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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 59 (1968)

Heft: 1-2

Artikel: Identification des amines contenues dans les teintures pour cheveux

Autor: Vogel, J. / Floriani, R. / Berner, Ch.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982163

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: 11.07.2025

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

6. Iodine and thiocyanogen values of numerous fats and oils were determined; the values are compared with theoretical values calculated from the fatty acid distributions.

Literatur

1. *Hadorn H.* und *Zürcher K.:* Apparatives und quantitative Auswertung der Gaschromatogramme. Diese Mitt. **58**, 209 (1967).
2. *Hadorn H.* und *Zürcher K.:* Methode zur Herstellung der Fettsäure-Ester. Diese Mitt. **58**, 236 (1967).
3. *Piorr W.:* Private Mitteilung von W. Piorr, chem. Untersuchungsamt Speyer. Siehe auch *Piorr W.* und *Toth L.:* Gaschromatogr. und dünnschichtchromatogr. Untersuchung zur Beurteilung der Reinheit von Pflanzen-Oelen und -Fetten. Vortrag anläßlich der 26. Arbeitstagung des Arbeitskreises Südwestdeutschland der Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie in der Gesellschaft deutscher Chemiker am 28. April 1967 in Weinheim. Neugefaßtes und erweitertes Manuskript abgeschlossen am 2. August 1967.
4. *Hadorn H.* und *Zürcher K.:* Die Fettsäuren-Verteilung pflanzlicher Oele und Fette. Diese Mitt. **58**, 351 (1967).
5. *Iverson J. L., Eisener J.* und *Firestone D.:* J. assoc. off. agric. chem. **48**, 1191 (1965).
6. *Müller K.:* Z. anal. Chem. **181**, 140 (1961).
7. *Kaiser R.:* Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen. Methoden der analytischen Chemie Bd. 4, S. 28, Frankfurt a. M. Akademische Verlagsgesellschaft (1966).

Identification des amines contenues dans les teintures pour cheveux

Par *J. Vogel*, Mme *R. Floriani*, *Ch. Berner*

L'identification des arylamines qui entrent dans la composition des teintures pour cheveux par oxydation n'est pratiquement réalisable que par des méthodes chromatographiques. Le nombre de plus en plus grand des amines qui sont utilisées maintenant par l'industrie des cosmétiques ne permet la plupart du temps pas d'assurer leur identification certaine au cours d'une seule opération.

Le but de notre travail a été de sélectionner et de mettre au point les techniques permettant par recoupement d'arriver rapidement à une identification de chaque constituant actif présent.

Nous avons fait appel, d'une part à la chromatographie sur couche mince, d'autre part, à l'électrophorèse à haute tension; ces deux procédés ayant vis à vis de la chromatographie sur papier l'avantage d'une rapidité d'exécution beaucoup plus grande.

Parmi les amines les plus couramment utilisées dans la pratique, nous avons examiné les dérivés de l'ortho, de la méta et de la paraphénylènediamine, ceux de l'ortho, du meta et du para aminophénol ainsi que ceux de la diphénylamine et de la pyridine (1). (Voir tableau récapitulatif général).

I. Identification par chromatographie sur couche mince

Les séparations d'amines en vue de leur chromatographie sont faites suivant les méthodes qui ont été mises au point par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes* (2) pour les teintures liquides, les crèmes et les gelées.

Nous rappelons qu'elles consistent à effectuer une extraction à l'éther sur le produit rendu acide par HCl. On effectue ensuite une extraction à l'acétate d'éthyle après réalcalinisation de la teinture. Les amines extraites sont remises en solution aqueuse à l'aide d'acide chlorhydrique normal. Cette solution est utilisée pour la détermination chromatographique, soit telle quelle, soit après concentration au bain-marie si nécessaire.

La chromatographie sur couche mince est faite sur des plaques de 20×20 cm préparées de la manière habituelle à l'aide de Kieselgel G. Parmi le grand nombre de solvants proposés par la littérature, nous en avons choisi trois dont les compositions respectives sont les suivantes (v/v) (3);

A: chloroforme, acide acétique, eau = 50—45—5 v/v.
B: acétate d'éthyle, chloroforme, méthanol, acide acétique = 50—30—20—1 v/v.
C: benzène, cyclohexane, méthanol = 85—10—5 v/v.

Après la migration, qui dure environ une demi-heure, et le séchage, le chromatogramme est révélé avec une solution à 1 % de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans HCl N.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau général d'identification.

II. *Identification par électrophorèse à haute tension*

Les séparations préliminaires sont faites comme dans le cas précédent, mais il est souvent possible d'opérer directement sur le produit à contrôler s'il est liquide. S'il s'agit d'une suspension plus ou moins épaisse ou d'une pâte, on peut opérer sur un extrait à l'acide acétique à 10 %, après filtration ou centrifugation (l'opération peut être facilitée par dilution du produit avec de l'hexane). La consistance du produit déterminera pour chaque cas le processus convenant le mieux.

