

Chromatographie de quelques composés apparentés à la ninhydrine

L'élaboration d'une nouvelle méthode de synthèse de la ninhydrine ainsi que l'étude du mécanisme des réactions fournies par la ninhydrine avec différents produits azotés nous ont amenés à caractériser par chromatographie, sur papier ou sur couche mince, différentes substances apparentées à la ninhydrine.

Chromatographie de divers composés carbonylés indaniques

La ninhydrine, synthétisée pour la première fois par RUHEMANN¹ à partir de l'indanone-1, se prépare le plus souvent, depuis le travail de TEEIERS ET SHRINER², par oxydation sélénieuse de l'indanedione-1,3; EGASHIRA³ a amélioré le rendement de cette oxydation en substituant à l'indanedione-1,3 son produit de nitrosation, l'hydroximino-2-indanedione-1,3. Nous avons montré⁴ que l'oxydation sélénieuse de l'indanone-1 conduit également à la ninhydrine avec un excellent rendement, avec la formation intermédiaire d'indanedione-1,2; la ninhydrine s'obtient aussi au cours de l'oxydation sélénieuse de l'oxime de l'indanone-2, de l'indanedione-1,2 et de l'hydroximino-2-indanone-1. L'identification chromatographique de ces divers composés, réalisée sur une couche mince de gel de silice G (E. Merck) est indiquée sur le Tableau I.

Les produits se colorent en jaune ou en orangé par pulvérisation d'une solution de dinitro-2,4-phénylhydrazine à 0.5 % dans HCl 2N. La phase solvante C nous a donné les meilleures séparations (Fig. 1).

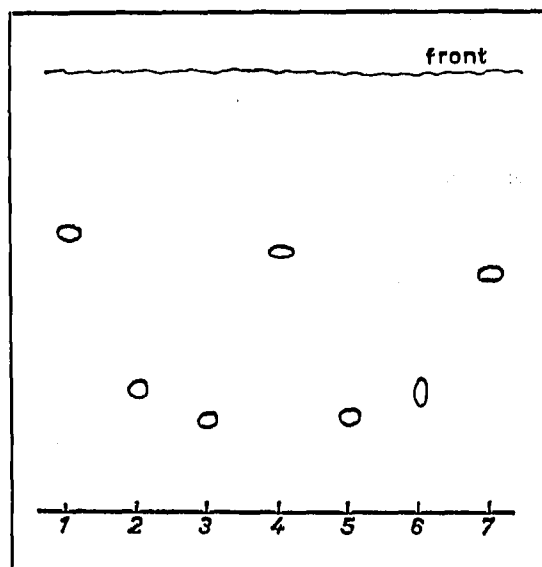


Fig. 1. Chromatographie sur couche mince de composés carbonylés indaniques. Benzène-acétate d'éthyle-acide formique (85:10:5). 1 = Indanone-2 (oxime); 2 = hydroximino-2-indanone-1; 3 = hydroximino-2-indanedione-1,3; 4 = indanone-1; 5 = ninhydrine; 6 = indanedione-1,2; 7 = indanedione-1,3.

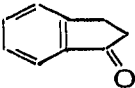
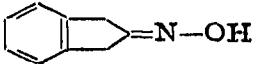
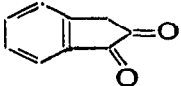
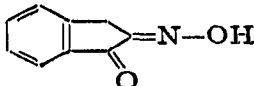
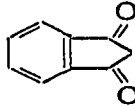
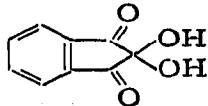
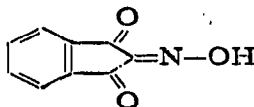
Chromatographie de produits d'oxydation de la ninhydrine

La formation inattendue du pourpre de RUHEMANN au cours de la réaction de la ninhydrine avec l'hydroximino-2-indanedione-1,3^{5,6} ou avec le thiocyanate de potassium⁷ implique une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle la tricétone

TABLEAU I

VALEURS DES R_F DE DIFFÉRENTS COMPOSÉS CARBONYLÉS INDANIQUES SUR GEL DE SILICE

Phases solvantes: A = Benzène-acétate d'éthyle (3:1); B = Toluène-acétate d'éthyle (3:1); C = Benzène-acétate d'éthyle-acide formique (85:10:5).

