

bei 0.1 μ Mol, Schwanzbildung wird bei Konzentrationen $> 5 \mu$ Mol festgestellt. Thiol-lactone werden durch Alkali leicht geöffnet. Die so entstehende SH-Gruppe lässt sich mit Nitroprussidnatrium (2 % in 75 % Äthanol⁸) anfärben. Bei Thiol-butyrolacton liegt die untere Erfassungsgrenze bei 0.1 μ Mol, Schwanzbildung tritt erst bei Konzentrationen $> 10 \mu$ Mol auf.

Als mobile Phasen untersuchten wir Hexan, Cyclohexan, Isooctan, Chloroform, Aceton, Benzol, Diisopropyläther, Diisoamyläther und Essigester. Die besten Trennergebnisse werden mit Diisopropyläther (Merck) und dessen Gemische mit Isooctan (ASTM Schuchardt) oder Essigester (Merck) erreicht. Es gelingen auf diese Weise auch Trennungen von Stellungsisomeren wie z.B. 4-Methyl-butyrolacton und 5-Methyl-butyrolacton.

Die R_F -Werte sind in Tabelle I–III angegeben.

Organisch-Chemisches Institut der Universität,
Bonn (Deutschland)

FRIEDHELM KORTE
JÜRGEN VOGEL

- ¹ F. KORTE UND K. H. BÜCHEL, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 709 (Zusammenfassung).
- ² F. KORTE UND H. J. SCHREIBER, *Ann.*, im Druck; F. KORTE UND J. VOGEL, unveröffentlicht.
- ³ E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.
- ⁴ E. STAHL, *Pharm. Rundschau*, 1 (1959) Heft 2.
- ⁵ R. F. GODDU, N. F. LEBLANC UND C. M. WRIGHT, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1251.
- ⁶ F. KORTE, K. H. BÜCHEL, H. MÄDER, G. RÖMER UND H. H. SCHULZE, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ⁷ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 758.
- ⁸ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 761.

Eingegangen den 4. April 1962

J. Chromatog., 9 (1962) 381–385

Chromatographie sur couches minces des dérivés de la diphénylamine. Application à l'analyse des poudres

Pour stabiliser les coton-poudres on a utilisé la diphénylamine, qui était en effet introduite par ALFRED NOBEL en 1889. Au cours du vieillissement des poudres il se forme des dérivés nitrosés et nitrés de la diphénylamine. Évidemment la meilleure méthode pour surveiller les poudres à diphénylamine serait de déterminer dans quelle mesure la diphénylamine s'est transformée et en quels dérivés. Ainsi la marine française¹ emploie quelques épreuves colorimétriques qualitatives de diphénylamine et de trinitrodiphénylamine. HAHN² a séparé les dérivés formés en poudres par polarographie, mais cette méthode ne convient pas plus à des analyses de routine que la chromatographie sur colonne d'acide silicique effectuée par SCHROEDER et collaborateurs³. Plusieurs chercheurs ont aussi essayé la chromatographie sur papier, mais on n'a pas réussi à atteindre une séparation complète des dérivés nitrosés et nitrés de la diphénylamine.

Cherchant une méthode de routine rapide pour la surveillance des poudres au stockage nous avons essayé la technique microchromatographique d'adsorption sur

J. Chromatog., 9 (1962) 385–387

couches minces, spécialement développée par STAHL⁴. Nous avons travaillé avec plaques de verre 20 × 20 cm couvertes d'une couche d'acide silicique (Merck gel de silice G selon STAHL) d'une épaisseur de 0.25 mm. Les chromatogrammes ascendants sont faits sur un trajet de 10 cm pendant environ 30 minutes avec les solvants suivants: chloroforme, benzène, toluène, cités d'après l'ordre décroissant de leur pouvoir éluant. Nos essais ont été faits sur huit substances commerciales: diphénylamine, triphénylamine et six dérivés nitrosés ou nitrés (voir Tableau I). En outre, nous avons fait des essais comparatifs avec les produits obtenus en traitant les substances mentionnées ci-dessus par les gaz NO et NO₂ et quelques essais préliminaires avec deux poudres à simple base (une à 98.5 % nitrocellulose, 1.5 % diphénylamine de 1938; une à 98.6 % nitrocellulose, 1.0 % diphénylamine de 1952). Dans ces derniers essais le stabilisant et les dérivés formés de celui-ci étaient extraits par le chlorure de méthylène. Les substances ont été déposées comme solutions dans l'acétone sur les chromatoplaques.

La plupart des substances sont colorées, et il n'y a pas de difficulté à démontrer leurs taches. Les nitrocomposés donnent des taches d'une couleur jaune à orange, celles de la 4-nitrosodiphénylamine sont bistrées, et les autres sont incolores mais se font graduellement beige grisâtre à l'air. Nous avons révélé les chromatogrammes par pulvérisation d'une solution dans l'alcool de NaNO₂ à 0.2 % et d'acide sulfurique 1 N, ce qui colore les taches de la diphénylamine et de la N-nitrosodiphénylamine d'une nuance bleu verdâtre. Les taches de la triphénylamine prennent des couleurs différentes suivant les concentrations de l'amine et des réactifs. Pour conserver les résultats nous avons copié les plaques avec réflectographie à transfert.

