

CHROM. 5965

# IDENTIFICATION DE DÉRIVÉS NITRÉS AROMATIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES, CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

## APPLICATION À LA RÉACTION DE NITRATION DU BIPHÉNYLE

A. COPIN

*Laboratoire de Chimie analytique,*

M. SEVERIN

*Laboratoire de Chimie générale et organique*

ET

J. EVRARD

*Laboratoire de Physique et Chimie physique, Faculté des Sciences agronomiques de l'État, 5800-Gembloux (Belgique)*

(Reçu le 20 janvier 1972)

---

### SUMMARY

*Identification of aromatic nitro derivatives by thin-layer and gas-liquid chromatography and infrared spectrometry. Application to the biphenyl nitration reaction*

The separation of different isomers of mono- and dinitrobiphenyls has been studied by thin-layer and gas-liquid chromatography. The nitration products resulting from the action of nitric acid on biphenyl in an acetic acid solution were found to be 2,2'-, 2,4'- and 4,4'-dinitrobiphenyl. This was confirmed by comparing the infrared spectra of the isomers with those of the reference samples of the nitrobiphenyls.

---

### INTRODUCTION

L'introduction d'un groupement électro-actif dans une molécule qui en est initialement dépourvue, permet son dosage par polarographie<sup>1</sup>. Ainsi, la nitration de composés aromatiques tel le biphényle se révèle fort intéressante<sup>2</sup>. L'identification obtenue par chromatographie sur couches minces (CCM), par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par spectrométrie infrarouge (IR), des composés formés au cours de la réaction de l'acide nitrique sur une solution acétique de biphényle peut contribuer à la mise au point de la méthode de dosage polarographique de ce composé. Elle permet en effet de vérifier si, pour les conditions opératoires choisies, la réaction est complète et si la proportion des différents isomères formés reste constante. Cette connaissance intervient aussi dans l'explication des phénomènes électrochimiques que subit le produit de réaction à l'électrode à gouttes de mercure.

Constituants de base de nombreux explosifs ou matières actives de certains

produits phytopharmaceutiques, les dérivés nitrés aromatiques ont fait l'objet de multiples études chromatographiques.

KOHLBECK *et al.*<sup>3</sup> suivent la fabrication du trinitrotoluène (TNT) au moyen de la CCM d'adsorption bidimensionnelle sur gel de silice. YASUDA<sup>4</sup> a recours lui aussi à la technique bidimensionnelle pour séparer et identifier les impuretés présentes dans le TNT commercial. HANSON<sup>5</sup>, PASTUKA ET PETROWITZ<sup>6</sup> ainsi que RIPPER<sup>7</sup> ont obtenu par chromatographie unidimensionnelle la séparation des principaux constituants des mélanges explosifs et propulseurs.

La CPG est également largement appliquée à la séparation des dérivés mono- et dinitrés du toluène. COURTIER *et al.*<sup>8</sup> obtiennent les meilleures séparations de ces dérivés sur colonne d'huile de silicone cyanée XE-60 tandis que GEHRING ET SHIRK<sup>9</sup> les séparent au moyen d'une phase à 10 % de DC-LSX-3.0295 sur Anakrom ABS. Les auteurs montrent en outre que le temps de rétention augmente avec le moment dipolaire de la molécule.

DALTON *et al.*<sup>10</sup> développent une méthode rapide de CPG permettant de déterminer la composition de la phase organique pendant la fabrication en continu du TNT. Cette méthode s'applique aux isomères des mono-, di- et trinitrotoluènes présents dans le mélange réactionnel pendant les opérations de synthèse et de purification ainsi que dans les produits finis.

Les impuretés du TNT brut sont étudiées par TEH-LIANG CHANG<sup>11</sup> au moyen de la spectrométrie de masse couplée à la CPG.

Les séparations chromatographiques des dinitrophénols substitués retiennent l'attention de plusieurs auteurs. GRAHAM<sup>12</sup> étudie, en fonction de la structure, le comportement chromatographique de 43 nitrophénols substitués. YIP ET HOWARD<sup>13, 14</sup> séparent les dérivés nitrés 4 et 6 du crésol ainsi que des butyl-, amyl- et cyclohexylphénols par chromatographie de partage sur couches minces de cellulose ou, après transformation en éthers méthyliques avec le diazométhane, par chromatographie en phase gazeuse.

Cette transformation en éther méthylique, avant la séparation par CPG, a pour but de réduire la traînée des composés sur la colonne en diminuant leur polarité. GUTENMANN ET LISK<sup>15</sup> se servent de la même technique pour d'autres nitroalkylphénols. Par contre HRIVNAK ET STOTA<sup>16</sup>, ainsi que CLIFFORD *et al.*<sup>17</sup>, préfèrent séparer par CPG les composés dinitrophénoliques libres; ils diminuent l'adsorption, et, par conséquent les traînées, par l'emploi de phases stationnaires contenant de l'acide phosphorique. Les premiers utilisent des colonnes à 3 % de butanediol succinate (BDS) et de néopentylglycol succinate (NPGS) dont la concentration en acide phosphorique est de 1 %.

Les seconds couplent la CCM d'adsorption sur gel de silice et en phase inversée sur cellulose à la CPG sur diéthylène glycol adipate à 10 %, auquel est ajouté 0.08 % d'acide phosphorique.

HOFFSOMMER<sup>18</sup> combine également la CCM et la CPG pour doser des quantités de dérivés nitrés aromatiques comprises entre le microgramme et le picogramme au moyen d'un détecteur à capture d'électrons au <sup>63</sup>Ni.

