

CHROM. 10,614

Note

Analyse chromatographique des acides alcoylbenzènesulfoniques —séparation des isomères *ortho*, *meta* et *para*

A. EL HOMSI, B. GILOT et J. P. CANSELIER

Laboratoire de Chimie et Chimie Physique Appliquées, Institut du Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 7 juillet 1977; manuscrit modifié reçu le 23 septembre 1977)

Une étude du mécanisme des réactions de sulfonation d'hydrocarbures aromatiques par le trioxyde de soufre nous a amenés à rechercher les techniques permettant d'analyser les résultats obtenus soit lors de réactions compétitives sur deux aromatiques, soit pour la détermination des proportions d'isomères *ortho*, *meta* et *para*.

Rappelons un certain nombre de méthodes généralement utilisées pour ce type d'analyse. (1) Les mesures de point de fusion¹ et l'utilisation de la dilution isotopique² donnent des résultats peu sûrs. (2) La spectroscopie d'absorption UV²⁻³ n'exige pas de transformation des échantillons mais ne permet pas en général d'obtenir une séparation des isomères *ortho* et *meta*. (3) La chromatographie liquide n'a pas donné lieu nous semble-t-il à des applications publiées. Pour la séparation de détergents, la chromatographie sur couche mince, à déjà été utilisée, elle ne permet pas la séparation d'isomères. (4) La chromatographie en phase gazeuse exige une transformation chimique en vue de l'obtention de composés volatils. Les passages aux chlorures d'acide⁵⁻⁷ aux fluorures d'acide⁵ aux phénols⁸ et aux esters méthyliques⁶ ou éthyliques⁹ ont déjà été employés.

Cependant, comme nous n'avons pas trouvé de bonnes séparations des trois acides *o*-, *m*-, *p*-toluènesulfoniques, nous avons mis au point un mode opératoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

L'échantillon d'acides sulfoniques anhydres à analyser est traité par une solution de diazométhane dans l'oxyde d'éthyle. La réaction se fait à froid et on la considère comme terminée au bout de 15 min. L'analyse des esters méthyliques s'effectue sur colonne capillaire dans les conditions suivantes: débit 2 ml/min; phase stationnaire, *m*-polyphényléther (6 noyaux); colonne, 0.25 mm × 50 m.

On obtient une très bonne séparation des isomères *ortho*, *meta* et *para* comme le montre le Tableau I qui donne les temps de rétention et les volumes de rétention.

La Fig. 1 représente la séparation obtenue avec les acides toluènesulfoniques. L'analyse correspond à un mélange synthétique (*ortho* 15.5%, *meta* 6.5%, *para* 78.1%). Le détecteur utilisé est à ionisation de flamme, la quantité injectée est de 0.5 µl. Nous avons remplacé le diviseur par un "by pass" capillaire de la colonne, déjà employé dans le système de cassette mis au point par Kaiser¹⁰. Le rapport de division est

TABLEAU I

TEMPS ET VOLUMES DE RETENTION DES ESTERS MÉTHYLIQUES D'ACIDES SULFONIQUES

Débit, 2 ml/min. m.s. = mauvaise séparation.

<i>Alcoylbenzène</i>	<i>Ester méthylique de l'acide sulfonique</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>	<i>Volume de rétention relatif au diphenyle</i>	<i>Température (°C)</i>
Benzène		26	1.4	180
Toluène	<i>ortho</i>	29	1.73	180
	<i>meta</i>	35	2.11	
	<i>para</i>	43	2.56	
Éthylbenzène	<i>ortho</i>	32	2	190
	<i>meta</i>	42	2.56	
	<i>para</i>	51	3.17	
Cumène	<i>ortho</i>	34	2.2	200
	<i>meta</i>	55	3.44	
	<i>para</i>	70	4.31	
<i>Tert.</i> -butylbenzène	<i>ortho</i>	52	3	200
	<i>meta</i>	67	4.64	
	<i>para</i>	78	6.18	
Fluorobenzène	<i>ortho</i>	34	0.76	160
	<i>meta</i>	38	0.85	
	<i>para</i>	44	1.01	
Chlorobenzène	<i>ortho</i>	46	2.88	180
	<i>meta</i>	m.s.	m.s.	
	<i>para</i>	54	3.47	
Bromobenzène	<i>ortho</i>	55	3.7	200
	<i>meta</i>	m.s.	m.s.	
	<i>para</i>	70	4.40	
<i>o</i> -Xylène	1	55	3.39	200
	2	77	4.64	
<i>m</i> -Xylène	1	50	3.33	200
	2	56	3.66	
	3	60	3.94	
<i>p</i> -Xylène		42	2.64	200

