

Présence d'ortho toluidine dans certaines teintures pour cuir

Autor(en): **Valencien, Charles / Deshusses, Jean**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **31 (1940)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983982>

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.

peut contenir la 4 aminodiphénylamine 2 sulfonique ou la p. phénylène-diamine sulfonique.

La solution, après avoir été acidifiée très légèrement avec de l'acide chlorhydrique, servira à faire quelques réactions d'identification. Une partie de la solution est additionnée d'une solution de chlorure ferrique. Une coloration rouge cerise indique la présence de p. phénylène-diamine sulfonique; une coloration verte, la 4 aminodiphénylamine 2 sulfonique. On évaporera d'autre part 2 à 3 cm³ de la solution dans de petites capsules de porcelaine et l'on portera sur le résidu d'évaporation de l'une de ces capsules une goutte du réactif de Griebel; sur le résidu d'évaporation contenu dans d'autres capsules, une goutte des réactifs préparés avec l'ortho et de l'iso vanilline. On notera les colorations produites par ces divers réactifs et l'on comparera les teintes obtenues avec celles qui sont mentionnées dans les précédents tableaux. On déterminera de cette façon la base qui sert de substance tinctoriale dans la teinture que l'on veut analyser.

Présence d'ortho toluidine dans certaines teintures pour cuir

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

Au cours de notre travail de contrôle des teintures pour cuir vendues dans notre canton, nous avons trouvé un produit ne contenant ni aniline, ni hydrocarbures liquides, mais une huile volatile à la vapeur d'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. Nous avons soumis cette huile à l'analyse organique classique et nous avons déterminé qu'elle était l'o. toluidine.

Séparation de l'o. toluidine.

Nous avons isolé l'o. toluidine par distillation de la teinture dans un courant de vapeur d'eau. La toluidine se sépare dans le distillat en une huile légèrement jaunâtre.

L'appareil de distillation comprend un générateur de vapeur, un ballon à distillation et un réfrigérant. Nous avons adopté pour le ballon à distillation, un matras à désagrégation de Kjeldahl d'un volume de 300 cm³ dont le col mesure 10 cm de long. Un bouchon percé de deux trous ferme le col du matras. Par l'un des trous, passe un tube de verre plongeant d'une part dans la substance et connecté d'autre part au générateur de vapeur. Par l'autre trou, passe le tube de dégagement ascendant à boules. Il est relié au réfrigérant.

Nous avons pesé le contenu d'un flacon de teinture que nous avons versé ensuite dans le matras à distillation. Nous avons ajouté à la teinture 25 cm³ d'eau puis distillé à la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'une ou deux gouttes de distillat ne donne plus de réaction avec l'hypochlorite de soude.

Nous avons repris le distillat par de l'éther pour dissoudre la base. L'éther est séché puis distillé. Il reste comme résidu l'o. toluidine.

Identification de l'o. toluidine.

Nous avons caractérisé l'o. toluidine soit par des réactions colorées soit par le point de fusion du chlorhydrate, du picrate et du dérivé acétylé.

L'o. toluidine peut être identifiée par les colorations que donnent, dans des conditions spéciales, l'hypochlorite de soude, le chloranil et la p. toluylène-diamine.

Réactions colorées.

- a) L'hypochlorite permet en particulier de différencier immédiatement l'aniline de la toluidine. On prend cinq à dix gouttes du distillat et l'on ajoute une goutte d'hypochlorite. L'aniline donne une coloration violette, l'o. toluidine, une coloration jaunâtre.
- b) Le chloranil dissous dans le benzène donne une coloration bleue lorsqu'on y ajoute une solution benzénique d'o. toluidine.
- c) Réaction de Nietzki. Une solution faiblement acide de chlorhydrate de p. toluylène-diamine additionnée d'une solution de chlorhydrate d'o. toluidine et de quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique donne une coloration verte.

Identification de l'o. toluidine par le point de fusion de ses sels et du dérivé acétylé.

L'identification la plus sûre de l'o. toluidine est fournie par le point de fusion du chlorhydrate, du picrate et du dérivé acétylé.

Nous avons préparé le chlorhydrate en dissolvant l'huile dans de l'acide chlorhydrique. La solution a été décolorée avec du charbon animal Merck, puis évaporée à sec sur un bain-marie. Le sel a été ensuite séché dans le vide sur de l'acide sulfurique. Point de fusion du chlorhydrate: 214—215°.