Appareillage et réactif

Générateur à haute tension «Camag» no 63 000.
Cellule d'électrophorèse «Camag» no 61 000.
Etuve à environ 80 °.
Papier Schleicher et Schüll no 2043 B au format 20×40 cm.

Electrolyte:	acide formique	50 ml
	acide acétique	150 ml
	eau distillée	800 ml

Révélateur: p-diméthylaminobenzaldéhyde à 1 % dans HCl N.
Solution de référence: solution aqueuse de p-phénylènediamine à 0,2 %.

Mode opératoire

On trace, à environ 10 cm d'une extrémité de la feuille, une ligne de départ comportant 5 intervalles de 3 cm espacés de 0,5 cm l'un de l'autre. Après avoir plongé la feuille dans l'électrolyte, on l'essore entre deux feuilles de papier absorbant de façon à ce qu'elle demeure simplement humide sans excès de liquide.

On place la feuille dans la cellule d'électrophorèse avec sa ligne de départ proche du pôle positif.

On dépose à l'aide d'une pipette capillaire 5 µl de la solution de p-phénylènediamine à 0,2 % sous forme de bande dans l'intervalle central du papier. La p-phénylènediamine a été choisie comme substance de référence car elle a le double avantage de migrer rapidement et sans formation de trainées et de donner après révélation un spot très net de coloration rouge brique intense. Les substances à déterminer sont placées de part et d'autre sur les quatre bandes libres.

Après s'être assuré du bon contact électrique de la feuille et son refroidissement énergique, on applique durant 10 minutes une tension de 4500 volts. Dans les conditions habituelles, il passe alors un courant d'environ 70 mA.

La feuille est ensuite placée dans une étuve à 80 °. Après séchage complet, on révèle par pulvérisation de la solution de p-diméthylaminobenzaldéhyde. Les spots apparaissent immédiatement. L'intervalle de migration de chacun d'entre eux est rapporté à celui de la p-phénylènediamine pris comme unité. Les valeurs R_T obtenues sont reportées dans le tableau d'identification donné ci-après.

Dans ce tableau, les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à des spots secondaires moins importants que le spot principal. Les spots accompagnés de trainées sont désignés par (t).

Résumé

L'identification des amines utilisées par l'industrie des cosmétiques ne pouvant généralement être faite avec sûreté que par l'emploi simultané de plusieurs techniques chromatographiques différentes, nous avons mis en parallèle la technique de l'électrophorèse à haute tention avec la chromatographie sur papier et la chromatographie sur couche mince. Un tableau comparatif des résultats est donné.

Zusammenfassung

Die Amine, welche von der kosmetischen Industrie verarbeitet werden, können im allgemeinen nur sicher identifiziert werden, wenn man gleichzeitig mehrere verschiedene chromatographische Techniken benützt. Wir haben daher gleichzeitig mit der Hochspannungselektrophorese sowie papier- und dünnschichtchromatographisch gearbeitet. Die Resultate wurden in einer Vergleichstabelle zusammengefaßt.

	Chromatographie sur couche mince				Electrophorèse	
	R_F pour les solvants			Couleur du spot	R_T	Couleur du spot
	A	B	C			
I. p-phénylènediamine et dérivés						
p-phénylènediamine	0,18	0,20(t)	0,03	rouge brique	1	rouge brique
p-toluylènediamine	0,24	0,19(t)	0,05	jaune orangé	0,91	jaune orange
2-chloro-p-phénylènediamine	0,40	0,56 0,65	0,12	orange	0,57	rouge brun
nitro-p-phénylènediamine	0,42	0,65	0,12	brun	0,50	brun
p-aminodimethylaniline	0,23	0,15(t) 0,78 0,85	0,12	jaune vert	0,85 0,54	jaune (spot accessoire lilas)
N-phényl-1,4-phénylènediamine	0,51	0,74	0,34	brun foncé	0,40	brun foncé
p-amino-acétanilide	0,24	0,46	0	jaune orangé	0,49	rouge
NN-diphényl-p-phénylène-diamine	1	0,88	0,69	jaune vert	0,24	jaune vert
II. o-phénylènediamine et dérivés						
o-phénylènediamine	0,36 0,48	0,46 0,54	0,02 0,12	violet rouge (spot accessoire jaune)	0,26	violet
3,4-toluylènediamine	—	—	—	—	—	—
4-chloro-o-phénylènediamine	0,55	0,58 0,77	0,13	jaune orange	0,49	jaune
4-nitro-o-phénylènediamine	0,66	0,68	0,08	jaune brun	0,45 0,54	jaune brun
III. m-phénylènediamine et dérivés						
m-phénylènediamine	0,27(t)	0,49(t)	0,08(t)	orange	0,93 0,69	jaune
2,4-diaminophénol (Amidol)	0,15(t)	0 (t)	0	brun	0,90	brun
m-toluylènediamine (2,6-diaminotoluol)	0,27	0,58	0,13	jaune	0,72 0,45	jaune
4-metoxy-m-phénylènediamine	0,27(t)	0,23(t)	0,04	brun orange	0,86 0,73	jaune

