

76. Nouvelle méthode d'identification de thioalcools volatils par chromatographie sur papier

par A. Jacot-Guillarmod et P. Ceschini

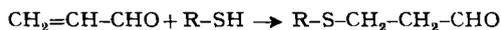
(17 II 59)

Alors que la chromatographie de partage gaz-liquide permet de résoudre le problème de la séparation et de l'identification de thioalcools volatils¹⁾, il n'existe pas, à notre connaissance, de méthode chromatographique sur papier pouvant s'appliquer à ces composés.

Certes, on s'est servi avec succès de cette dernière technique pour la résolution de molécules possédant la fonction thiol²⁾, mais les procédés expérimentés sont limités à des cas spéciaux et ne paraissent pas devoir s'appliquer aux alcoylmercaptans.

L'analyse est en général fondée sur une transformation préalable des corps considérés en thio-éthers. Par ailleurs, ce principe a aussi trouvé une application heureuse dans la chromatographie des thioalcools volatils sur silice³⁾, où l'on fait réagir le mercaptide de sodium sur le dinitro-2,4-chlorobenzène.

La méthode que nous avons mise au point repose sur un processus semblable: nous avons utilisé, à cet effet, la faculté qu'ont les mercaptans de s'additionner sur certains composés non saturés; ainsi, en présence d'acétate cuivrique, l'acroléine fixe très facilement et presque quantitativement le méthylmercaptan pour former le méthional⁴⁾ (rendement en produit distillé, voisin de 90%):



En opérant avec différents thioalcools volatils (primaires, à chaîne non ramifiée), nous avons obtenu la série des produits d'addition figurant au Tableau 1.

Tableau 1. *Alcoylmercapto-3-propanals R-S-CH₂-CH₂-CHO*

R	Eb. °C/15 Torr	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	RM	
				calc.	trouv.
CH ₃	63–64°	1,138	1,522	28,4	27,9
C ₂ H ₅	70°	1,087	1,507	33,0	32,3
C ₃ H ₇	80°	1,056	1,505	37,6	37,3
C ₄ H ₉	94°	1,024	1,502	42,2	42,2
C ₅ H ₁₁	111°	1,000	1,496	46,8	46,8

¹⁾ C. H. AMBERG, *Canadian J. Chemistry* **36**, 590 (1958); H. J. COLEMAN, C. J. THOMPSON, C. C. WARD & H. T. RALL, *Anal. Chemistry* **30**, 1592 (1958); S. A. RYCE & W. A. BRYCE, *ibid.* **29**, 925 (1957).

²⁾ C. A. PRICE & C. W. CAMPBELL, *Biochemical J.* **65**, 512 (1957).

³⁾ J. F. CARSON & F. F. WONG, *J. org. Chemistry* **22**, 1725 (1957).

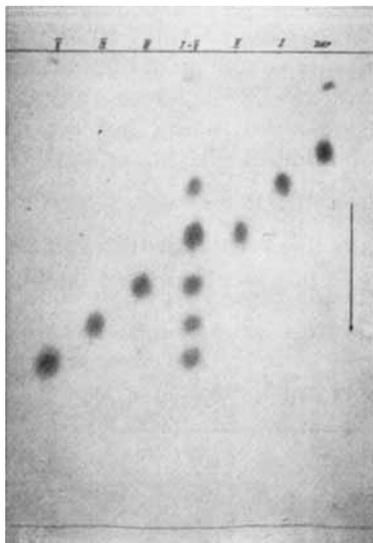
⁴⁾ E. PIERSON, M. GIELLA & M. TISHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1450 (1948).

La séparation chromatographique sur papier est réalisée à l'aide des dinitro-2,4-phénylhydrazones (voir Tableau 2).

Tableau 2. *Dinitro-2,4-phénylhydrazones des alcoylmercapto-3-propanals*

	R	F. °C (corrigés)	N %	
			calc.	trouvé ⁵⁾
I	CH ₃	121,5-122°	19,72	19,72
II	C ₂ H ₅	105,5-106°	18,78	18,83
III	C ₃ H ₇	104,5-105°	17,94	18,10
IV	C ₄ H ₉	102,5-103°	17,17	17,31
V	C ₅ H ₁₁	96 - 96,5°	16,48	16,66

Chromatographie de partage monodimensionnelle sur papier. Nous obtenons une excellente résolution des cinq composés étudiés, en utilisant la diméthylformamide comme phase stationnaire et le cyclohexane saturé de diméthylformamide comme phase mobile (voir Figure). La sensibilité de la méthode est semblable à celle d'une séparation classique d'un mélange de dinitro-2,4-phénylhydrazones: on peut aisément déceler des fractions de 0,2 à 0,5 μ .



