-dessous, montrent, d'une part, que l'on peut obtenir une réaction positive dans les mélanges à 5 % d'acide p-chlorobenzoïque et, d'autre part, qu'en lavant 3 fois l'éther, on affaiblit considérablement l'intensité de la réaction.

Mélanges d'acide p-chlorobenzoïque et de p-oxybenzoate de méthyle
contenant

	10 %	5 %	a. p-chlorobenzoïque
2 mg	+	+	faible
1 mg	+	+	faible
0,5 mg	+ faible	+	très faible

Résumé

J'ai étudié une nouvelle réaction de l'acide p-chlorobenzoïque.

Cette réaction, sensible et spécifique, permet de déceler 0,05 mg. d'acide p-chlorobenzoïque.

Les acides benzoïque et salicylique, le p-oxybenzoate de méthyle ne troublent pas la réaction.

L'acide cinnamique doit être éliminé lorsqu'un mélange en contient plus de 75 %.

La technique de cette réaction est simple. On condense le produit de nitration de l'acide chlorobenzoïque avec de l'aniline pour former un acide nitrodiphénylamine-carboxylique. Cet acide donne avec la soude caustique à 10 % une coloration bleu violacé caractéristique.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Reaktion der p-Chlorbenzoesäure erörtert.

Diese empfindliche und spezifische Reaktion gestattet 0,05 mg p-Chlorbenzoesäure nachzuweisen.

Benzoesäure, Salicylsäure und p-Oxybenzoesäuremethylester beeinträchtigen die Reaktion nicht.

Zimtsäure muss abgetrennt werden, falls sie mehr als 75 % einer Mischung beträgt.

Die Reaktion ist einfach: Das Nitroderivat der p-Chlorbenzoesäure wird mit Anilin zu Nitro-diphenylaminocarboxylsäure kondensiert und letztere gibt mit 10%iger Natronlauge eine charakteristische, blau-violette Färbung.