Par contre, nous n'avons relevé qu'une seule étude chromatographique concernant les dérivés nitrés du biphenyle<sup>19</sup>. Elle relate la détermination spectrométrique de trois tétranitrobiphényles séparés par un mélange de toluène, benzène, pentane et acétone sur des plaques de gel de silice. Or, la nitration du biphenyle peut théori-

quement faire apparaître des dérivés mono-, di-, tétra- et hexanitrés. Cependant, URBANSKI<sup>20</sup> écarte toute possibilité de synthèse de l'hexanitrobiphényle par réaction directe; la formation de tétranitrodérivés à partir d'un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique est aussi infirmée par cet auteur.

Le problème se restreint donc à déterminer dans le produit de synthèse quels sont les mono- et (ou) les dinitrobiphényles présents.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous nous attachons d'abord à définir, à partir des différents isomères mono- et dinitrobiphényles de référence, les conditions opératoires qui en CCM et en CPG conduisent à leur séparation.

Ensuite, ces conditions expérimentales sont appliquées au produit de la nitration du biphenyle pour en déterminer sa composition. Son examen par spectrométrie infrarouge permet de confirmer les conclusions de la CCM et de la CPG.

#### *Appareillage*

La chromatographie sur couches minces est réalisée sur des plaques de verre de 20 × 20 cm; une épaisseur de 0.50 mm d'adsorbant y est déposée au moyen d'un étaleur "Quickfit". Les plaques sont développées dans des cuves "Desaga" après une activation de 110° pendant 30 min.

Le chromatographe utilisé pour la CPG est un appareil "Hyfi 600 D" équipé d'un détecteur à ionisation de flamme couplé à un enregistreur "Honeywell — 0.2 à 1 mV".

Les spectres infrarouges du biphenyle, ainsi que des dérivés présumant former les produits réactionnels de la nitration de celui-ci sont étudiés à des concentrations de l'ordre de 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, sous forme de pastille de KBr, à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz à réseaux, travaillant dans les conditions normales d'utilisation. Une grille de compensation est montée en vue de tenir compte du fond continu d'absorption présent (entre 25 et 38 % d'absorption).

Les conditions opératoires, standardisées au maximum, sont les suivantes: réseau de diffraction III, 75 traits/mm et miroitement à 12 μ; programme de fente, 3; vitesse d'enregistrement, 2.4 min/μ; amplification, 4.3; amortissement, 5.

#### *Réactifs et solvants*

Sauf dans les cas du chloroforme et de l'éther de pétrole, nous n'employons que des solvants et des réactifs dont le degré de pureté correspond à la variété "pro analysi". Le chloroforme de qualité PBV est distillé entre 55 et 60°. L'éther de pétrole, commercialisé par Shell sous la dénomination "Benzine A non dénaturée", est redistillé entre 40 et 60°.

L'adsorbant qui recouvre les plaques de verre est le Kieselgel GF<sub>254</sub> (Merck No. 7730). Nous utilisons comme produits de référence les isomères suivants: les 2 (Fluka No. 73220), 3 (Aldrich N 1500-6) et 4 (Fluka No. 73230) mononitrobiphényles ainsi que les 2-2' (Aldrich 12664-0), 3-3' (K.E.K. No. 20895), 4-4' (Aldrich D 19570) et 2-4' (Fluka No. 589282) dinitrobiphényles. Le biphenyle est un produit B.D.H. No. 28240. Les 2-3' et 3-4' dinitrobiphényles que nous mentionnons au cours de la spectrométrie infrarouge ne sont, actuellement, pas commercialisés.

*Mise au point des séparations chromatographiques*

*Chromatographie sur couches minces.* Un volume de 5  $\mu$ l de solution chloroformique à 0.4  $\mu$ g/ $\mu$ l d'un composé de référence est placé à 1.5 cm du bord inférieur de la plaque. Chaque tache est distante de sa voisine de 2 cm. La plaque est introduite dans la cuve contenant l'éluant. Elle est soumise à un développement ascendant après une saturation de 15 min. La chromatographie est arrêtée dès que le front du solvant a parcouru une distance de 15 cm. Dix-sept systèmes différents de solvants ont été essayés.

Les meilleures séparations sont obtenues avec les trois mélanges suivants: hexane-acétone (120:30), acétate d'éthyle-éther de pétrole (25:125) et hexane-acétone (120:40). Les différents composés sont localisés sous lumière ultra-violette à 254 m $\mu$ . Les valeurs des  $R_F \times 100$  reprises dans le Tableau I montrent que l'individualisation des différents isomères est insuffisante. En vue d'améliorer la séparation, nous faisons passer sur la même couche deux fois le même solvant ou deux solvants de polarité différente. Les valeurs des  $R_F \times 100$  obtenues avec ce double développement unidimensionnel sont colligées dans le Tableau II.

*Chromatographie en phase gazeuse.* Nous avons étudié par CPG, la séparation des mêmes composés nitrés. Nous avons essayé successivement les colonnes suivantes: SE-30, QF<sub>1</sub> et OV-17.

TABLEAU I

$R_F \times 100$  DU BIPHÉNYLE ET DE SES DÉRIVÉS MONO- ET DINITRÉS — DÉVELOPPEMENT UNIDIMENSIONNEL

Eluants	Biphényle	Dérivés nitrés en						
		2	3	4	2-2'	3-3'	4-4'	2-4'
Hexane-acétone (120:30)	80	52	62	62	23	33	35	30
Acétate d'éthyle-éther de pétrole (25:125)	93	61	71	72	22	27	40	40
Hexane-acétone (120:40)	82	60	64	64	42	54	54	48

TABLEAU II

$R_F \times 100$  DES DIFFÉRENTS DINITROBIPHÉNYLES — DOUBLE DÉVELOPPEMENT UNIDIMENSIONNEL

Systèmes d'éluant	Dérivés nitrés en			
	2-2'	3-3'	4-4'	2-4'
1er système				
(1) Acétate d'éthyle-éther de pétrole (25:125)				
(2) Hexane-acétone (120:40)	49	63	70	55
2me système				
(1) Hexane-acétone (120:40)				
(2) Hexane-acétone (120:40)	62	75	75	67

