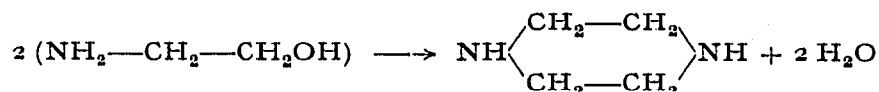


## Étude d'une réaction catalytique (amino-2-éthanol → pipérazine) par chromatographie sur papier

Le passage de l'amino-2-éthanol sur alumine à 350° en vue de sa déshydratation et de la formation de pipérazine suivant la réaction



conduit à un produit brut qui donne par distillation 5 fractions: au dessous de 104° (I), de 104° à 110° (II), de 150° à 160° (III), de 170° à 171° (IV) et un résidu, coloré en brun noir, qui ne distille que sous vide (V).

Nous ne nous sommes pas occupés de la fraction V, peu importante. La fraction IV est constituée par de l'amino-2-éthanol n'ayant pas réagi.

La fraction III fournit des cristaux qui, purifiés par dissolution dans l'éther de pétrole tiède et recristallisés à froid, présentent toutes les caractéristiques de l'hydrate de pipérazine: point de fusion à 44°, insolubilité dans l'éther, chlorhydrate donnant avec l'iodobismuthate un composé rouge caractéristique<sup>1</sup> ou même les cristaux bleus du dérivé dinitrosé-1,4.

La question était de savoir si, à côté de la pipérazine, apparaissent d'autres produits intermédiaires ou secondaires: la chromatographie sur papier nous a permis d'y répondre.

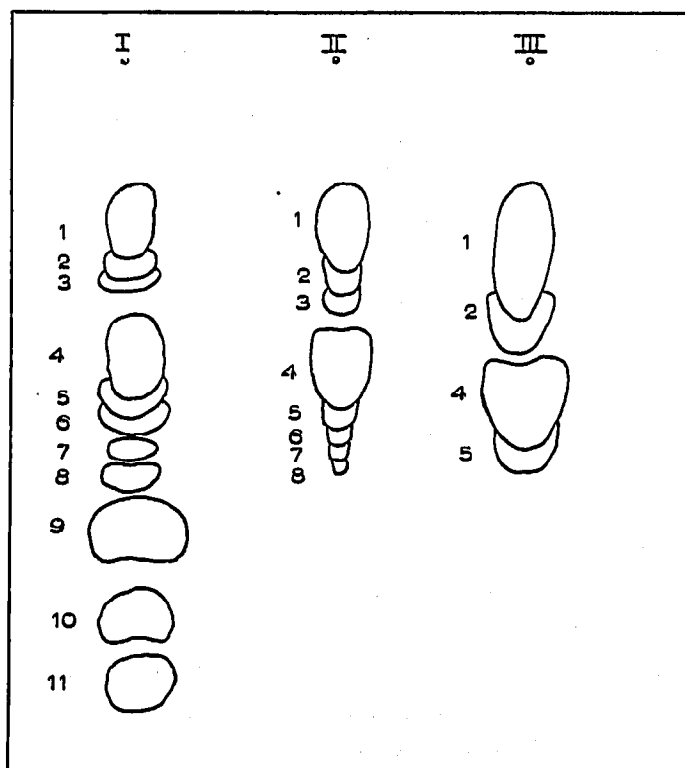


Fig. 1. Chromatogramme des trois premières fractions.

Nous avons surtout utilisé la chromatographie monodimensionnelle qui permet plus facilement l'emploi de témoins et les comparaisons, mais aussi la chromatographie bidimensionnelle pour une meilleure séparation.

Après plusieurs essais, voici la technique que nous avons adoptée. Sur papier Arches 302, le solvant était le butanol acétique (butanol-acide acétique-eau, 4:1:5) et, pour la seconde dimension, le butanol ammoniacal (1 ml d'ammoniaque dans 100 ml de butanol saturé d'eau). La révélation était faite à l'isatine (isatine, 0.2 g-éthanol à 96°, 100 ml-acide acétique, 1 ml).

