Reaction nouvelle pour identifier l'acide ortho-chlorobenzoïque

Autor(en): **Deshusses, Jean / Balavoine, Pierre**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **34 (1943)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983071

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

REACTION NOUVELLE POUR IDENTIFIER L'ACIDE ORTHO-CHLOROBENZOÏQUE

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

Le pouvoir bactéricide assez fort des acides ortho et para-chlorobenzoïques, joint à une toxicité relativement faible, a incité certains savants et industriels à les proposer comme agents conservateurs. A lire les mémoires paraissant dans les périodiques scientifiques et bien que l'emploi de ces acides ne soit pas autorisé officiellement, on peut cependant constater que les acides chlorobenzoïques n'ont pas perdu de leur intérêt.

Le Manuel suisse des denrées alimentaires (4ème édition française, p. 403) signale, dans le chapitre consacré aux agents conservateurs, les acides microbiniques comme étant un mélange d'acides ortho et para-chlorobenzoïques. La méthode de recherche de ces acides indiquée dans le Manuel appelant quelques réserves, j'ai entrepris une étude de ces acides pour trouver une meilleure méthode d'identification. Le présent mémoire n'envisage que l'acide ortho-chlorobenzoïque. J'espère pouvoir étendre prochainement mes investigations à l'acide para-chlorobenzoïque.

Quelques procédés d'identification des acides chlorobenzoïques ont été publiés par divers chimistes. J'en donne ci-dessous la liste.

1⁰ Identification du ion chlore après fusion de l'acide chlorobenzoïque au moyen de potasse et de salpêtre (méthode de Fellenberg[1]), de Hostettler[2]), de Vinsintin[3]).

2⁰ Transformation des acides chlorobenzoïques en acides oxybenzoïques et identification de ces derniers par le chlorure ferrique et le réactif de Millon (méthode Olejnicek et Hanselka[4]).

3⁰ Identification des acides chlorobenzoïques par le point de fusion des acides isolés et purifiés par microsublimation (méthode de Fischer[5]).

4° Identification par simple cristallisation de l'acide para-chlorbenzoïque (méthode de Toth et Kardos[6]).

5° Identification après nitration. Les produits de nitration, additionnés d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium, donnent une coloration rouge brunâtre, stable après agitation. La coloration s'approfondit par chauffage (méthode de v. der Heide et Follen[7]).

Schwaibold[8]) modifie la technique de cette réaction en substituant le chlorhydrate d'hydroxylamine au sulfure d'ammonium. Une coloration rappelant celle d'une solution de ferricyanure de potassium indique la présence d'acide benzoïque et une coloration verte, celle de l'acide para-chlorobenzoïque. En présence d'une quantité supérieure à 3 mg d'acide para-chlorobenzoïque, la coloration verte fait place à une coloration rouge orangé.

Weiss[9]) constate que la réaction de Mohler-Grossfeld donne une coloration identique pour l'acide benzoïque et l'acide p-chlorobenzoïque et que la teinte verte obtenue par Schwaibold disparaît rapidement en travaillant avec des quantités d'acide supérieures à 3 mg. Aussi, modifie-t-il la réaction pour la rendre plus sensible. A la solution ammoniacale des produits de nitration, Weiss ajoute une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 2 % de façon à faire apparaître un anneau vert.

Principe de la méthode proposée

Le chlore de la molécule de l'acide ortho-chlorobenzoïque est peu mobile. Ullmann a montré que l'on pouvait obtenir des dérivés de l'acide anthranilique en chauffant dans de l'alcool amylique un mélange d'acide ortho-chlorobenzoïque avec une amine aromatique en présence de poudre de cuivre. Les essais que j'ai faits avec cette méthode m'ont montré qu'elle est peu convenable du point de vue analytique et qu'elle ne me conduisait pas sûrement au but que je m'étais fixé.

L'introduction de groupes électronégatifs dans la molécule d'acide ortho-chlorobenzoïque augmente la mobilité du chlore. J'ai donc nitré l'acide pour introduire deux groupes nitro dans la molécule. Dès lors, la condensation de l'acide dinitro-3,5 o-chlorobenzoïque avec une amine aromatique est très aisée et l'on obtient facilement des acides anthraniliques substitués.

L'amine que j'ai finalement adoptée pour effectuer la réaction que je décris plus bas est la monoacétyl-p-phénylènediamine que l'on peut se procurer dans le commerce.

Le produit de condensation de l'acide dinitro-3,5 o-chlorobenzoïque avec la monoacétyl-p-phénylènediamine permettant d'identifier l'acide o-chlorobenzoïque est la dinitro-2,4 carboxy-6 acétylamino-4'diphénylamine qui n'est pas décrite dans la littérature. Cet acide donne une coloration rouge brunâtre avec de la soude caustique à 10 %.