TABLEAU III

VOLUMES DE RÉTENTION DES DÉRIVÉS MONO- ET DINITRÉS DU BIPHÉNYLE SUR SE-30, QF<sub>1</sub> ET OV-17

	<i>Conditions opératoires</i>		
	<i>SE-30</i>	<i>QF<sub>1</sub></i>	<i>OV-17</i>
Appareil	Hy-Fi 600 D	Hy-Fi 600 D	Hy-Fi 600 D
Colonne	Inox 2 m × 1/8 in.	Inox 2 m × 1/8 in.	Inox 2 m × 1/8 in.
Support	Chromosorb W a.w. 60-80 mesh	Chromosorb W a.w. 60-80 mesh	Chromosorb W a.w. 60-80 mesh
Phase stationnaire	SE-30 5%	QF <sub>1</sub> 5%	OV-17 5%
Gaz vecteur	N <sub>2</sub> , 27.7 ml/min	N <sub>2</sub> , 27.7 ml/min	N <sub>2</sub> , 27.7 ml/min
Détecteur	Ionisation de flamme H <sub>2</sub> , 27 ml/min	Ionisation de flamme H <sub>2</sub> , 27 ml/min	Ionisation de flamme H <sub>2</sub> , 27 ml/min
Températures			
Injecteur	275°	275°	275°
Détecteur	dérivés mononitrés 185°	dérivés mononitrés 185°	dérivés mononitrés 185°
Colonne	dérivés dinitrés 220°	dérivés dinitrés 240°	dérivés dinitrés 255°
Enregistreur	Honeywell de -0.2 à 1 mV	Honeywell de -0.2 à 1 mV	Honeywell de -0.2 à 1 mV
Vitesse déroulement du papier	1.25 cm/min	1.25 cm/min	1.25 cm/min
<i>Dérivés</i>	<i>Volumes de rétention</i>		
	<i>SE-30</i>	<i>QF<sub>1</sub></i>	<i>OV-17</i>
2-Nitrobiphényle	157	142	239
3-Nitrobiphényle	248	230	374
4-Nitrobiphényle	268	261	441
2-2' Dinitrobiphényle	106	126	137
3-3' Dinitrobiphényle	210	277	257
4-4' Dinitrobiphényle	244	341	323
2-4' Dinitrobiphényle	142	182	182

Les conditions d'analyse chromatographique et les volumes de rétention déterminés sur chacune de ces colonnes font l'objet du Tableau III.

Les Fig. 1 et 2 montrent les chromatogrammes obtenus sur les phases QF<sub>1</sub> et OV-17.

*Discussion des résultats.* Sur couches minces, pour les conditions opératoires qui sont celles de la chromatographie d'adsorption, les  $R_F$  des différents composés suivent une fonction inverse du nombre de groupement polaires (NO<sub>2</sub>) qui sont fixés sur le noyau biphényle. Le classement par ordre décroissant des  $R_F$  s'établit comme suit: le biphényle, les mononitrés et les dinitrés. En présence d'un mélange de dérivés mononitrés, la chromatographie unidimensionnelle ne permet l'identification que du 2 nitrobiphényle. Dans les mêmes conditions, la résolution des dérivés dinitrés en mélange reste aussi insuffisante; deux isomères au moins ne se séparent pas: le 4-4' et le 2-4' pour l'acétate d'éthyle-éther de pétrole (25:125), le 3-3' et le 4-4' pour l'hexane-acétone (120:40). La séparation des dinitrobiphényles, par contre, est totale lorsque la plaque est soumise à un double développement unidimensionnel avec

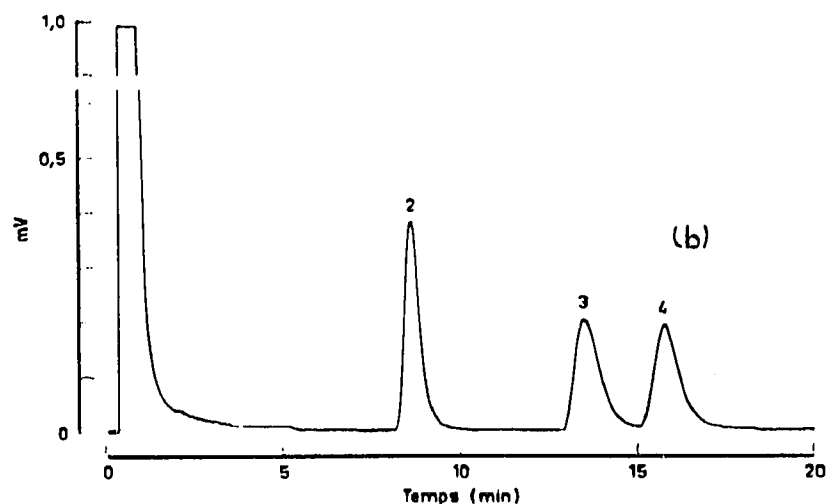
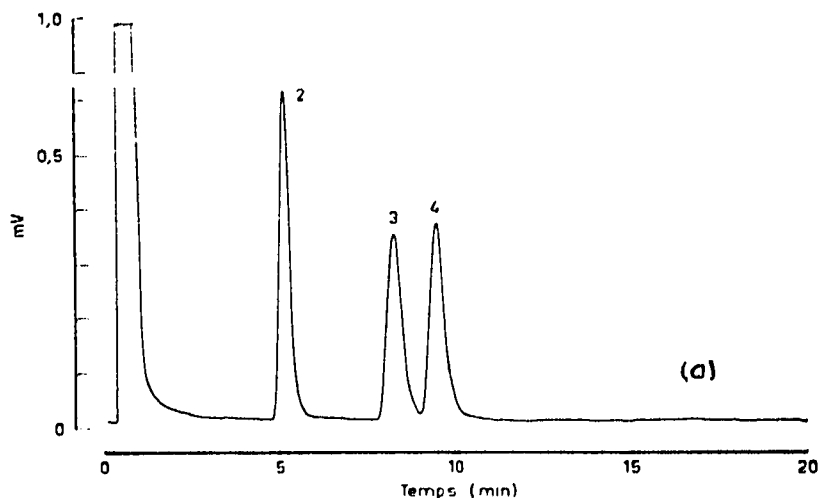