Les quelques gouttes de solution accompagnant les cristaux de la fraction III nous ont fourni 4 taches, tandis que la fraction II nous en fournissait 8 et la fraction I, 11.

A première vue, la fraction I contient toutes les taches des deux autres fractions, mais dans la fraction II il manque les trois plus éloignées et la fraction III n'a plus que les taches 1, 2, 4 et 5 (Fig. 1).

Ces taches, qui se différencient non seulement par leur  $R_F$  mais aussi par leur couleur, ont été identifiées, grâce surtout aux témoins (Tableau I).

TABLEAU I

<i>Taches</i>	<i>Coloration</i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>Produit identifié</i>
1	Marron clair	0.20	Ethylène-diamine
2	Bleu	0.21	Pipérazine
3	Rose	0.23	Diméthyl-2,5-pipérazine
4	Rose violacé	0.31	Amino-2-éthanol
5	Jaune verdâtre	0.35	
6	Jaune	0.37	
7	Bleu	0.39	Morpholine
8	Rose	0.42	
9	Bleu	0.47	Pyrrole
10	Bleu	0.56	
11	Bleu	0.62	

Parmi ces 11 taches nous avons d'abord pensé que devaient se trouver la pipérazine et l'amino-éthanol qui donnent respectivement avec l'isatine une coloration bleue et une coloration rouge violacé: ce sont les taches 2 et 4.

La chromatographie confirme donc la présence des deux corps attendus, l'amino-2-éthanol et la pipérazine, mais elle nous révèle la complexité de la réaction, attestée par la présence d'un certain nombre de corps dont nous ne soupçonnions même pas la possibilité de formation. Il s'agit en effet de 9 autres corps au moins, car il est possible que toutes les substances présentes ne soient pas séparées par le solvant utilisé, et que certaines ne soient pas révélées par l'isatine.

Pour identifier ces produits, nous avons d'abord envisagé toutes les réactions.

pouvant avoir lieu et employé comme témoins chromatographiques les produits de ces réactions.

En nous basant sur la constatation que l'opération de catalyse considérée se fait toujours avec déshydratation de l'amino-2-éthanol et dégagement d'ammoniac, nous avons été amenés à essayer plusieurs produits parmi lesquels l'éthylène-diamine correspond à la tache 1, la diméthyl-2,5-pipérazine de GODCHOT ET MOUSERON<sup>2</sup> à la tache 3, la morpholine à la tache 7 et le pyrrole à la tache 9 (Fig. 2).

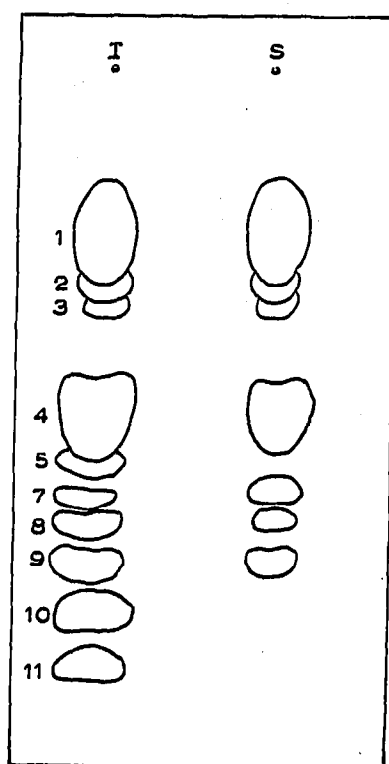
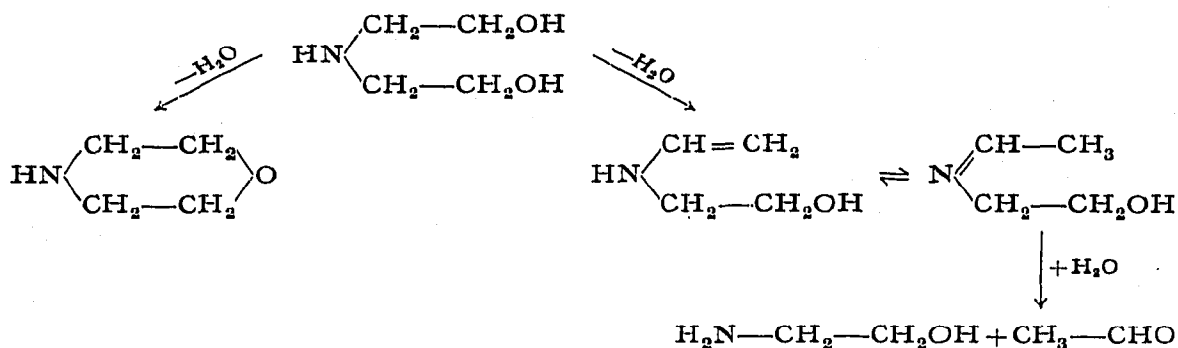


