

# Identification des amines contenues dans les teintures pour cheveux par chromatographie sur papier

Autor(en): **Deshusses, J. / Desbaumes, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **49 (1958)**

Heft 5

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982544>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Identification des amines contenues dans les teintures pour cheveux par chromatographie sur papier

Par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes*

(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

L'article 467, alinéa 2, de l'Ordonnance fédérale réglant le commerce des denrées alimentaires et de divers objets usuels, du 26 mai 1936, interdit l'usage de la para-phénylènediamine. Les autres amines couramment utilisées pour teindre les cheveux, la p-toluylènediamine, la p-aminodiphénylamine, le p-aminophénol etc., ne sont pas citées dans cet article. On peut, en conséquence, admettre qu'elles sont tolérées dans la composition des teintures pour cheveux par oxydation.

En ce qui concerne la surveillance du commerce des cosmétiques, la tâche de nos services consiste, entre autres, à déceler la présence éventuelle de la p-phénylènediamine dans les teintures pour cheveux et à interdire la vente de celles qui pourraient en contenir. Il est bien rare qu'on soit appelé à identifier les autres composants de ces teintures.

Pour isoler et identifier la p-phénylènediamine, le Manuel suisse des denrées alimentaires <sup>1)</sup> indique deux méthodes: celle de *Kreis* et celle de *Viollier* et *Studinger*.

La première consiste en une sublimation de l'amine isolée. Le point de fusion du sublimé, sa transformation en quinonedichloroimine et quelques réactions colorées conduisent à l'identification de la p-phénylènediamine.

Cette méthode, un peu modifiée, a été reprise par *Field* et *Cannon* <sup>2)</sup>. Ils préconisent, pour identifier la p-phénylènediamine, d'acétyler le sublimé puis de prendre le point de fusion du dérivé acétylé.

*Viollier* et *Studinger* séparent la p-phénylènediamine de la p-toluylènediamine par condensation avec de la benzaldéhyde. Le point de fusion du dérivé dibenzal assure l'identification de la p-phénylènediamine.

D'autres réactions ont été proposées par *Heim* <sup>3)</sup>, *Rosenthaler* <sup>4)</sup>, *Frehden* et *Goldschmidt* <sup>5)</sup>. Celle de *Griebel* <sup>6)</sup> est toutefois la plus fréquemment utilisée. Le problème de la séparation et de l'identification de la para-phénylènediamine, toluylènediamine, p-aminodiphénylamine et du p-aminophénol a fait l'objet d'un travail de *Deshusses* <sup>7)</sup> mais la méthode proposée, fondée notamment sur l'acétylation des bases, est d'une exécution délicate.

Pour surmonter les difficultés que nous rencontrons dans l'analyse des teintures pour cheveux, nous avons fait appel à la chromatographie sur papier.

Le succès de nos expériences montre qu'elle est la seule technique qui, pour le moment, permet une séparation et une identification des diverses bases utilisées dans les teintures pour cheveux par oxydation.

Depuis 1883, année où la Société Monnet et Cie de Paris fit breveter le procédé pour teindre les cheveux consistant à oxyder une solution de p-phénylènediamine par le chlorate de sodium, de nombreux corps aminés et phénoliques ont fait l'objet de brevets. Tous n'ont pas été retenus dans la pratique de la cosmétologie et les amines les plus couramment utilisées sont les suivantes:

p-Toluylènediamine	4-Nitro-o-phénylènediamine
m-Toluylènediamine	p-Aminodiphénylamine
p-Phénylènediamine	p-Aminophénol
N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine	Monométhyl-p-aminophénol
m-Phénylènediamine	m-Aminophénol
p-Phénylènediamine sulfonée	2,4-Diaminophénol
2-Nitro-p-phénylènediamine	2-Amino-4,6-dinitrophénol

Récemment, une nouvelle classe de produits tinctoriaux est apparue sur le marché, il s'agit de corps de la série aromatique possédant un ou deux groupes  $\beta$ -hydroxyléthylamino (voir B. F. 1.136.996), certains ont en outre un groupe nitro. Nous nous sommes procurés deux échantillons de ces substances, l'un est d'origine française (Xf), l'autre allemande (Xa).