Substances examinées	Formules	Phase solvante			Couleur de la tache après révélation
		A	B	C	
Indanone-1		0.77	0.66	0.59	orange
Indanone-2 (oxime)		0.50	0.37	0.63	jaune
Indanedione-1,2		0.13	0.00	0.27	jaune pâle
Hydroximino-2-indanone-1		0.37	0.25	0.28	jaune-orangé
Indanedione-1,3		0.50	0.60	0.54	jaune
Indanetrione (hydrate)		0.33	0.20	0.22	rouge-orangé
Hydroximino-2-indanedione-1,3		0.00	0.18	0.21	jaune

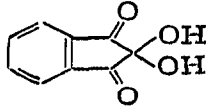
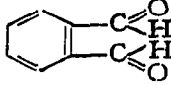
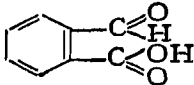
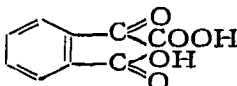
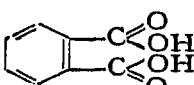
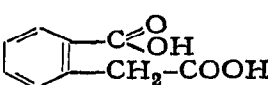
indanique s'oxyde partiellement en acide phtalonique; l'oxydo-réduction de la ninhydrine en hydrindantine et en acide phtalonique est par ailleurs catalysée par la présence d'ions cyanure⁸. La caractérisation chromatographique de différents produits résultant de la rupture oxydative du cycle indanique s'effectue dans des conditions satisfaisantes avec la phase solvante isopropanol-pyridine-eau (10:1:1), aussi bien sur papier que sur gel de silice; l'utilisation comme phase solvante d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3 % permet également de résoudre quelques problèmes particuliers de séparation (Tableau II).

Les composés carbonylés sont révélés par pulvérisation d'une solution chlorhydrique de dinitro-2,4-phénylhydrazine qui fournit une coloration jaune-orangé, sauf avec l'acide phtalonique qui se colore en jaune citron (sensibilité: 20 µg); les composés acides sont mis en évidence par pulvérisation d'un aérosol de vert de bromocrésol (Sprühreagenz E. Merck).

TABLEAU II

VALEURS DES R_F DE DIFFÉRENTS PRODUITS D'OXYDATION DU CYCLE INDANIQUE

Solvants: (A) Isopropanol-pyridine-eau (10:1:1); (B) NaCl-eau (3:100, g/vol.).

Substances examinées	Formules	Papier Whatman No. 3 MM		Gel de silice	
		A	B	A	B
Ninhydrine		0.77	0.76	0.93	0.79
Aldéhyde <i>o</i> -phtalique		0.88	0.90	0.88	0.70
Acide <i>o</i> -phtalaldéhydique		0.59	0.86	0.76	0.65
Acide phtalonique		0.25	0.95	0.17	0.84
Acide <i>o</i> -phtalique		0.42	0.72	0.44	0.13
Acide homophtalique		0.50	0.75	0.65	0.14

Nous avons pu ainsi confirmer la formation d'acide phtalonique au cours de l'oxydation periodique de la ninhydrine⁹ et au cours de l'ébullition à l'air d'une solution alcaline de cette tricétone (pH 10). L'action de l'eau oxygénée sur la ninhydrine (1 ml de perhydrol à 110 vol. dans 5 ml d'une solution aqueuse d'hydrate d'indanetrione) conduit à la formation d'acide phtalonique et d'acide *o*-phtalique.

Laboratoire de Biochimie Médicale "B",
Faculté de Médecine et de Pharmacie,
33 Bordeaux (France)

J. HERVIEU
H. JENSEN
E. NEUZIL

1 S. RUHEMANN, *J. Chem. Soc.*, 97 (1910) 1438.

2 W. O. TEETERS ET R. L. SHRINER, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1953) 3026.

3 S. EGASHIRA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 75 (1954) 308.

4 E. NEUZIL, A. LIERMAIN, H. JENSEN ET J. HERVIEU, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, sous presse.

5 J. SUNJIO, *Thèse Doct. Pharm. (Etat)*, Bordeaux 1965.

6 E. NEUZIL, J. SUNJIO, A. LIERMAIN, H. JENSEN ET J. HERVIEU, *Compt. Rend.*, sous presse.

7 E. NEUZIL, J. JOSSELINE, H. JENSEN ET J. HERVIEU, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 1173.

8 T. C. BRUCE ET F. M. RICHARDS, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 145.

9 D. B. SPRINSON ET E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem.*, 164 (1946) 433.

Reçu le 13 février 1967