Fig. 2. Chromatogramme comparé d'une première fraction (I) et d'un mélange synthétique (S) comprenant en ml de solutions aqueuses à 1 %: éthylène-diamine, 3; pipérazine, 9; pyrrole, 1; diméthyl-2,5-pipérazine, 2; amino-2-éthanol, 8; morpholine, 8.

Après avoir étudié l'action de la température par des expériences à 300° et à 500°, nous avons isolé un produit correspondant à la tache 8: il pourrait s'agir de la pipérazine<sup>3</sup>.

Pour étudier l'action des catalyseurs sur les produits de la réaction, nous avons fait passer des vapeurs de pipérazine sur l'alumine à 350°: nous avons obtenu surtout le corps de la tache 8, qui serait bien de la pyrazine, mais aussi de l'amino-2-éthanol et du pyrrole, ce qui démontrerait que, dans ces conditions, la réaction amino-2-éthanol → pipérazine est réversible.

Enfin, l'action des catalyseurs a été étudiée sur la diéthanolamine, et nous avons obtenu non seulement de la morpholine (tache 7) mais encore toutes les autres taches de la fraction I; ceci montre que la déshydratation de la diéthanolamine peut se faire de deux manières qui conduisent l'une à la morpholine, l'autre à l'amino-2-éthanol.