Fig. 1. Séparation sur QF<sub>1</sub> (a) et OV-17 (b) des dérivés mononitrés du biphenyle. Conditions d'analyse: voir Tableau III.

des éluants de nature différente (Tableau II). Plusieurs autres tentatives entreprises en vue d'améliorer la séparation des dinitrobiphényles se sont révélées infructueuses; parmi celles-ci, la chromatographie d'adsorption sur alumine (Merck type E No. 1092), en phase inversée sur cellulose (MN 300) ou sur polyamide (MN 11 et 6). La formation de complexes  $\pi$  entre ces dérivés nitrés et des amines ou des hydrocarbures aromatiques qui a été employée avec succès dans les cas d'explosifs en mélange par NEUMAN ET JOSSANG<sup>21</sup> et PARIHAR *et al.*<sup>22</sup> s'est révélée inefficace.

Pour la CPG, les meilleures séparations sont obtenues sur les colonnes 2 m  $\times$  1/8 in. de QF<sub>1</sub> à 5 % et de OV-17 à 5 % sur Chromosorb W a.w. 60-80 mesh. Pour ces conditions, les pics sont parfaitement séparés et symétriques.

Les résultats obtenus sur SE-30 sont moins satisfaisants. Les pics dissymétriques présentent des traînées et la séparation des 3-3' et 4-4' dinitrobiphényles reste incomplète.

Dans la suite de nos essais, nous n'avons plus employé que la colonne OV-17 qui sépare le mieux les composés dinitrés.

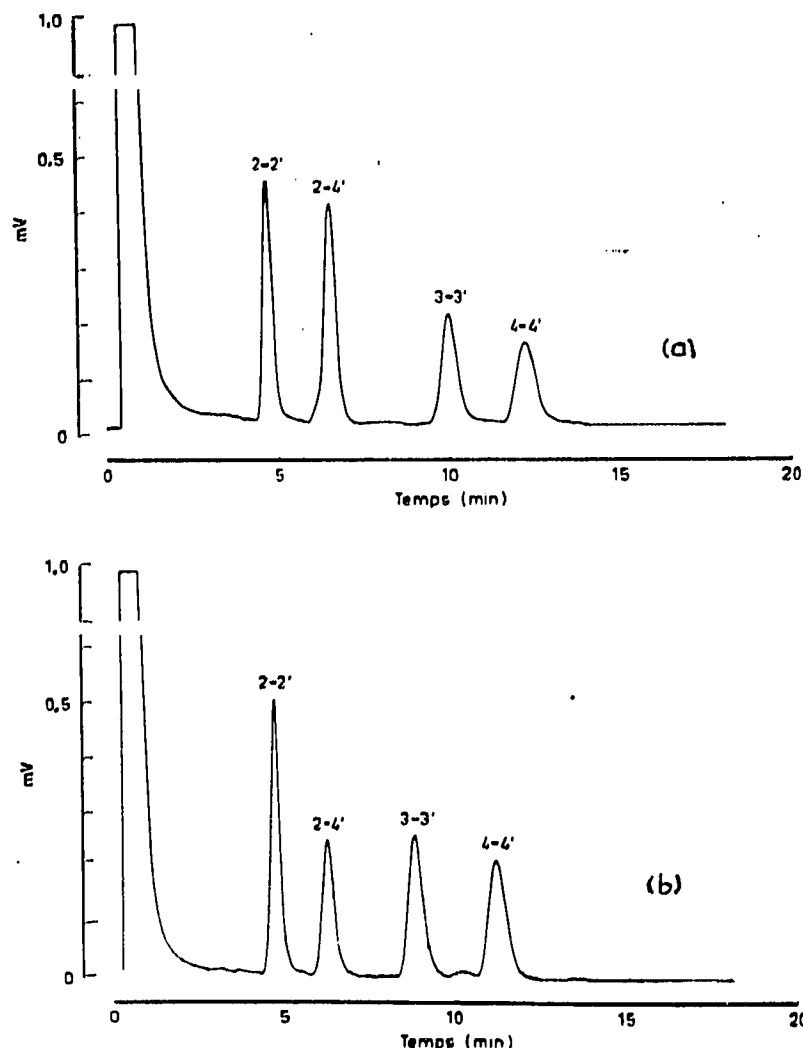


Fig. 2. Séparation sur QF<sub>1</sub> (a) et OV-17 (b) des dérivés dinitrés du biphenyle. Conditions d'analyse: voir Tableau III.

#### Application au produit de nitration du biphenyle

**Méthode de nitration.** Six millilitres de solution acétique de biphenyle  $1 \cdot 10^{-2} M$  (1.54 mg/ml) sont répartis, par portion de 1 ml, dans six tubes de 10 ml pourvus d'un bouchon rodé. Quatre millilitres d'acide nitrique fumant à 86 % sont ajoutés à chacun d'eux. Après agitation le mélange est maintenu 30 min dans un bain marie réglé à 25°. Cette réaction est divisée en six opérations pour des motifs de sécurité. La même réaction, entreprise sur de l'acide acétique seul constitue le blanco.

Le temps imparti à la réaction étant écoulé, chacun des tubes est soumis à la trempe chimique. Les six produits de réaction sont réunis dans une ampoule à décanter, les six blancs le sont dans une seconde. Après dilution par un égal volume d'eau, la phase aqueuse est extraite quatre fois par 50 ml de chloroforme. La phase organique est alors évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu sec, qui contient les produits de réaction, est dissous dans l'acétone (7.5 ml).

