

CHROM. 3997

Analyse et séparation chromatographique d'isomères géométriques et de position de pipérazines di- et tétrasubstituées

Au cours de l'étude du mécanisme de la déshydratation catalytique d'aminoalcools N arylés: amino-1 propanols-2 et alaninols ou amino-2 propanols-1 (ref. 1), nous avons été amenés à mettre au point un processus chromatographique, nous permettant d'analyser des mélanges complexes renfermant des isomères géométriques et de position de diméthyl pipérazines N,N' diarylées. L'analyse conformationnelle de ces hétérocycles nécessitant des produits d'une grande pureté, nous avons dû également étudier, par cette même méthode, la séparation de ces différents isomères.

Les produits dont nous avons besoin pour nos études étaient les suivants: (1) *cis*-diméthyl-2,5 diphényl-1,4 pipérazine; (2) *trans*-diméthyl-2,5 diphényl-1,4 pipérazine; (3) diméthyl-2,6 diphényl-1,4 pipérazine; (4) *cis*-diméthyl-2,5 di-*p*-tolyl-1,4 pipérazine; (5) diméthyl-2,6 di-*p*-tolyl-1,4 pipérazine.

Afin d'obtenir ces composés, nous nous sommes adressés à des échantillons commerciaux de: (6) *cis*-diméthyl-2,5 pipérazine; (7) *trans*-diméthyl-2,5 pipérazine; (8) diméthyl-2,6 pipérazine, qui par métallation et arylation² devaient nous conduire aux cinq dérivés aromatiques-1,4 précédents*.

Les produits (6) et (7) n'existent commercialement qu'à l'état de mélange, aisément séparables du point de vue analytique, dans les conditions indiquées ci-dessous, mais difficiles à séparer d'un point de vue préparatif.

Analyse des produits (6), (7) et (8)

Chromatographie gazeuse. L'analyse en chromatographie en phase gazeuse (CPG) analytique a pu être réalisée dans les conditions suivantes: Chromatographe: Aerograph Hy-Fi 600C; colonne: SE-30 (10 pieds), diamètre 3.17 mm (1/8 in.); détection: ionisation de flammes; remplissage: 5 % de SE-30 W 60/80 AW; température de la colonne: 105°; température de l'injecteur: 120°; gaz éluant: azote, pression 1 bar à l'entrée de la colonne.

Chromatographie en couches minces (CCM). Effectuée sur des plaques de 20 × 20 cm dans les conditions ci-après, Gel de Silice GF₂₅₄ Merck; épaisseur de la couche 0.25 mm; solvant: mélange d'acétate d'éthyle purifié séché, et méthanol dans la proportion 4:1.

Les résultats de ces analyses sont portés dans le Tableau I.

TABLEAU I
ANALYSE DES PIPÉRAZINES NON ARYLÉES

Composés No.	CPG Temps de rétention (min)	CCM R _F
6	3.8	0.13
7	1.5	0.02
8	3.2	0.03

* Il ne nous a pas encore été possible de préparer par cette voie la *trans*-diméthyl-2,5 di-*p*-tolyl-1,4 pipérazine à l'état pur vraisemblablement en raison de la formation d'un arène.

Dérivés aromatiques

La métallation des pipérazines précédentes suivie de l'action des dérivés halogénés aromatiques d'une part et la déshydratation catalytique d'aminoalcools d'autre part, nous ont permis de préparer les composés 1 à 5. Nous avons opéré à partir des pipérazines commerciales et séparé les isomères d'après le mode opératoire suivant.

Chromatographie gazeuse. Composés 1, 2, 3, 4, 5; Chromatographe: Aerograph Hy-Fi 600 C; détection: ionisation de flammes; gaz éluant: azote, pression 1 atm. à l'entrée de la colonne.

TABLEAU II

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES COMPOSÉS N ARYLÉS

No. Colonne	Remplissage	Température de la colonne (°C)	Température de l'injecteur (°C)	Temps de rétention (min)
1	SE-30 (5 pieds) diamètre 3.17 mm (1/8 in.) 20% de SE-30 W 60/80 AW	170	185	32.0
2	SE-30 (5 pieds) diamètre 3.17 mm (1/8 in.) 20% de SE-30 W 60/80 AW	170	185	35.0
3	SE-30 (5 pieds) diamètre 3.17 mm (1/8 in.) 20% de SE-30 W 60/80 AW	170	185	24.2
4	SE-30 (10 pieds) diamètre 3.17 mm (1/8 in.) 5% de SE-30 W 60/80 AW	240	250	19.0
5	SE-30 (10 pieds) diamètre 3.17 mm (1/8 in.) 5% de SE-30 W 60/80 AW	240	250	17.6