Ce nouveau corps peut être préparé en faisant agir 1,25 g de dinitro-3,5 o-chlorobenzoïque avec 0,75 g de monoacétyl-p-phénylènediamine dans 40 cm^3 d'alcool. Après un quart d'heure de chauffage à l'ébullition, il se dépose des cristaux rouge vermillon. Ces cristaux d'un poids de 1,2 g ne présentent pas de point de fusion, même en les chauffant à 330°, ils noircissent et se décomposent. Ils sont pratiquement insolubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole. Ces cristaux sont dissous dans une solution de carbonate de sodium. On précipite ensuite avec de l'acide chlorhydrique. La dinitro-2,4 carboxy-6 acétylamino-4' diphénylamine se dépose sous forme d'une poudre jaune orangé insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole, peu soluble à chaud dans l'alcool et l'acétone, soluble dans l'eau chaude. Je n'ai pas réussi à cristalliser ce corps. Cet acide ne présente pas de point de fusion net car il se décompose en une masse noire par chauffage. Le dosage de l'azote m'a donné 15,18 % (substance: 0,2000; N_2 27,2 cm^3; 16°; 732 mm) N_2 théorique: 15,55 %.

Nitration de l'acide o-chlorobenzoïque[10])

10 g d'acide o-chlorobenzoïque sont dissous à chaud dans 200 g d'acide sulfurique concentré. Chauffer à 40° et introduire petit à petit 7 g de nitrate de potassium pulvérisé. Chauffer 10 minutes à 70° puis porter la température à 100—110°. Introduire finalement 25 g de nitrate de potassium par petites portions. Chauffer à 130° pendant 3 minutes. Verser le produit de nitration sur de la glace. Essorer les cristaux et recristalliser dans de l'eau chaude. L'acide dinitro-3,5 o-chlorobenzoïque se présente sous forme d'aiguilles blanches et brillantes fusibles à 198—199°.

Condensation de l'acide dinitro-o-chlorobenzoïque avec les amines aromatiques

L'idée qui m'a dirigé au début de ce travail était l'obtention d'un produit de condensation fortement coloré en rouge, spécifique à l'acide ortho-chlorobenzoïque. Les résultats de mes expériences m'ont montré que, pour certaines amines, cette coloration rouge dépendait de la quantité d'amine mise en présence de l'acide dinitro-ortho-chlorobenzoïque et que, pour de faibles quantités de ce dernier acide, la coloration était orangée et même jaune. J'ai donc abandonné ces recherches.

Par contre, j'ai obtenu une coloration rouge brunâtre caractéristique en faisant agir de la soude caustique à 10 % sur le produit de condensation. Cette coloration est plus ou moins forte selon l'amine aromatique mise en œuvre. J'ai fait une série d'essais destinés à trouver le réactif le plus convenable pour la réaction que je propose. Voici comment j'ai opéré: à une quantité donnée d'acide dinitro-ortho-chlorobenzoïque contenue dans une éprouvette, j'ai additionné 1 cm^3 d'une solution alcoolique à 0,2 % d'amine. J'ai ensuite plongé l'éprouvette dans l'eau bouillante jusqu'à évaporation complète de l'alcool. J'ai repris le résidu avec 1 cm^3 d'alcool à 95 % et versé la solution dans un verre de montre. Après

évaporation de l'alcool, j'ai versé sur le résidu 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 % puis quelques gouttes de soude caustique à 10 %. J'ai noté l'intensité de la réaction rouge brunâtre (réaction très forte: ++++; réaction forte: +++; réaction assez forte: ++; réaction faible: +; réaction négative: —):

Amines	Acide dinitro ortho-chlorobenzoïque			
	0,5 mg	0,25 mg	0,125 mg	0,05 mg
Aniline	++++	+++	++	++
O-toluidine	+++	++	+	+
Acétyl-para-phénylènediamine	+++	++	+	+
M-phénylènediamine	++	++	+	+
P-phénylènediamine	++	+	+	+
P-toluidine	++	+	+	+
Benzidine	++	+	+	+
1-naphtylamine	++	+	+	+
P-diamino-diphénylméthane	+	+	—	—
Diphénylamine	—	—	—	—

Bien que l'aniline paraisse être le réactif le plus sensible, j'ai dû l'abandonner cependant car ce réactif perd de sa sensibilité lorsque l'acide o-chlorobenzoïque est mélangé à de l'acide benzoïque. L'acétyl-para-phénylènediamine m'ayant donné toute satisfaction, j'ai adopté en dernier lieu cette amine comme réactif de l'acide o-chlorobenzoïque.

Méthode pour identifier l'acide ortho-chlorobenzoïque dans les denrées alimentaires

Réactifs: Solution alcoolique d'acétyl-para-phénylènediamine Kahlbaum à 2 %.
Solution de soude caustique à 10 %.