Nous n'avons pas rencontré de difficultés à séparer les substances examinées, et pour cette raison nous n'avons pas fait une vaste examination d'éluants. Nous avons trouvé que le benzène était le meilleur d'entre les trois solvants essayés. Les valeurs des R_F sont présentées dans le Tableau I. Le traitement par les gaz NO et NO₂ des dérivés de la diphénylamine a donné des suites de dérivés, qui ont été bien résolus sur les chromatogrammes.

TABLEAU I
VALEURS R_F POUR DIPHÉNYLAMINE, TRIPHÉNYLAMINE ET QUELQUES DÉRIVÉS
NITROSÉS ET NITRÉS

Substances	Éluant		
	Chloroforme	Benzène	Toluène
Diphénylamine	0.86	0.62	0.61
N-Nitrosodiphénylamine	0.81	0.46	0.41
4-Nitrosodiphénylamine	0.28	0.07	0.05
2-Nitrodiphénylamine	0.86	0.58	0.57
2,4-Dinitrodiphénylamine	0.81	0.43	0.39
2,4'-Dinitrodiphénylamine	0.77	0.37	0.32
sym.-Hexanitrodiphénylamine	0.05	0.05	0.06
Triphénylamine	0.91	0.75	0.78

Nous avons réussi à identifier plusieurs des taches aussi bien par les R_F que par la spectrographie. Dans les Figs. 1-2 nous illustrons les essais avec les deux poudres à simple base, dont une (Fig. 2) a dégagé des vapeurs nitreuses après seulement 25 jours à 65°. Les chromatogrammes n'ont pas été révélés. La différence entre les poudres ne

ressort pas si bien dans les figures comme sur les chromatogrammes originaux, mais il est évident que la séparation est bonne et qu'une substance entremêlée (2,4'-dinitrodiphénylamine) se sépare bien. La quantité de substance nécessaire est illustrée par le

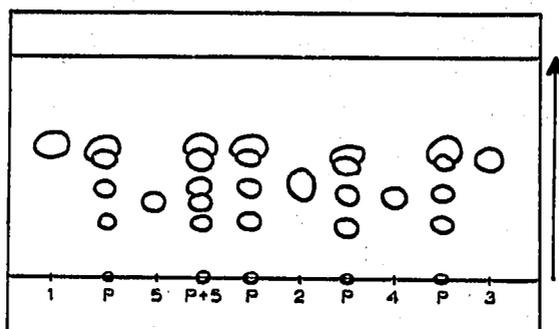


Fig. 1. Chromatogramme comparé de quelques dérivés de diphenylamine et des extraits d'une poudre de 1952 d'un taux en diphenylamine à 1.0%. Éluant: benzène. P = Extraits de poudre; 1 = diphenylamine; 2 = N-nitrosodiphénylamine; 3 = 2-nitrodiphénylamine; 4 = 2,4-dinitrodiphénylamine; 5 = 2,4'-dinitrodiphénylamine.

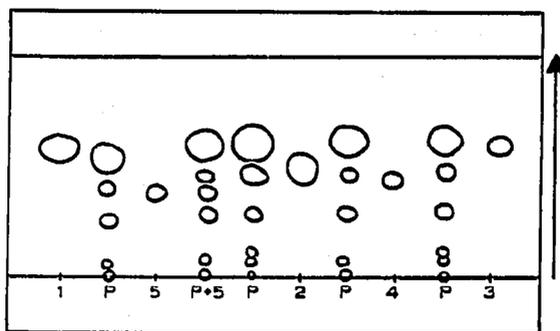


Fig. 2. Chromatogramme comparé de quelques dérivés de diphenylamine et des extraits d'une poudre de 1938 d'un taux en diphenylamine à 1.5%. Éluant: benzène. Notations: voir Fig. 1.

fait que 1 g de poudre a été extrait par 30 ml de chlorure de méthylène, l'extrait a été évaporé et dissous dans 1 ml d'acétone, dont environ 2-5 μ l ont été appliqués sur la couche mince. Des substances pures, 1 μ g a été suffisant pour produire une tache bien visible.

Centre de Recherches de la Défense Nationale Suédoise,
Stockholm (Suède)

JAN HANSSON
ANITA ALM

¹ G. POINT, communication personnelle.

² C. HAHN, communication personnelle.

³ W. A. SCHROEDER, E. W. MALMBERG, L. L. FONG, K. N. TRUEBLOOD, J. D. LANDERL ET E. HOERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1949) 2818.

⁴ E. STAHL, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 303.

Reçu le 20 avril 1962