d'environ 1:50. Nous avons choisi le diphenyle comme référence des volumes de rétention relatifs car le débit est parfois difficile à déterminer avec précision lorsqu'on emploie une colonne capillaire. Entre les pics, le retour à la ligne de base n'est pas parfait rappelant que les esters méthyliques subissent une légère dégradation dans la colonne.

Les résultats intéressants obtenus nous ont conduit à estimer les possibilités de séparation, sur la même colonne, d'autres acides sulfoniques aromatiques après méthylation dans des conditions identiques.

Le Tableau I indique de façon résumée les possibilités analytiques. Pour le phénol, la méthylation des produits de sulfonation est plus difficile, l'analyse est impossible sur la colonne. Il faut employer une colonne capillaire de 50 m, revêtue d'huile de silicone SE-30 à température de 150° pour obtenir une séparation imparfaite mais utilisable.

Identification des pics

Nous avons employé trois méthodes: toutes les fois que cela était possible

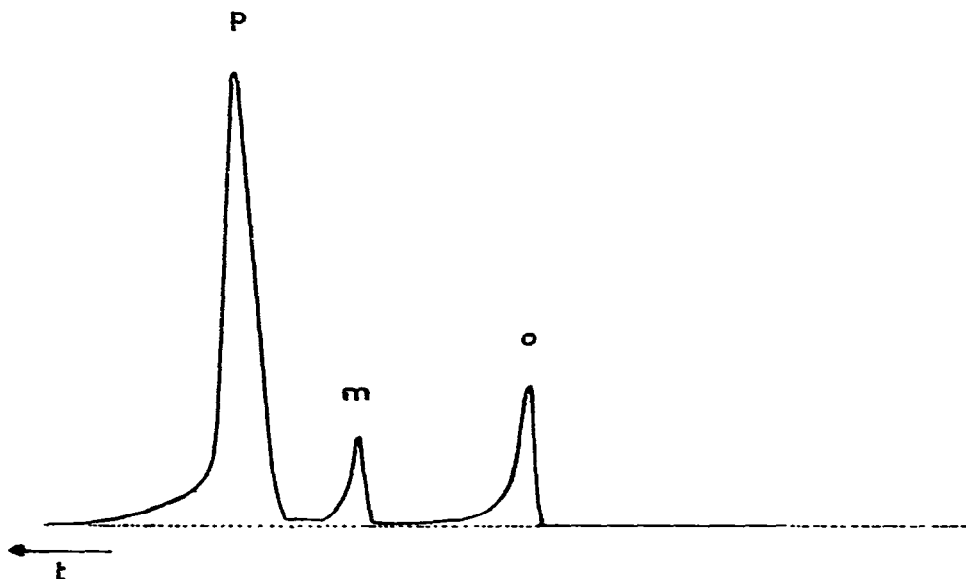


Fig. 1. Séparation chromatographique des acides toluène sulfoniques. o = *o*-, m = *m*-, et p = *p*-toluènesulfonate de méthyle.