Les teintures du commerce contiennent toujours plusieurs amines dans leur composition, qu'elles soient vendues sous forme de liquide, de crème ou de gelée car les teintes désirées ne peuvent être obtenues que par le mélange de corps oxydables dont les proportions respectives sont bien établies. A ces amines, on peut adjoindre des corps polyhydroxylés facilement oxydables ou de simples colorants dits d'aniline.

### Identification des amines par chromatographie sur papier

La méthode choisie est la chromatographie sur papier par voie ascendante.

#### *Papier*

Papier Whatman No 1, roulé en cylindre selon la technique usuelle.

#### *Solvants*

No 1	n-Butanol	70 ml
	HCl concentré	20 ml
	Eau distillée	40 ml

Après saturation et séparation des deux phases, la couche supérieure est seule conservée.

Nous avons retenu ce solvant après avoir essayé plus d'une cinquantaine de milieux de composition très différente. Il nous a donné les meilleurs résultats bien que, pour certaines amines, son pouvoir de séparation soit insuffisant, ce qui nous a obligés à nous servir de plusieurs révélateurs pour différencier les amines qui se séparent mal.

No 2            Ammoniaque à 2 % saturée de butanol normal

Ce solvant est utilisé pour séparer l'acide picramique de la p-phénylènediamine nitrée.

#### *Durée*

Avec le solvant No 1, l'expérience doit durer 14 heures au moins, soit une nuit. La hauteur du front du liquide est de 17 à 17,5 cm pour une température moyenne de 20°.

Pour le solvant No 2, la durée de l'expérience est de 8 à 9 heures.

#### *Révélateurs*

L'identification des diverses amines nécessite l'emploi de plusieurs révélateurs.

- |    |                               |        |
|----|-------------------------------|--------|
| 1. | Vanilline                     | 1 g.   |
|    | Acide chlorhydrique concentré | 100 ml |
|    | Eau distillée                 | 40 ml  |

Ce réactif fait apparaître les amines en jaune sur fond blanc. Font exception: la p-phénylènediamine qui vire rapidement au rouge vermillon, la p-aminodiphénylamine et la p-phénylènediamine sulfonée qui deviennent rouges. La tache formée par la N,N-diméthyl-p-phénylènediamine est d'abord jaune mais exposée à la lumière naturelle durant 72 h au moins, elle vire progressivement au rouge cerise. Le monométhyl-p-aminophénol n'est pas révélé par ce réactif pour les quantités utilisées en chromatographie.

- |    |                              |        |
|----|------------------------------|--------|
| 2. | Diméthyl-p-aminobenzaldéhyde | 1 g    |
|    | Acide chlorhydrique normal   | 100 ml |

Ce réactif fait apparaître la p-phénylènediamine, la p-toluylènediamine, la p-aminodiphénylamine, la p-phénylènediamine sulfonée en rouge; la m-phénylènediamine, la m-toluylènediamine, la N,N-diméthyl-p-phénylènediamine en jaune.

- |    |                        |       |
|----|------------------------|-------|
| 3. | Nitrate d'argent 0,1-n | 1 vol |
|    | Ammoniaque à 10 %      | 1 vol |

Ce réactif n'a d'utilité que pour déceler le monométhyl-p-aminophénol qui forme très rapidement une tache brunâtre.

- |    |                        |       |
|----|------------------------|-------|
| 4. | Acétaldéhyde           | 1 g   |
|    | Acide acétique glacial | 50 ml |
|    | Ethanol                | 50 ml |

Après pulvérisation du révélateur, le chromatogramme est porté dans une étuve chauffée à 100° pendant quelques minutes. La m-phénylènediamine fournit une tache jaune à fluorescence verte sous les rayons U. V. Ce réactif proposé par *Cuniasse* <sup>8)</sup> pour déceler la m-phénylènediamine n'est cependant pas spécifique pour cette amine. Nous avons observé la même fluorescence avec la m-toluylènediamine.

5. a)	Nitrite de sodium	0,5 g
	Acide chlorhydrique 0,1-n	100 ml
b)	Acide 1-naphtol-4-sulfonique	1 g
	Carbonate de sodium sec	10 g
	Eau distillée	100 ml

Ce réactif est surtout utile pour déceler le m-aminophénol et le 2,4-diaminophénol.