Nous avons obtenu le picrate d'o. toluidine en précipitant la solution aqueuse du chlorhydrate par une solution d'acide picrique. Le précipité est recueilli par filtration sur un filtre de Büchner puis recristallisé dans de l'alcool. Point de fusion du picrate: 212—212,5⁰¹).

Le dérivé acétylé se prépare aisément de la manière suivante. L'o. toluidine est dissoute dans de l'acide acétique glacial puis additionnée d'un léger excès d'anhydride acétique. On chauffe légèrement la solution qu'on évapore à sec ensuite au bain-marie. L'o. acétytoluide qui reste comme résidu est recristallisée dans de l'eau bouillante. Point de fusion de l'o. acétyltoluidine: 110°.

Voici les résultats de nos essais sur l'o. toluidine isolée d'une teinture pour cuir:

¹⁾ H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Berlin 1933, p. 370.

Point de fusion du chlorhydrate	214—215°
Point de fusion du picrate	212°
Point de fusion du dérivé acétylé	110°
Réaction avec l'hypochlorite	coloration jaunâtre
Réaction avec le chloranil	coloration bleue
Réaction de Nietzki	coloration verte

Dosage de l'o. toluidine dans les teintures pour cuir.

En l'absence d'une méthode précise d'analyse quantitative de l'o. toluidine dans les teintures pour cuir, voici comment nous nous y sommes pris pour la doser. Le contenu d'un flacon de teinture (30 g) a été distillé dans un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus de toluidine dans le distillat. Nous vérifions l'absence de toluidine, en recueillant quelques gouttes de distillat dans une éprouvette puis en y ajoutant une goutte d'une solution d'hypochlorite de soude.

Nous avons ensuite agité à plusieurs reprises le distillat avec de l'éther pour dissoudre l'o. toluidine, puis distillé l'éther. Nous avons ainsi obtenu la toluidine mélangée à des traces d'eau et à des impuretés. Nous avons dissous la toluidine dans de l'alcool étendu et amené le volume de la solution à 500 cm³.

Nous avons finalement titré la toluidine contenue dans une partie aliquote de la solution au moyen d'acide sulfurique 0,25 N en présence d'hélianthine. L'o. toluidine se comporte comme une base monoacide.

La teinture pour cuir, analysée par la méthode qui vient d'être décrite nous a permis d'y déceler 29,1% d'o. toluidine.

Certes, cette méthode de dosage n'est guère précise, le virage, en particulier, manque de netteté. Nous nous proposons donc d'étudier pour l'avenir une méthode précise de dosage de la toluidine dans les teintures pour cuir ainsi que nous l'avons fait pour l'aniline²⁾.

A notre connaissance, la présence d'o. toluidine dans les teintures pour cuir n'avait pas encore été signalée. La présence d'une forte quantité de cette base dans un produit commercial vendu en Suisse pose donc un intéressant problème d'hygiène.

L'article 480 de l'Ordonnance fédérale du 26 mai 1936 réglant le commerce des denrées alimentaires et de divers objets usuels interdit l'emploi dans les produits destinés à l'entretien des cuirs de l'aniline, du nitrobenzène et des matières colorantes nocives.

L'Ordonnance ne mentionne pas l'o. toluidine. La question se pose de savoir si l'emploi de la toluidine doit être interdit. On peut regretter que les toluidines n'aient pas fait l'objet de travaux toxicologiques aussi nombreux que l'aniline. Cela provient sans doute de ce que les toluidines présentent une importance industrielle moindre que l'aniline. Relevons ci-

²⁾ Valencien et Deshusses, Dosage de l'aniline contenue dans les teintures pour cuir et dans les matières colorantes pour étoffes. Mitt. 19, 119, 1938.

dessous les renseignements que nous avons trouvés dans la littérature sur la toxicité de l'o. toluidine.

*Gadamer*³⁾. Les toluidines agissent d'une façon analogue à l'aniline mais sont encore plus toxiques.

*Barthe*⁴⁾. Les toluidines, xylidines, nitranilines sont encore plus toxiques (que l'aniline).