IV. o-aminophénol et dérivés						
o-aminophénol	0,37(t) 0,84	0,64 0,76	0,10 0,35(t)	brun (pour C = jaune et lilas)	0,61	jaune
4-chloro-2-aminophénol	0,52	0,64	0,10	brun	0,46	jaune brun
4-nitro-2-aminophénol	0,69	0,67	0,04	jaune	0,45	jaune brun
5-nitro-2-aminophénol	0,79	0,72	0,08	brun	0,08	orange
V. m-aminophénol et dérivés						
m-aminophénol	0,38	0,62	0,04 0	jaune	0,61	jaune brun
5-amino-o-crésol	0,40	0,62	0,04 0	jaune	0,51	jaune
VI. p-aminophénol et dérivés						
p-aminophénol	0,28(t)	0,46(t)	0,02	jaune	0,60	jaune
4-amino-3-méthylphénol	0,28	0,54(t)	0,04	jaune	0,54	jaune
p-méthylaminophénol (Métol)	—	—	—	—	0,61	jaune
acide picramique	0,95	0,52	0	brun	0	brun
VII. Dérivés de la diphénylamine						
2-aminodiphénylamine (N-phényl-o-phénylènediamine)	—	0,82	0,57	lilas brun	0,20 0,28 0,37	lilas rose gris vert
4,4′-diaminophénylamine	0,09	0,4(t)	0,05	rouge brun	0,73	rouge brique
4-métoxy-4′-aminophénylamine (Variamine blau B)	0,52	0,67	0,19 0	rouge	0,38	rouge
4-hydroxydiphénylamine	1	0,78	0,22	jaune	0,12	vert jaune
3-hydroxyphénylamine	1	0,78	0,22	vert	0,04	vert
VIII. Dérivés de la pyridine						
2,3-diaminopyridine	0,32	0,11	0	jaune	0,79	jaune
2,6-diaminopyridine	0,45	0,19	0,02	violet	0,67	vert
3,4-diaminopyridine	0,13	0,02	0,08	jaune	0,63	jaune
IX. Anisidines						
o-anisidine	0,52	0,72	0,48 0,22	jaune	0,65	jaune
p-anisidine	0,50	0,64	0,22	jaune	0,63	jaune

Summary

The amines used in the manufacture of cosmetics cannot be unambiguously determined unless one applies different chromatographic methods. We used high voltage electrophoresis in conjunction with paper- and thin layer chromatography. The results are given in a comparative table.

Bibliographie

1. *Tucker Harold H.:* J. Soc. Cosmetic. Chemist 18 (1967) 609.
2. *Deshusses J.* et *Desbaumes P.:* MLH **49** (1958) 335.
3. *Seiler N.* et *Wiechmann M.:* J. Chromatog. **28** (1967) 351.

Zustandsänderungen des Natriumchlorids in Casein-Natriumchlorid-Wasser-Gemischen

Von *S. Gál, D. Bánkay* und *R. Signer*

Herrn Prof. Dr. *O. Högl* zum 70. Geburtstag

Viele biologische Systeme, darunter eine Reihe von Lebensmitteln, enthalten hochmolekulare Eiweißkörper, niedermolekulare Elektrolyte und, sofern sie nicht vollständig trocken sind, auch Wasser. Zwischen den drei Komponenten bestehen verschiedenartige Wechselwirkungen, die in einer früheren Publikation anhand eines Dreiecksdiagrammes diskutiert wurden (1). In der vorliegenden Arbeit wird über den Zustand des niedermolekularen Elektrolyten in einem einfachen Modellsystem aus Casein, Natriumchlorid und Wasser im Gebiet geringer Wassergehalte berichtet, in dem keine flüssige Phase vorhanden ist.

Erste Untersuchungen, über welche mehrfach berichtet wurde (2, 3), haben gezeigt, daß wasserarmes Casein eine gewisse Natriumchloridmenge zu binden vermag. Diese Bindung konnte mit zwei verschiedenen Verfahren, der Röntgenstrahlbeugung und der Sorption von Wasserdampf, ermittelt werden. Es zeigte sich aber schon bei den ersten, eben erwähnten Arbeiten, daß eine vollständige Absättigung des Proteins mit dem Elektrolyten in den wasserarmen Systemen nur schwer zu erreichen ist. Ausgedehnte neue Untersuchungen, über die hier kurz berichtet wird, haben die Bedingungen erkennen lassen, unter denen sich die Gleichgewichte zwischen den drei Komponenten in absehbarer Zeit einstellen, so daß die Elektrolytbindung durch das Protein nunmehr genau ermittelt werden kann (4).

Man geht dabei folgendermaßen vor: Der erste Schritt ist, wie bei den früheren Arbeiten, eine Gefriertrocknung einer wässerigen Caseinsuspension, welche