Deux essais consécutifs (essais 1 et 2) sont réalisés en vue des analyses par CCM et CPG.

La chromatographie gazeuse s'effectue directement sur cette solution. Cependant pour la chromatographie en couches minces, 5 ml de solution acétonique sont évaporés à sec et remplacés par 1 ml de chloroforme.

Un troisième essai est entrepris principalement en vue de l'identification IR des produits formés. En vue d'obtenir les dérivés nitrés sous forme solide, deux recristallisations sont réalisées par adjonction d'eau aux 2 ml de solution acétonique contenant les produits de la réaction. Ensuite une quantité déterminée de ceux-ci, remise en solution dans l'acétone ou le chloroforme est analysée par CPG et CCM en vue d'une dernière vérification de sa composition.

*Identification par chromatographie sur couches minces.* Sur la ligne de départ sont déposés respectivement 5  $\mu$ l du blanco, 5  $\mu$ l d'un échantillon de synthèse et 5  $\mu$ l des différentes solutions de référence, celles-ci étant constituées de solutions de nitrobiphényle seul ou en mélange.

La chromatographie deux fois unidimensionnelle avec le mélange hexane-acétone (120:40) permet d'identifier les 2-2' et 2-4' dinitrobiphényles; la troisième tache de  $R_F$  0.72 peut appartenir soit au 4-4' ou au 3-3' dinitrobiphényle, leur  $R_F$  étant égaux (Fig. 3).

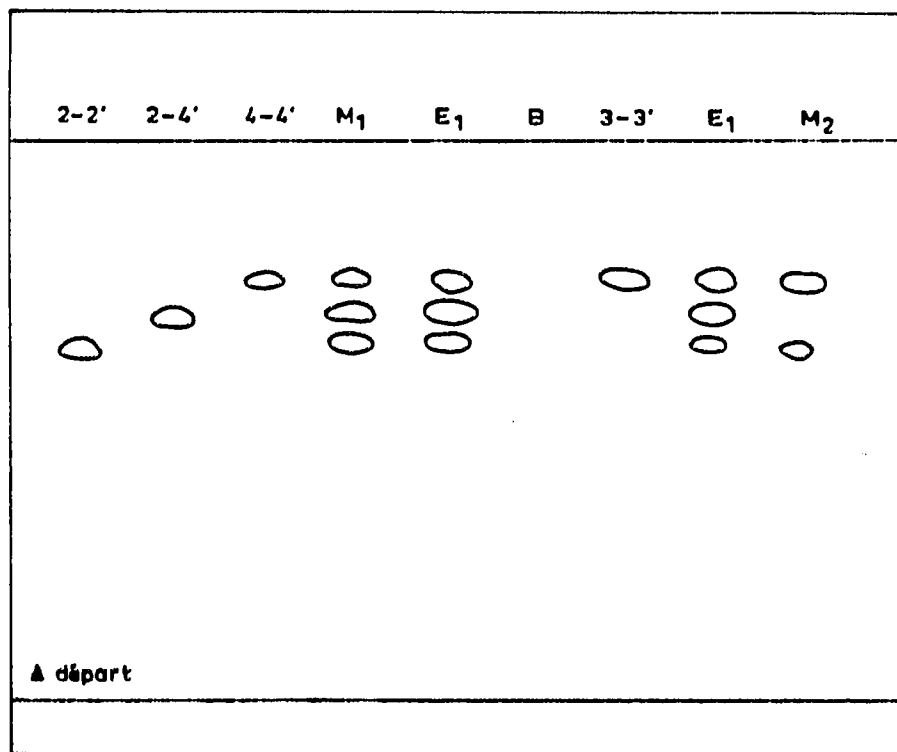


Fig. 3. Chromatographie sur couches minces deux fois unidimensionnelle avec hexane-acétone (120:40). 2-2', 2-4', 4-4' et 3-3' = 2  $\mu$ g des 2-2', 2-4', 4-4' et 3-3'-dinitrobiphényles de référence;  $M_1$  = mélange synthétique contenant 2  $\mu$ g des 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles de référence;  $M_2$  = mélange synthétique contenant 2  $\mu$ g des 2-2', 4-4' et 3-3' dinitrobiphényles de référence;  $E_1$  = produit de la nitration du biphenyle; B = blanco.

Par contre, lorsque le développement hexane-acétone est précédé par celui de l'acétate d'éthyle-éther de pétrole, le facteur de séparation du 4-4' et du 3-3' est suffisamment élevé pour obtenir une individualisation complète des deux isomères.



Le troisième composé, non encore identifié dans le mélange, apparaît être le 4-4' dinitrobiphényle (Fig. 4).

La présence, en mélange, des trois isomères (les 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles) est confirmée pour l'analyse des trois essais.