On isole l'acide o-chlorobenzoïque des denrées alimentaires par l'une des méthodes indiquées dans le Manuel.

L'acide est ensuite versé dans une éprouvette. On ajoute du nitrate de potassium (en principe 0,1 g comme s'il s'agissait de rechercher l'acide benzoïque) puis 1 cm³ d'acide sulfurique concentré. L'éprouvette est plongée dans de l'eau bouillante pendant 20 minutes. Après refroidissement, on dilue le contenu de l'éprouvette avec de l'eau. On extrait le produit de nitration avec 15 cm³ d'éther dans une boule à séparation. On lave deux fois l'éther avec 15 cm³ d'eau. Le lavage de l'éther est indispensable pour obtenir l'acide dinitro-ortho-chlorobenzoïque pur, sinon la réaction perd de sa sensibilité.

L'éther est ensuite versé dans une éprouvette en prenant garde de ne pas entraîner des gouttelettes d'eau. On évapore l'éther en plongeant l'éprouvette dans de l'eau chaude, on laisse ensuite l'éprouvette dans de l'eau bouillante jusqu'à ce que le produit de nitration soit parfaitement sec. On favorise ce séchage en insufflant de l'air dans l'éprouvette. Les dérivés nitro cristallisent contre les parois de l'éprouvette. En présence d'une quantité assez forte d'acide benzoïque, la cristallisation des produits de nitration est plus difficile à obtenir.

On verse dans l'éprouvette 1 cm^3 de réactif et chasse l'alcool en plongeant l'éprouvette dans de l'eau bouillante. En insufflant de l'air dans l'éprouvette, on active l'évaporation. En présence d'acide o-chlorobenzoïque il reste au fond de l'éprouvette une masse de couleur jaune à rouge orangé. Le résidu est dissous dans 1 cm^3 alcool à 95^0. La solution alcoolique est versée dans un verre de montre. On évapore à sec.

L'acide benzoïque traité de la même manière laisse un résidu jaune à jaune brunâtre tandis que celui de l'acide o-chlorobenzoïque est coloré en rouge orangé. La différence entre ces colorations n'est cependant pas suffisamment accusée pour en tirer une conclusion avec certitude.

On ajoute sur ce résidu 5 à 7 gouttes d'acide chlorhydrique à 10 % puis on dépose sur le bord du verre de montre 2 à 3 gouttes de soude caustique à 10 %. Chaque goutte de soude caustique forme une traînée rouge brunâtre caractéristique en présence d'acide o-chlorobenzoïque.

Si la quantité d'acide o-chlorobenzoïque est suffisante, il se forme un précipité de couleur orangée au contact des solutions alcaline et acide.

Finalement, on ajoute un léger excès de soude caustique. La solution prend alors une coloration rouge brunâtre stable.

La réaction est assez sensible pour qu'on puisse déceler l'acide o-chlorobenzoïque dans un mélange d'acide benzoïque et chlorobenzoïque ne contenant seulement que 5 % de ce dernier acide en faisant la réaction sur 1 à 2 mg de substance.

Voici le détail de quelques expériences que j'ai faites avec de l'acide benzoïque pur et de l'acide benzoïque mélangé à de l'acide chlorobenzoïque.

J'ai conduit la nitration comme il a été dit plus haut. J'ai extrait le produit nitré avec de l'éther et effectué la condensation avec l'acétyl-para-phénylènediamine. Le produit de condensation a été finalement versé dans un verre de montre. Le tableau suivant résume les observations que j'ai faites à partir de ce moment.

mg substance	Acide benzoïque	Acide benzoïque + 5 % acide chlorobenzoïque	Acide benzoïque + 10 % acide chlorobenzoïque
1	Après addition HCl faible résidu jaune pâle. Coloration jaune avec NaOH.	Après addition HCl résidu jaune pâle. La soude caustique détermine la formation d'une traînée rouge brunâtre avec trace d'un précipité orangé au contact de la solution chlorhydrique.	Fort résidu jaune à jaune orangé après addition HCl. NaOH forme une traînée rouge brunâtre et un précipité orangé au contact de l'acide.
2	NaOH donne une coloration jaune avec formation d'un faible précipité jaune.	id.	id.
3	id.	HCL laisse un fort résidu jaune avec gouttelettes huileuses. Forte réaction rouge brunâtre av. NaOH, précipité rouge orange.	Après addition HCl fort résidu orangé. Réaction rouge brunâtre avec NaOH et précipité rouge orangé.

Avant d'employer définitivement l'acétyl-p-phénylènediamine comme réactif de l'acide o-chlorobenzoïque, j'ai conduit quelques expériences avec la paraphénylènediamine. Ce réactif permet une identification microcristallographique de l'acide o-chlorobenzoïque en modifiant légèrement la réaction.