Chromatogramme des dinitro-2,4-phénylhydrazones du Tableau 2

Phase stationnaire: diméthylformamide; phase mobile: cyclohexane sat. de diméthylformamide
Valeurs des R_f: I = 0,28; II = 0,39; III = 0,49; IV = 0,57; V = 0,65

La dinitro-2,4-phénylhydrazine donne deux taches qui sont nettement séparées de celles des dinitro-phénylhydrazones.

⁵⁾ Les analyses ont été effectuées par les soins du Dr KURT EDER, Laboratoire d'analyse microchimique, Ecole de Chimie, Genève.

Dans l'ensemble, l'analyse est conduite facilement, car, dans ce cas, les produits de l'addition des mercaptans à l'acroléine ne sont pas isolés; on effectue simplement la réaction avec un excès d'aldéhyde, lequel est par la suite éliminé sous vide. On réalise ensuite la séparation des dinitro-2,4-phénylhydrazones à l'aide du mélange brut non recristallisé.

Cette méthode permet l'analyse d'un mélange de thioalcools en solution diluée; en effet, nous avons opéré avec succès avec des concentrations de l'ordre de 2 à 5% dans le pentane ou le chloroforme.

Partie expérimentale. – *Réactions d'addition d'alcoylmercaptans à l'acroléine.* Nous avons opéré sur la base de la méthode décrite par PIERSON *et coll.*⁴⁾ pour la synthèse du méthional.

Le mercaptan a été ajouté peu à peu, sous agitation, à une quantité équimoléculaire d'acroléine contenant 1% d'acétate cuivrique finement divisé. En général, la température de la réaction a été maintenue entre 35 et 40°, puis, l'addition terminée, nous avons continué d'agiter pendant 1 h; finalement, le mélange a été fractionné sous vide.

Lors de la synthèse du méthional, nous avons introduit le méthylmercaptan sous forme gazeuse, à température ordinaire. Puis le mélange réactionnel a été progressivement chauffé à 40° et maintenu pendant 1 h à cette température.

Les dinitro-2,4-phényl hydrazones ont été préparées selon la méthode usuelle, puis recristallisées dans l'alcool.

Conduite de l'analyse. Le mélange de thioalcools, 20 à 100 mg, tel quel ou en solution dans le pentane, est agité avec un excès d'acroléine (100 à 500 mg) en présence de 1 à 5 mg d'acétate cuivrique. On laisse reposer quelques heures, puis on évapore l'excès d'acroléine (les dernières traces sont éliminées sous vide). Les dinitro-2,4-phénylhydrazones sont préparées en solution alcoolique et sont isolées soit par filtration, soit par centrifugation; on les applique alors sur papier, en solution chloroformique; elles peuvent être éventuellement recristallisées, au préalable, dans l'alcool.

Chromatographie sur papier. Nous avons utilisé la technique descendante: Le papier Schleicher & Schüll No 2040 A est imprégné d'une solution de diméthylformamide à 25% dans l'alcool; puis il est séché pendant 15 à 20 min. à l'air. Le mélange brut ou recristallisé de dinitro-2,4-phénylhydrazones (environ 5 à 10 γ) est ensuite appliqué en solution chloroformique; le papier est alors conditionné à 25° pendant 15 h dans une cuve à l'intérieur de laquelle on a placé deux cristallisoirs contenant l'un le diméthylformamide, l'autre la phase mobile; enfin, on procède au développement.

La phase mobile est en principe formée de cyclohexane saturé de diméthylformamide à 25°; cependant, il arrive quelquefois qu'au cours du développement il se produise une séparation en deux couches; pour pallier cet inconvénient, nous avons rajouté 6% de cyclohexane au cyclohexane saturé de diméthylformamide.

La phase mobile migre d'environ 40 cm en 5 h. Après séchage du chromatogramme, les taches obtenues peuvent être rendues plus visibles par vaporisation de KOH aqueux à 10%.

RÉSUMÉ

On décrit une méthode d'identification de thioalcools volatils par chromatographie sur papier. La technique consiste dans l'analyse des dinitro-2,4-phénylhydrazones des alcoylmercapto-3-propanals, formés par l'addition de ces thioalcools à l'acroléine.

Battelle Memorial Institute, Genève