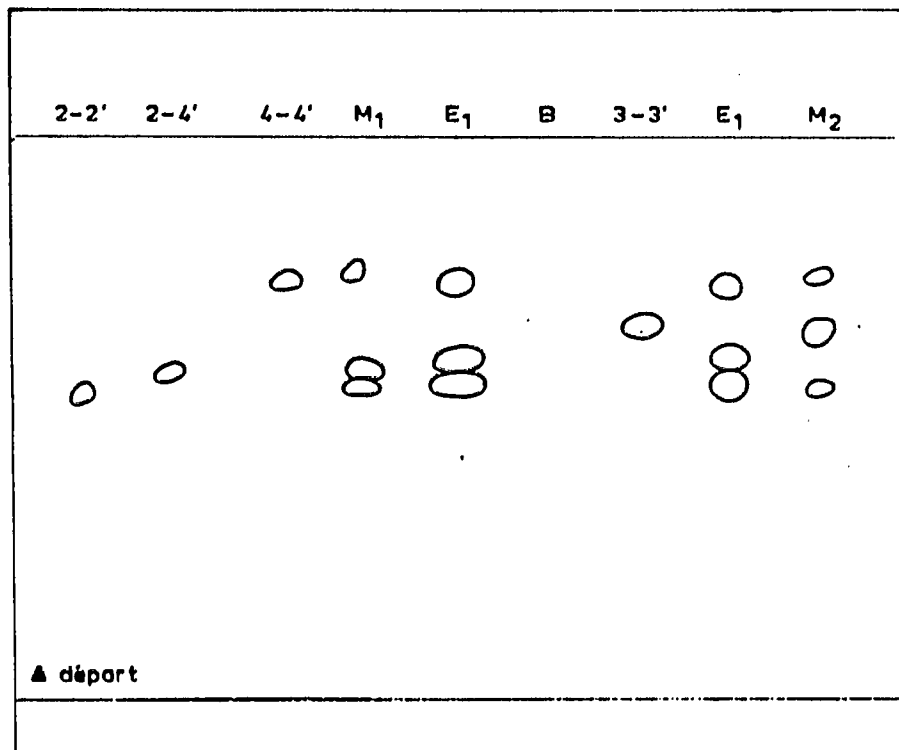


Fig. 4. Chromatographie sur couches minces deux fois unidimensionnelle avec (1) acétate d'éthyle-ether de pétrole (25:125) et (2) hexane-acétone (120:40). 2-2', 2-4', 4-4' et 3-3' = 2  $\mu$ g des 2-2', 2-4', 4-4' et 3-3' dinitrobiphényles de référence; M<sub>1</sub> = mélange synthétique contenant 2  $\mu$ g de 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles de référence; M<sub>2</sub> = mélange synthétique contenant 2  $\mu$ g de 2-2', 4-4' et 3-3' dinitrobiphényles de référence; E<sub>1</sub> = produit de la nitration du biphenyle; B = blanco.

Le biphenyle de départ, les dérivés mononitrés et l'isomère 3-3' n'apparaissent sur aucun des chromatogrammes. Par dilutions successives à partir de solutions chloroformiques titrées de ces composés, nous avons pu montrer que la limite de détectabilité sous lumière ultra-violette à 254 m $\mu$  est de l'ordre de 0.7  $\mu$ g pour le biphenyle et ses dérivés nitrés en 2, en 3 et en 3-3'. Pour le 4 nitrobiphényle, elle est de 2  $\mu$ g environ.

En fonction des quantités mises en réaction (9.24 mg de biphenyle) et des dilutions opérées au cours de la manipulation, nous pouvons, par calcul, déterminer pour chacun d'eux leur teneur maximum dans le mélange de synthèse. Une quantité de biphenyle correspondant à 2.3 % aurait été mise en évidence. Si des mononitrés se sont formés, ils n'excèdent pas 1.8 % pour les isomères 2 et 3 et 5.1 % pour le dérivé nitré en position 4. Enfin, une teneur en 3-3' dinitrobiphényle de 1.4 % aurait été décelée.

*Identification par chromatographie en phase gazeuse.* Les solutions acétoniques sont analysées par CPG sur colonne de OV-17 à 252°. L'étude du chromatogramme de la Fig. 5, obtenue à partir de l'essai 1, met en évidence la présence de 2-2', de

2-4', de 4-4' dinitrobiphényle et d'un autre composé en faible quantité que nous n'avons pu identifier. Le 2-4' dinitrobiphényle est le composé principal de réaction. Nous avons déterminé de façon semi-quantitative dans les trois essais la teneur de chaque composé par la méthode de la standardisation interne.

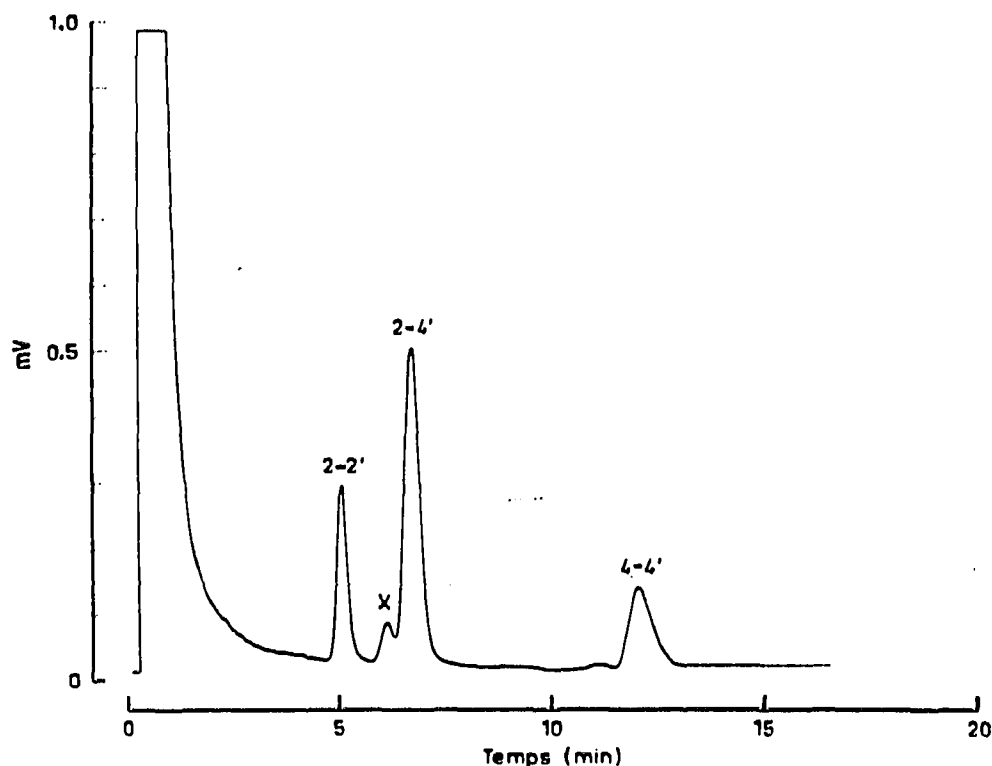


Fig. 5. Chromatographie sur OV-17 des dérivés obtenus par nitration du biphenyle. Conditions d'analyse: voir Tableau III sauf température colonne 252°.