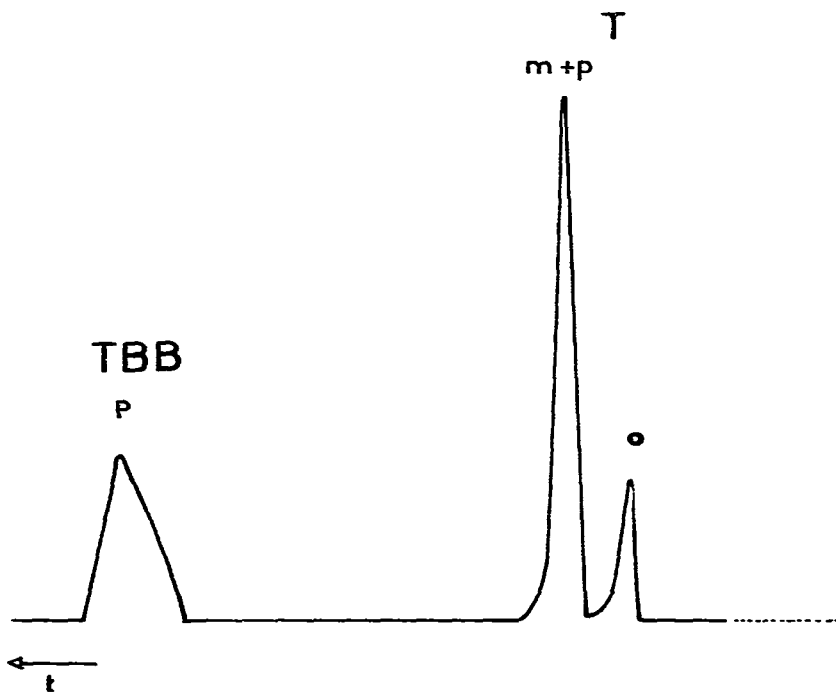


Fig. 2. Séparation chromatographique des toluènesulfonates de méthyle et du *p-tert.*-butylbenzène-sulfonate de méthyle. T = toluènesulfonates de méthyle; o = *o*-toluènesulfonate de méthyle; m + p = *m*-toluènesulfonate de méthyle + *p*-toluène sulfonate de méthyle; pTBB = *p-tert.*-butylbenzène-sulfonate de méthyle.

sans ambiguïté nous avons utilisé pour identifier les isomères la taille relative des pics obtenus lors de sulfonations dans des conditions connues. Pour localiser certains isomères *meta*, nous avons chauffé en tubes scellés à 200° pendant 60 h des acides alcoylbenzènesulfoniques. Nous avons enfin été conduits à effectuer certaines synthèses: *o*- et *m*-fluorobenzènesulfonates de méthyle, *o*- et *m*-chlorobenzènesulfonates de méthyle, *o*- et *m*-toluènesulfonates de méthyle. La méthode utilisée est celle de Prinsen et Cerfontain¹¹. Le passage du chlorure d'acide à l'ester méthylique est réalisé au moyen de méthanol en présence de soude.

Préparation du diazométhane

Elle s'effectue au moyen de N-méthyl-N-nitroso-*p*-toluène sulfonamide Diazald®¹². Le diazométhane dissous dans de l'oxyde d'éthyle est simplement versé sur l'échantillon agité. Après 30 min, on évapore l'éther sous pression réduite.

Préparation de la colonne capillaire

Celle-ci réalisée en tube de 0.25 mm de diamètre intérieur a été revêtue selon les procédés habituels: lavages successifs avec les solvants (chlorure de méthylène, chloroforme, acétone, eau, acide nitrique à 10%, eau, acétone, méthanol, cyclohexane, oxyde d'éthyle), introduction d'une solution de 1 g de *m*-polyphényléther dans 10 ml de chloroforme en maintenant un débit constant (une goutte toutes les 10 sec), évaporation du solvant par de l'azote (4 h), conditionnement à 250° (12 h). Avant la mise en service, un test a été fait avec le mélange de polarité. À 70° et pour un débit de 2 ml/min les temps de rétention (min) sont les suivants: ethanol 9, cyclohexane 12, méthyléthylcétone 15, benzène 19.