Pulvériser sans excès sur le chromatogramme d'abord le réactif a puis le b. Après emploi du réactif a, le 2,4-diaminophénol, selon les quantités en présence, peut déjà apparaître en rougeâtre, la couleur vire ensuite au rouge cerise après usage du réactif b.

Le m-aminophénol donne une coloration jaune tandis que celle du p-aminophénol et du monométhyl-p-aminophénol est bleue.

<i>R<sub>f</sub> des amines étudiées</i>	R <sub>f</sub>
p-Phénylènediamine	0,22 ± 0,02
2,4-Diaminophénol	0,26 ± 0,02
m-Phénylènediamine	0,27 ± 0,02
p-Toluylènediamine	0,28 ± 0,02
N,N-diméthyl-p-phénylènediamine	0,35 ± 0,04
m-Toluylènediamine	0,39 ± 0,02
2-Nitro-p-phénylènediamine	0,68 ± 0,03
Xa	0,73 ± 0,02
Xf	0,74 ± 0,02
p-Aminophénol	0,78 ± 0,02
m-Aminophénol	0,83 ± 0,03
Monométhyl-p-aminophénol	0,86 ± 0,03
4-Nitro-o-phénylènediamine	0,87 ± 0,02
p-Aminodiphénylamine	1
Acide picramique	1
Lavsonè Just	1

Certains de ces corps (nitro-p-phénylènediamine, nitro-o-phénylènediamine, l'acide picramique, Xa et Xf) attirent d'emblée l'attention des opérateurs par les taches jaunes que ces corps forment sur le chromatogramme avant l'emploi des révélateurs. Le corps Xa présente la particularité de virer au bleu en présence de vapeurs d'ammoniaque.

## Séparation des amines d'une teinture pour cheveux

### A. Teintures liquides

#### Réactifs

Ether oxyde sans peroxyde

Acétate d'éthyle

Acide chlorhydrique concentré et acide chlorhydrique-n

## Méthode

Additionner d'acide chlorhydrique concentré 15 à 20 ml de liquide jusqu'à réaction franchement acide. Refroidir le liquide puis le filtrer sur un filtre plissé humide. Recueillir le filtrat et le transvaser dans un petit appareil à séparation. Ajouter un volume d'éther égal à celui du filtrat, agiter l'appareil puis après repos de l'appareil, séparer la phase acide. Transvaser cette dernière dans un appareil à séparation, ajouter un volume égal d'éther, secouer l'appareil puis séparer la phase acide après repos de l'appareil.

Outre les corps gras et les substances neutres, l'éther peut contenir l'acide picramique, la nitro-phénylènediamine dans le cas des teintures du genre acajou, auburn, rouge Titien, rouge cuivre etc.

Rendre alcaline la phase acide au moyen d'ammoniaque, la transvaser dans un appareil à séparation. Ajouter un volume égal d'acétate d'éthyle, secouer l'appareil, séparer l'ester. Répéter l'opération avec le liquide alcalin. Réunir les deux fractions d'ester acétique, filtrer éventuellement l'ester. Extraire les amines en agitant l'ester avec 10 ml d'acide chlorhydrique normal. Séparer la solution acide qui est prête pour la chromatographie.

### *B. Teintures sous forme de gelée, crème etc.*

Peser 10 g de substance dans une capsule de porcelaine, ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique normal. Porter la capsule sur un bain-marie bouillant, brasser la masse au moyen d'une baguette de verre. Retirer la capsule du bain-marie lorsque la matière grasse s'est séparée ou que la matière gélifiante s'est prise en grumeaux. Laisser refroidir (éventuellement dans un frigorifique). Verser la masse sur un filtre plissé humide. Recueillir le filtrat puis poursuivre les opérations comme il est indiqué plus haut.

N.B. Certaines teintures ne contiennent qu'une quantité très faible d'amines. Dans ce cas, il ne faut utiliser que 5 ml d'acide chlorhydrique pour extraire les amines de l'ester acétique, ou si l'on a utilisé 10 ml d'acide chlorhydrique, il est nécessaire de concentrer la solution par évaporation de la solution sur un bain-marie.