TABLEAU IV

DÉTERMINATION SEMI-QUANTITATIVE DES PRODUITS DE NITRATION DU BIPHÉNYLE (EN %)

Essais	Dérivés			
	2-2' Dinitro-biphényle	2-4' Dinitro-biphényle	4-4' Dinitro-biphényle	Composé non identifié (X)
1	21.1	53.4	19.6	5.9
2	21.4	52.7	20.7	5.7
3	21.8	50.6	20.1	7.4

Les valeurs obtenues, reprises dans le Tableau IV, montrent que la réaction est reproductible pour les conditions opératoires utilisées. D'autre part, en travaillant sur OV-17 à 185° suivant les conditions préétablies, nous avons démontré l'absence des dérivés mononitrés.

*Confirmation des résultats par spectrométrie infrarouge.* La comparaison du spectre des produits de la nitration (Fig. 6A) avec ceux des produits de référence met en évidence les points suivants:

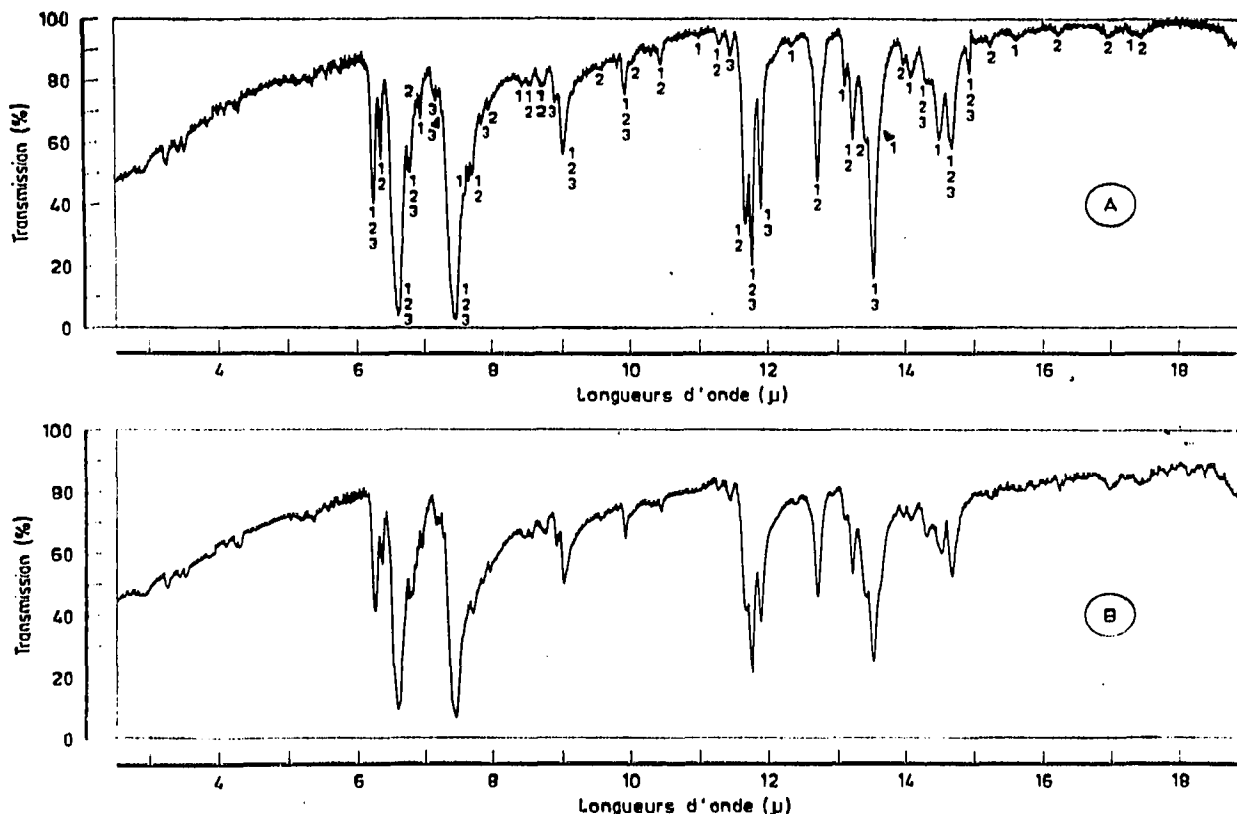


Fig. 6. Spectre infrarouge: (A) produits de la réaction; (B) d'un mélange synthétique contenant: (1) 2-4' dinitrobiphényle (53 %); (2) 2-2' dinitrobiphényle (23 %) et (3) 4-4' dinitrobiphényle (23 %).

(1) La disparition des bandes intenses à 13.2 et 14.35  $\mu$  du biphényle suggère que la réaction chimique doit être assez complète.

(2) La preuve de la nitration du biphényle est faite par la considération des bandes de vibrations de valence antisymétrique et symétrique du groupement  $\text{NO}_2$ , situées respectivement à 6.6 et 7.45  $\mu$ .

(3) L'absence dans le mélange synthétisé, de bandes caractéristiques intenses (s) et moyennes (m) des 2, 3 ou 4 mononitrobiphényles, permet d'assurer que la proportion de ceux-ci ne dépasse pas le seuil défini par la perception de ces bandes dans le spectre:

2-nitrobiphényle — 12.8 (m) — 12.9 (s) — 14.2 (s) — 15.0 (m)  $\mu$

3-nitrobiphényle — 11.4 (m) — 12.3 (m) — 12.95 (m) — 13.65 (s) — 14.85 (m)  $\mu$

4-nitrobiphényle — 6.9 (m) — 12.9 (m)  $\mu$ .