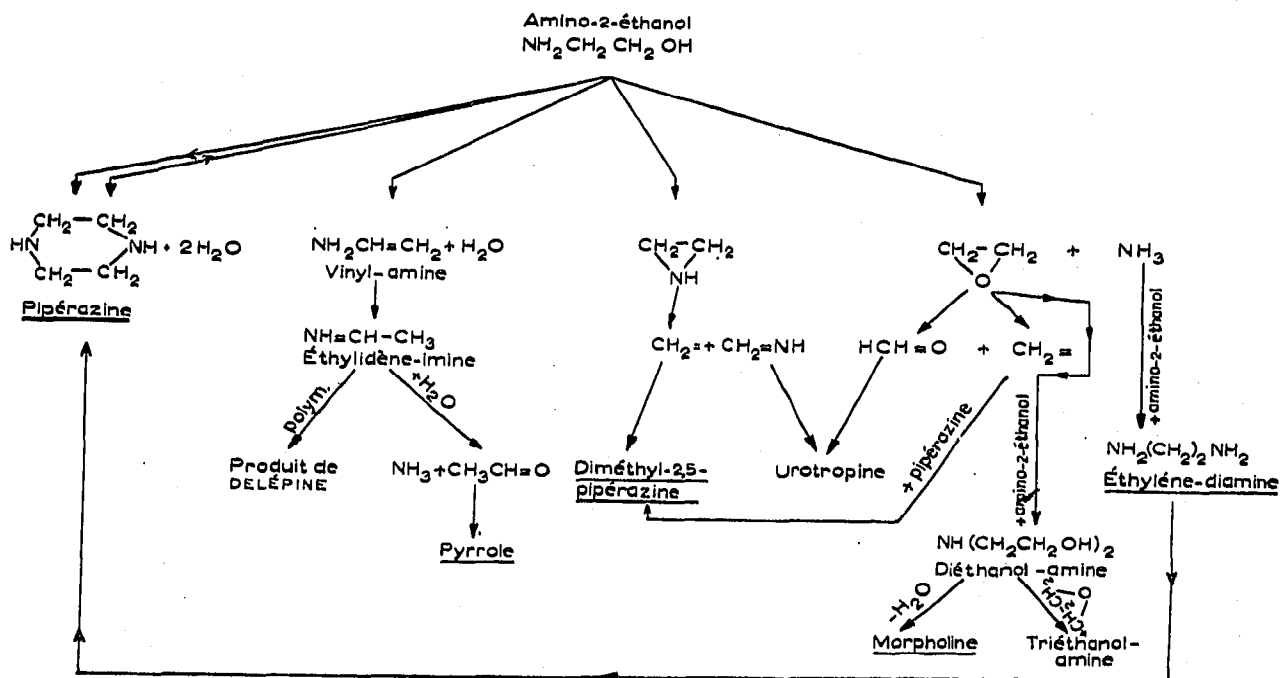


Les composés que nous avons identifiés nous ont permis de nous faire une idée de l'essentiel du mécanisme réactionnel.

La déshydratation de l'amino-2-éthanol peut se faire par deux voies différentes: soit entre deux molécules d'amino-2-éthanol pour aboutir directement à la pipérazine,

TABLEAU II

MÉCANISME DE LA DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DE L'AMINO-2-ÉTHANOL  
Les produits soulignés ont été mis en évidence par la chromatographie.



et cette réaction est réversible comme nous l'a montré l'action du catalyseur sur la pipérazine, soit sur une seule molécule en fournissant ou bien de l'éthylène-imine ou bien de la vinyl-amine. Ces deux dernières synthèses sont également vraisemblables: l'éthylène-imine expliquerait par sa décomposition la formation que nous avons constatée de radicaux méthyliants et la vinyl-amine expliquerait l'apparition du pyrrole par la voie de l'éthylène-imine<sup>4</sup>. Il est très vraisemblable aussi qu'une partie de l'éthylène-imine se polymérise et fournit le produit de DELÉPINE<sup>5</sup>.

Le dégagement d'ammoniac provient entre autres de la réaction de décomposition de l'éthanolamine avec formation d'oxyde d'éthylène dont l'apparition indique la voie probable de la synthèse de la morpholine par action sur l'amino-2-éthanol. L'ammoniac de son côté peut, en se fixant sur l'amino-2-éthanol former de l'éthylène-diamine.

Sont enfin probables les déshydrogénations qui transformeraient la pipérazine en pyrazine.

Au lieu d'une simple équation, nous en arrivons ainsi à une représentation assez complexe de cette réaction catalytique (Tableau II).

Un travail comme celui-ci nous montre à quel point des méthodes d'investigation aussi précises que la chromatographie peuvent ouvrir des horizons dans les recherches de chimie organique, et il est probable que beaucoup de réactions préjugées fort simples sont en réalité plus complexes. Il conviendrait de généraliser de telles méthodes si l'on veut découvrir la manière concrète et précise dont se déroulent les réactions organiques.

*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique et  
Centre de Catalyse et Pétrochimie de la Faculté des Sciences,  
Toulouse (France)*

ALAIN DE SAVIGNAC  
ARMAND LATTES  
JULES CARLES

<sup>1</sup> A. LADENBURG ET J. ABEL, *Ber.*, 21 (1888) 760.

<sup>2</sup> M. GODCHOT ET M. MOUSSERON, *Bull. soc. chim. France*, [4] 51 (1932) 349.

<sup>3</sup> H. F. PFANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 155.

<sup>4</sup> A. E. TCHITCHIBABINE, *J. soc. phys.-chim. russe*, 47 (1915) 703.

<sup>5</sup> M. DELÉPINE, *Compt. rend.*, 125 (1897) 951.

Reçu le 21 octobre 1961

*J. Chromatog.*, 7 (1962) 261-265