## Analyse chromatographique de la solution des amines

### *Essai préliminaire*

La concentration en amines de la solution acide destinée à la chromatographie varie dans de très larges mesures; elle dépend de la marque commerciale d'une part et de la teinte d'autre part. Il est donc indispensable de faire un essai préliminaire pour se rendre compte, grosso modo, de cette concentration. Pour cela, on porte une goutte (10 mm<sup>3</sup>) de la solution sur un fragment de papier Whatman. Après évaporation du liquide, on verse sur la tache un goutte du réactif 1 (vanilline). Selon l'intensité de la coloration qui s'est produite, on déduit, lorsque l'on a acquis un peu de pratique, le volume du liquide à utiliser

pour l'analyse, soit 5 ou 10 mm<sup>3</sup>. Si la coloration a été très faible, il est nécessaire de concentrer la solution par évaporation sur un bain-marie, avant de la soumettre à l'analyse chromatographique.

### Mode opératoire

A 3 cm du bord inférieur d'une feuille de papier Whatman No 1, déposer, en un point, à l'aide d'une pipette capillaire, un volume déterminé de la solution (5–10 mm<sup>3</sup>). Prendre les précautions d'usage pour que le diamètre de la tache ne dépasse pas 5 mm.

Faire 5 taches identiques distantes les unes des autres de 3 cm. Rouler la feuille en cylindre et l'introduire dans l'appareil contenant le solvant.

Retirer le cylindre de papier après une nuit, le faire sécher. Découper la feuille de papier en cinq bandelettes. Pulvériser sur chaque bandelette un révélateur différent.

### Remarque

Lorsqu'on a pas encore acquis suffisamment de pratique, il est avantageux, lors de la préparation du chromatogramme, de déposer à côté de chaque tache formée par la solution à analyser, une série de chlorhydrates d'amines de référence (20 microgrammes de substance).

Il n'est pas toujours nécessaire de faire 5 chromatogrammes. C'est ainsi que si l'on utilise comme révélateur la diméthyl-p-aminobenzaldéhyde, on peut alors se passer du révélateur contenant l'acétaldéhyde et vice versa.

## Exemples d'une analyse chromatographique

### 1. Teinture blond doré clair Cf.

Chromatogramme	Révélateur	Nombre de spots	Rf	Couleur du spot	Observations
1	No 1 (vanilline)	2	a) 0,36 b) 0,76	jaune jaune	tache bien marquée
2	No 3 (nitrate d'argent)	3	a) 0,38 b) 0,79 c) 0,87	brunâtre brunâtre brunâtre	tache peu marquée
3	No 4 (acétaldéhyde)	3	a) 0,38 b) 0,79 c) 0,87	jaunâtre jaunâtre brunâtre	pas de fluorescence
4	No 5 (diazotation)	3	a) 0,39 b) 0,79 c) 0,87	rouge bleue bleue	

Cette teinture contient le 2,4-diaminophénol (Rf : 0,36-0,38-0,39), le p-aminophénol (Rf : 0,76-0,79) et le monométhyl-p-aminophénol (Rf : 0,87).

## 2. Teinture noir velours A

La feuille retirée de l'appareil présente une tache jaune (Rf 0,68). Il s'agit de la nitro-p-phénylènediamine.

Chromatogramme	Révélateur	Nombre de spots	Rf	Couleur du spot	Observations
1	No 1 (vanilline)	5	a) 0,35 b) 0,68 c) 0,77 d) 0,85 e) 1	jaune jaune jaune jaune rouge	très forte tache
2	No 2 (diméthylamino- benzaldéhyde)	6	a) 0,33 b) 0,40 c) 0,70 d) 0,79 e) 0,87 f) 1	rouge jaune rougeâtre jaune jaune rouge	tache soudée à la précédente
3	No 4 (acétaldéhyde)	6	a) 0,34 b) 0,40 c) 0,71 d) 0,80 e) 0,88 f) 1	brune jaunâtre jaune jaunâtre jaunâtre brunâtre	forte fluorescence
4	No 5 (diazotation)	6	a) 0,30 b) 0,38 c) 0,70 d) 0,78 e) 0,87 f) 1	bleue rouge/violacé rose bleue jaune bleuâtre	

Cette teinture contient de la p-toluylènediamine (Rf : 0,35-0,33-0,34), de la m-toluylènediamine (Rf : 0,40), du p-aminophénol (Rf : 0,77-0,79-0,80-0,78), du m-aminophénol (Rf : 0,85-0,87-0,88-0,87), de la p-aminodiphénylamine (Rf : 1) ainsi qu'une très faible quantité de nitro-p-phénylènediamine (Rf : 0,68-0,70-0,71-0,71).