*Lewin et Pouchet*⁵⁾. Dose mortelle en injection intraveineuse par kg animal:

O. toluidine	0,2 g
M. toluidine	0,125 g
P. toluidine	0,1 g

*Kobert*⁶⁾. Selon Liebreich et Posner, la toluidine est plus toxique que l'aniline. Selon Gibbs et Hare, les doses toxiques par kg de chien sont les suivantes:

O. toluidine	0,208 g
M. toluidine	0,125 g
P. toluidine	0,100 g

*Gibbs et Hare*⁷⁾. En injection dans la veine jugulaire, les doses toxiques sont les suivantes:

O. toluidine	0,208 g
M. toluidine	0,125 g
P. toluidine	0,10 g

*Babel*⁸⁾. L'auteur du mémoire publie les résultats de ses recherches sur les doses mortelles des toluidines en injection sous cutanées chez le cobaye:

	Doses minimales mortelles pour 100 g de cobaye	Doses relatives
Aniline	0,051—0,053	1
Sulfate d'aniline	0,058—0,060	1,1
Sulfate d'o. toluidine	0,091—0,098	1,8
Sulfate de m. toluidine	0,060—0,070	1,2
Sulfate de p. toluidine	0,052—0,059	1,1

*Kraemer*⁹⁾. L'auteur signale que la toluidine peut provoquer des empoisonnements par absorption par la peau. Il a enveloppé un chat pesant 3480 g d'un linge imbibé de 30 g de toluidine. Il a noté une cyanose

³⁾ *Gadamer*, Lehrbuch der chemischen Toxikologie. Göttingen 1909, p. 346.

⁴⁾ *Barthe*, Toxicologie chimique, Paris 1918, p. 353.

⁵⁾ *Lewin et Pouchet*, Traité de toxicologie, Paris 1903, p. 532.

⁶⁾ *Kobert*, Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart 1902, p. 791.

⁷⁾ *Gibbs et Hare*, A systematic study of the action of definitely related chemical compounds upon animal, American chemical Journal T, 12, p. 365 (1890).

⁸⁾ *Babel*, Toxicologie comparée des amines aromatiques, Rev. Méd. Suisse romande 1899, p. 329.

⁹⁾ *Kraemer*, Beiträge zur Pathogenese und Therapie der Aniline und Toluidin-Intoxication. Thèse Méd. 1903. Würzburg.

de la langue après une demi-heure. Le chat a succombé à l'intoxication. Kraemer signale dans son travail la thèse de *Flögel*¹⁰⁾ mais nous n'avons pas pu nous la procurer.

B. I. T. Hygiène du travail¹¹⁾. « Leur action toxique (les toluidines) est analogue et, d'après certains experts, même plus forte que celle de l'aniline. Le cadre clinique rappelle celui de l'anilisme, toutefois la cyanose est moins fréquente et, dès le début, de forts maux de tête sont assez communs ». « Plusieurs experts estiment que si, en général, l'action toxique de la toluidine est analogue à celle de l'aniline, elle exerce une action plus marquée sur l'appareil urinaire: la strangurie est plus grave ainsi que l'hématurie ».

« La littérature rapporte plusieurs cas graves (Friedländer 1900, Stark 1892) avec coma, délire, prostration, par suite du simple contact avec les toluidines ».

Les données de la littérature sont quelque peu contradictoires. On peut cependant en tirer la conclusion que la toxicité de l'o. toluidine est voisine de celle de l'aniline, partant, ces deux amines présentent les mêmes dangers.

La présence d'une forte quantité d'o. toluidine dans les teintures pour cuir pourrait donc provoquer les mêmes symptômes d'empoisonnement que l'on a signalé à propos des teintures pour cuir contenant de l'aniline.

Il est donc souhaitable que l'article 480 de l'ordonnance fédérale du 26 mai 1936 soit complété et que la toluidine figure parmi les produits (aniline, nitrobenzène, matières colorantes nocives) dont l'emploi est déjà prohibé.

Résumé.

1. Nous avons isolé d'une teinture pour cuir vendue en Suisse de l'o. toluidine.
2. Nous avons donné une méthode pour identifier l'o. toluidine dans les teintures pour cuir.
3. Nous proposons de compléter l'article 480 de l'Ordonnance fédérale du 26 mai 1936 en introduisant la toluidine dans la liste des produits dont l'emploi est interdit.

¹⁰⁾ *Flögel*, Quantitative Untersuchungen über die Giftigkeit von Anilin und Toluidindämpfen. Thèse Méd. 1903. Würzburg.

¹¹⁾ Hygiène du travail, Publication N° 322 du B. I. T.