(4) La formation de dinitrobiphényles de types 3-3', 3-4' et 2-3' est également indécélable, dans les conditions précitées, sur la base de l'absence de certaines bandes:

3-3'-dinitrobiphényle — 7.9 (m) — 10.9 et 11 (m) — 11.2 (m) — 12.47 (m) — 13.73 (s) — 14.29 (m) — 14.78 (m)  $\mu$

3-4'-dinitrobiphényle — 11.36 (m) — 12.42 (m) — 12.94 (m) — 13.66 (s)  $\mu^{23}$

2-3'-dinitrobiphényle — 12.82 et 12.94 (m) — 13.61 (s) — 14.71 (m)  $\mu^{23}$ .

(5) Par contre, un relevé assez complet des bandes caractéristiques des 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles permet de reconstituer l'essentiel du spectre des produits de la réaction. En vue d'une confirmation finale des résultats des techniques chromatographiques, nous avons préparé un mélange synthétique de ces trois derniers isomères

dans la proportion moyenne établie en CPG. La comparaison de ce spectre synthétique (Fig. 6B) avec celui du mélange à identifier (Fig. 6A) est excellente en de nombreux points. Néanmoins, des différences mineures apparaissent dans certaines régions, ainsi que le montrent les triplets situés à environ 12  $\mu$  et environ 14.5  $\mu$ , et l'inversion d'intensité des bandes à 11.75 et 13.5  $\mu$ .

Nous ne pouvons cependant oublier la présence d'une quatrième substance inconnue décelée par CPG, qui pourrait être responsable de ces anomalies.

Nous pouvons donc conclure que la nitration du biphenyle dans les conditions précitées aboutit essentiellement à la formation de trois isomères dinitrés: le 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles.

## CONCLUSIONS

Les résultats obtenus avec les trois techniques auxquelles nous avons eu recours concordent.

Chacune d'elles met en évidence les 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles. La sensibilité de la chromatographie en phase gazeuse permet de révéler un quatrième composé non identifié.

Nous n'avons relevé dans aucun cas la présence de dérivés mononitrés ni du 3-3' dinitrobiphényle.

De plus la spectrométrie infrarouge nous permet, sur la base des renseignements contenus dans les fiches DMS d'écarter les 2-3' et 3-4' dinitrobiphényles.

L'absence de biphenyle prouve que la réaction est quantitative pour les conditions opératoires choisies.

Enfin la reproductibilité de la réaction pour ces mêmes conditions opératoires permet d'espérer son application au dosage polarographique du biphenyle.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs ont grandement apprécié l'aide technique qu'ils ont reçue de Madame BOULLE-LALLEMAND et de Madame RADELET-HARDENNE lors des chromatographies en couches minces et phase gazeuse.

## RÉSUMÉ

Les auteurs étudient en chromatographie sur couches minces et en phase gazeuse les conditions qui amènent la séparation des différents isomères mono- et dinitrés du biphenyle. Ces conditions, appliquées au produit de nitration d'une solution acétique de biphenyle par l'acide nitrique, conduisent à l'identification des isomères 2-2', 2-4' et 4-4' dinitrobiphényles. Cette identification est vérifiée par la comparaison de son spectre infrarouge à celui des différents nitrobiphényles de référence.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. ZUMAN, *Organic Polarography Analysis*, Pergamon, Oxford, London, New York, Paris, 1964, Ch. 6.
- 2 A. COPIN, *Proc. IUPAC Int. Congr. Pestic. Chem.*, 2nd, Vol. IV, Gordon and Breach, London, 1972, sous presse.

- 3 J. A. KOHLBECK, C. D. CHANDLER ET W. T. BOLLETER, *J. Chromatogr.*, 46 (1970) 173.
- 4 S. K. YASUDA, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 78.
- 5 J. HANSON, *Explosivstoffe*, 4 (1963) 73.
- 6 G. PASTUKA ET H. J. PETROWITZ, *Chem. Ztg. Chem. App.*, 9 (1964) 311.
- 7 E. RIPPER, *Explosivstoffe*, 3 (1967) 57.
- 8 J. C. COURTIER, L. ETIENNE, J. TRANCHANT ET S. VERTALIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1965) 3181.
- 9 D. G. GEHRING ET J. E. SHIRK, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1315.
- 10 R. W. DALTON, J. A. KOHLBECK ET W. T. BOLLETER, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 219.
- 11 TEH-LIANG CHANG, *Anal. Chim. Acta*, 53 (1971) 445.
- 12 R. J. T. GRAHAM, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 118.
- 13 G. YIP ET S. HOWARD, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 51 (1968) 24.
- 14 G. YIP ET S. HOWARD, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 49 (1966) 1166.
- 15 W. H. GUTENMANN ET D. J. LISK, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 48 (1965) 1175.
- 16 J. HRIVNAK ET Z. STOTA, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 9.
- 17 D. R. CLIFFORD, D. M. FIELDGATE ET D. A. M. WATKINS, *J. Chromatogr.*, 43 (1969) 110.
- 18 J. C. HOFFSOMMER, *J. Chromatogr.*, 51 (1970) 243.
- 19 J. C. HOFFSOMMER ET J. F. McCULLOUGH, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 508.
- 20 T. URBANSKI, *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 1, Pergamon, Oxford, London, New York, 1964, p. 416.
- 21 J. NEUMANN ET P. JOSSANG, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 280.
- 22 D. B. PARIHAR, S. P. SHARMA ET K. K. VERMA, *J. Forensic Sci.*, 13 (1968) 251.
- 23 R. E. DODD, A. F. EVERARD ET A. SWAN, *Cartes 5008-8/59 et 7217-2/61, Documentation of Molecular Spectroscopy*, Butterworth, London.

*J. Chromatogr.*, 68 (1972) 89-101