La tache rouge violacé (Rf : 0,38) apparue sur le chromatogramme après usage du révélateur 5, doit être attribuée à une impureté et non pas au diamino-phénol car aucune coloration n'est apparue après l'emploi de la solution de nitrite de sodium comme c'est le cas avec le diamino-phénol.

A diverses reprises, nous avons constaté que les chromatogrammes des teintures contenant de la p-toluylènediamine présentaient, après pulvérisation du révélateur à base de vanilline, outre la tache principale (Rf : 0,28), une petite tache supplémentaire (Rf : 0,90). Il s'agit d'une impureté que nous avons retrouvée dans certains échantillons commerciaux de p-toluylènediamine.



Teintes	p-Toluy- lène diamine	m-Toluy- lène diamine	m-Phény- lène diamine	Diméthyl-p phénylène diamine	p-Amino- phénol	m-Amino- phénol	Méthyl-p- amino- phénol	Diamino- phénol	Amino- diphényl- amine
Noir foncé Cf (Suisse)	P			P	P				
Noir velours A (France)	P	P			P	P			P
Brun foncé Cf (Suisse)	P						P		
Brun cendré Cf (Suisse)	P						P		P
Brun moyen K (Allemagne)	P					P			
Châtain foncé Cf (Suisse)	P						P		P
Châtain foncé A (France)	P	P			P	P			P
Châtain clair I (France)	P				P	P			
Châtain cendré Cf (Suisse)	P		P				P		P
Blond doré Cf (Suisse)					P		P	P	P
Blond clair doré I (France)	P				P	P			
Blond doré R (E-U)	P				P				P
Blond très clair M (France)	P				P				
Blond roux Cf (Suisse)	P	P				P	P	P	

## Analyse de quelques teintures commerciales

En nous limitant aux teintes «Noir», «Brun», «Blond», «Châtain», nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats analytiques de quelques marques prélevées dans le commerce (P = présence de l'amine).

### Résumé

Une méthode d'analyse des teintures pour cheveux permettant d'identifier les diverses amines utilisées dans ces cosmétiques est décrite. Elle consiste à extraire d'abord les amines de ces cosmétiques puis à identifier par chromatographie sur papier les amines extraites, en utilisant divers révélateurs. Un tableau résume les résultats de l'analyse de 14 teintures.

### Zusammenfassung

Es wird eine Analysenmethode beschrieben, die es erlaubt, die verschiedenen, in den Haarfärbemitteln verwendeten Amine zu bestimmen. Die Methode besteht darin, die Amine zuerst aus diesen Kosmetika zu extrahieren und sie dann mit Hilfe verschiedener Reagenzien papierchromatographisch zu identifizieren. Die Resultate der Analysen von 14 Haarfarben sind in einer Tabelle zusammengefasst.

### Summary

A method of analysis permitting the identification of the different amines used in haircolors is described. By this method the amines are first extracted from the cosmetics and then identified with the aid of different reagents by paper-chromatography. The results of the analysis of 14 haircolors are listed in a table.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> Manuel suisse des denrées alimentaires, 4ème éd., p. 423 (1939)
- <sup>2)</sup> Field et Cannon, ref. in Z.U.L. **81**, 382 (1941)
- <sup>3)</sup> Heim, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **7**, 146 (1935)
- <sup>4)</sup> Rosenthaler, Mikrochem. N. F. **15**, 215 (1937)
- <sup>5)</sup> Frehden et Goldschmidt, Mikroch. Acta **1**, 338 (1937)
- <sup>6)</sup> Griebel, Z. U. L. **65**, 419 (1933); **66**, 252 (1933); **67**, 86 (1934)
- <sup>7)</sup> Deshusses, ces Travaux, **30**, 10 (1939)
- <sup>8)</sup> Cuniasse, Annales chim. anal. 1899, p. 156