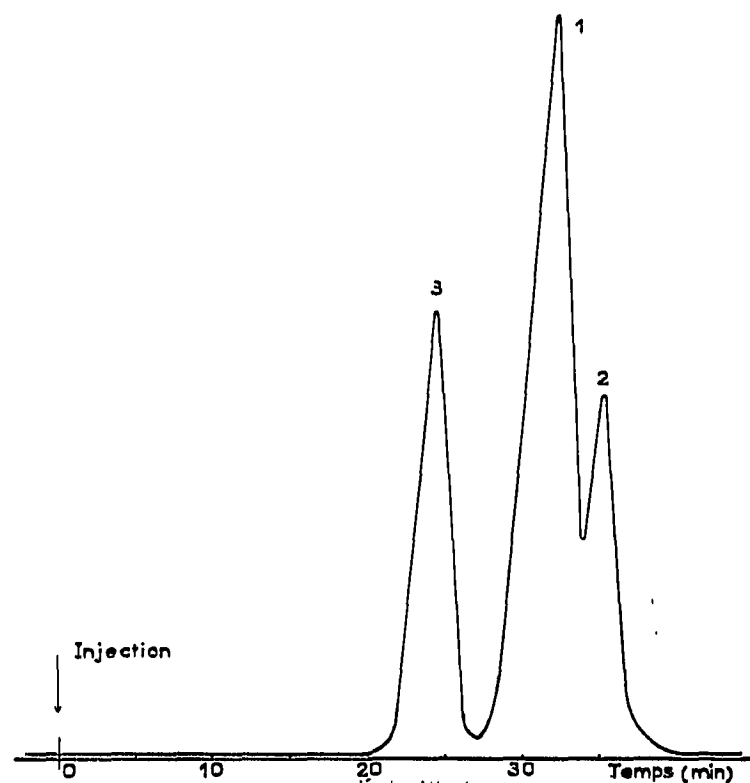


Fig. 1. Exemple de séparation du mélange de 3 produits résultant de la déshydratation catalytique du N phényl amino-2 propanol-1 (composés 1, 2 et 3 de cette note).

Chromatographie en couches minces. Cette technique a été utilisée dans un but à la fois analytique et préparatif.

Chromatographie analytique. Effectuée sur des plaques de 20×20 cm dans les conditions suivantes: Gel de Silice F₂₅₄ Merck; épaisseur de la couche: 0.25 mm. Solvant: benzène anhydre. Détection des spots: par fluorescence U.V. à $\lambda = 254$ nm.

TABLEAU III

CHROMATOGRAPHIE EN COUCHES MINCES DES COMPOSÉS N ARYLÉS

Composés No.	R _F
1	0.33
2	0.35
3	0.09
4	0.17
5	0.07

TABLEAU IV

POINTS DE FUSION DES COMPOSÉS AROMATIQUES ORIGINAUX

Composés No	Points de fusion (°C)
1	64
2	139
3	75
4	105
5	118

Chromatographie préparative. Utilisée essentiellement pour séparer les produits aromatiques afin de procéder ultérieurement à l'analyse conformationnelle. Elle a été effectuée sur des plaques de 40×20 cm dans les conditions ci-après: Gel de Silice PF₂₅₄₊₃₆₆, épaisseur 1 mm, éluant benzène anhydre.

En suivant les conditions indiquées, il est facile de suivre l'évolution d'une réaction de déshydratation catalytique par chromatographie en phase gazeuse ou chromatographie en couches minces analytique. La séparation des produits purs s'effectue aisément par chromatographie préparative, la séparation d'environ 500 mg de produits nécessitant l'emploi de 40 plaques. Les produits purs, tous originaux, sont des corps cristallisés dont les constantes sont rassemblées dans le Tableau IV.

Laboratoire de Pétrochimie, Nouvelle Faculté des Sciences
et Département de chimie, I.N.S.A., 31 - Toulouse (France)

DAO HUY GIAO
A. VERDIER
A. LATTES

1 H. G. DAO, A. VERDIER ET A. LATTES, *Bull. Soc. Chim. France*, à paraître.

2 P. CAUBERE ET B. LOUBINOX, *Bull. Soc. Chim. France*, 7 (1968) 3008.

Reçu le 7 février 1969