Le produit de nitration de l'acide o-chlorobenzoïque est additionné de 1 cm^3 d'une solution alcoolique de p-phénylènediamine à 2 %. Après évaporation, le résidu est dissous dans 1/2 cm^3 d'alcool puis, après un léger chauffage, on ajoute 1/2 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10 %. On verse 2 à 3 gouttes du liquide sur un porte objet et on laisse évaporer l'alcool. Il se forme des cristaux de forme caractéristique qu'on examine au microscope. Ces cristaux sont de couleur jaune citron, transparents; leur forme dépend de la quantité d'acide o-chlorobenzoïque. A de fortes concentrations, les cristaux affectent la forme d'étoiles fortement mâclées aux branches irrégulières. Aux concentrations moyennes, les cristaux sont tabulaires, carrés ou rectangulaires souvent mâclés. Aux très faibles concentrations, les cristaux sont très petits et ont une forme qui rappelle celle d'un citron ou celle d'un fer de lance.

Cette réaction microcristallographique est très jolie à faire, elle est assez sensible (sensibilité limite 0,1 à 0,2 mg) mais en présence d'acide benzoïque la réaction perd sa sensiblité. On peut déceler l'acide o-chlorobenzoïque sur 1 mg dans le cas d'un mélange d'acide benzoïque contenant 50 % d'acide chlorobenzoïque ou sur 2 mg dans celui d'un mélange à 25 % d'acide chlorobenzoïque. Pour les mélanges contenant moins de 25 % d'acide chlorobenzoïque, il est nécessaire de prendre au minimum 3 mg de substance. Dans ce cas, les cristaux étrangers

et les résines empêchent la formation des cristaux que j'ai décrits plus haut. C'est pour cette raison que j'ai finalement donné la préférence à l'acétyl-p-phénylènediamine comme réactif de l'acide ortho-chlorobenzoïque.

Résumé

J'ai réuni la littérature relative à la recherche qualitative des acides o- et p-chlorobenzoïques.

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

Cette réaction consiste à nitrer l'acide o-chlorobenzoïque puis à copuler l'acide dinitro-o-chlorbenzoïque avec l'acétyl-p-phénylènediamine, pour former la dinitro-2,4 carboxy-6 acétylamino-4' diphénylamine. Cet acide donne avec la soude caustique à 10 % une coloration rouge brunâtre qui permet d'identifier l'acide o-chlorobenzoïque.

Zusammenfassung

Es wird die Literatur des qualitativen Nachweises von o- und p-Chlorbenzoesäure zusammengestellt und eine neue Reaktion auf die o-Chlorbenzoesäure ausgearbeitet. Diese Reaktion besteht darin, dass die o-Chlorbenzoesäure nitriert und hierauf die nitrierte Säure mit Acetyl-p-phenylendiamin in Reaktion gesetzt wird, um die Verbindung Dinitro-2,4 carboxy-6 acetylamino-4' Diphenylamin zu erhalten. Diese Säure gibt mit einer 10 %igen Natronlauge eine rotbraune Färbung, die es gestattet, die o-Chlorbenzoesäure nachzuweisen.

Littérature

[1]) v. Fellenberg et Krauze, Nachweis von Konservierungsmitteln. Mitt. T. 23, p. 111 (1932).

[2]) Hostettler, Über die Bestimmung von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäurestern, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure in Schmelzkäse. Mitt. T. 24, p. 247 (1933).

[3]) Visintin, Nachweis und quantitative Bestimmung von Mikrobin in Nahrungsmitteln. Z. U. L. T. 75, p. 413 (1938).

[4]) Olejnicek et Hanselka, Ein Beitrag zum qualitativen Nachweis von Chlorbenzoesäuren bzw. Mikrobin im Wein. Z. U. L. T. 84, p. 419 (1942).

[5]) Fischer, Zum Nachweis organischer Konservierungsmittel und künstlicher Süssstoffe in Lebensmitteln. Z. U. L. T. 67, p. 161 (1934).

[6]) Toth et Kardos, Nachweis von Fettabakterin im Schafkäse. Z. U. L. T. 79, p. 565 (1940).

[7]) v. der Heide et Föllen, Über das Mikrobin. Z. U. L. T. 53, p. 487 (1927).

[8]) Schwaibold, Zum Nachweis der Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure, ref. in Z. U. L. T. 69, p. 284 (1935).

[9]) Weiss, Nachweis von p-Chlorbenzoesäure neben Benzoesäure. Z. U. L. T. 67, p. 84 (1934).

[10]) Engi, Recherches sur l'acide binitro o-chlorbenzoïque. Thèse sciences, Genève 1904.