Chromatographe

L'appareil utilisé est du type Aérograph 1200 à ionisation de flamme où le diviseur a été supprimé et remplacé par un "by pass" de la colonne capillaire situé dans le four (2 Tés 1/16 de pouce, et 50 cm de colonne capillaire). Ce dispositif est très intéressant pour des analyses longues, car il permet de se rendre compte instantanément si l'injection a été correctement effectuée.

DISCUSSION

Méthylation totale

Nous avons montré que la méthylation est complète. Pour cela nous avons traité 10⁻² mole d'acide sulfonique (*p*-toluènesulfonique) par un excès de diazométhane. Après 15 min, l'excès de diazométhane est évaporé avec l'éther. Un dosage à la soude 0.1 *N* permet d'affirmer que plus de 99.7% de l'acide a été méthylé.

Décomposition thermique de l'ester

Pour apprécier plus correctement cette décomposition, nous avons placé un échantillon d'ester méthylique des acides cumènesulfoniques en ampoule scellée à la température de 200° pendant 40 min; on fait ensuite une analyse dans les conditions habituelles. On constate alors qu'il n'y a pas apparition de produits légers; il y a cependant une augmentation de la surface sous la traînée entre le pic d'isomère *ortho*

et celui correspondant au *para* (moins de 10% en surface). Nous pensons que les esters méthyliques sont plus stables que les esters éthyliques.

Comme la stabilité des esters méthyliques des acides alcoylbenzène sulfoniques peut varier avec le radical alcoyle, il est souhaitable de séparer en deux les analyses complexes. Les isomères sont analysés sur colonne capillaire selon les conditions décrites alors que les divers esters méthyliques des acides alcoylbenzène sulfoniques sont séparés dans des conditions plus douces sur colonne conventionnelle. Nous utilisons le mode opératoire suivant: colonne, SE-30 à 10% sur Chromosorb W (50-60 mesh); longueur, 3 m; température, 145°; débit, 50 ml/min. Les temps de rétention donnés (min) sont les suivants: benzènesulfonate de méthyle, 5; *o*-toluène-sulfonate de méthyle, 6.5; *m*- et *o*-toluènesulfonate de méthyle, 7.9; *o*-*tert*-butylbenzènesulfonate de méthyle, 15; *p*-*tert*-butylbenzènesulfonate de méthyle, 18. Le chromatogramme (Fig. 2) montre que, dans ces conditions, la décomposition est négligeable.

CONCLUSION

Malgré une décomposition partielle des produits en cours d'analyse les résultats obtenus sont satisfaisants. Cependant, nous envisageons la mise au point d'une méthode de chromatographie liquide haute pression: aucune transformation n'est alors nécessaire et l'analyse serait vraisemblablement bien plus rapide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. A. Spryskov et B. G. Gnedin, *J. Gen. Chem. (URSS)*, 33 (1963) 1082.
- 2 J. M. Arends, H. Cerfontain, I. S. Herschberg, A. J. Prinsen et A. C. Wanders, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1802.
- 3 H. Cerfontain, H. G. J. Duin et L. Vollbracht, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1005.
- 4 E. A. Brown, *Thèse Ph.D.*, Brigham Young University, Provo, Utah, 1967; *Diss. Abstr.*, 28 (1968) 2761.
- 5 J. S. Parsons, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 254.
- 6 J. J. Kirkland, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1388.
- 7 S. E. Blau, *Thèse Ph.D.*, Brigham Young University, Provo, Utah, 1970; *Diss. Abstr.*, 30 (1970) 5420.
- 8 S. Siggia, L. R. Whitlock et J. C. Tao, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1387.
- 9 K. M. Baker et G. E. Boyce, *J. Chromatogr.*, 117 (1976) 471.
- 10 R. E. Kaiser, *Ger. Offen. Pat.*, 2,257,575 (1974); *C.A.*, 81 (1974) 72283q.
- 11 A. J. Prinsen et H. Cerfontain, *Rec. Trav. Chim.*, 84 (1965) 25.
- 12 T. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim.*, 73 (1954) 229.