

CHROM. 11,831

Note

Analyse par chromatographie liquide haute pression de la décaméthrine

C. MEINARD, J. C. SUGLIA et P. BRUNEAU

Division Scientifique, Roussel-Uclaf-Procida, Département de Biologie Appliquée St. Marcel 13011 Marseille (France)

(Reçu le 14 novembre 1978; manuscrit modifié reçu le 27 février 1979)

La décaméthrine (Décis[®], NRDC 161) (*S*)- α -cyano-3-phénoxybenzyl-(1*R*, 3*R*)-3-(2,2-dibromovinyl)-(2,2-diméthylcyclopropane carboxylate) est un pyréthriinoïde découvert par Elliott *et al.*¹⁻³ dont la synthèse stéréospécifique a été maîtrisée par Roussel-Uclaf.

En effet, le produit comporte trois carbones asymétriques soit 2³ (8) stéréoisomères et 2² (4) couples d'énantiomères diastéréoisomères.

Parmi ces 8 stéréoisomères, celui qui possède la meilleure activité insecticide est la décaméthrine. Certains mélanges d'isomères ont été décrits par Elliott *et al.*¹⁻³: le NRDC 156 et le NRDC 158. Le NRDC 156 est le mélange des diastéréoisomères *cis* *R* et *S* quant au carbone portant la fonction nitrile (*cf.* Fig. 1); le NRDC 158 correspond au même mélange en série *trans*.

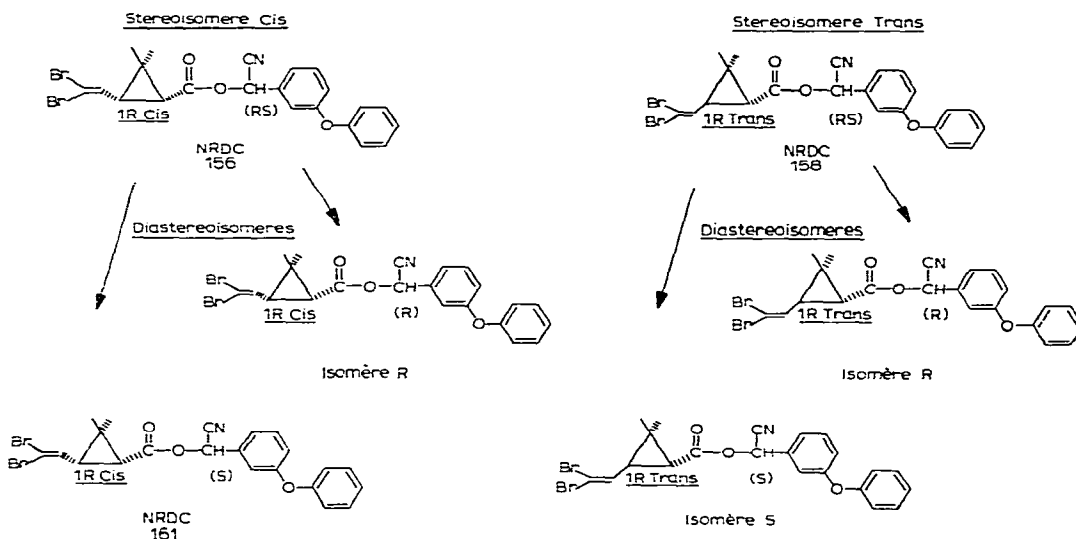


Fig. 1. Mélanges d'isomères.

Il était donc nécessaire de trouver une méthode d'analyse qui permette l'identification spécifique de la décaméthrine en présence des trois autres diastéréoisomères sans risque d'interférence.

La chromatographie liquide haute pression (HPLC) a pu nous permettre cette identification ainsi que le dosage spécifique de la dècamèthrine. En effet, elle nous a permis de sèparer les stèrèoisomères *cis* et *trans* ainsi que leur diastèrèoisomère respectif *R* et *S* (cf. Fig. 1) ce que nous n'avions pu obtenir par chromatographie phase gazeuse (GLC). Il ètait utile de possèder une technique permettant de pouvoir doser uniquement un des stèrèoisomères ((*S*)-dècamèthrine) produit biologiquement plus actif que le stèrèoisomère *R*. Afin de suivre l'évolution du produit et connaître ses èventuelles transformations en son stèrèoisomère (*R*).

La technique par HPLC a ètè utilisèe par Kikta et Shierling⁴ et Lam et Grushka⁵ pour sèparer les stèrèoisomères *cis* et *trans* de la permèthrine ainsi que leurs mètabolites.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Appareillage et rèactifs utilisès

Chromatographie Varian 8500 permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 8500 p.s.i. soit 600 bar et de travailler à dèbit constant. Dètecteur multilongueur d'onde Variscan permettant de se placer au maximum d'absorption du produit ètudiè dans notre cas $\lambda = 224$ nm. La colonne une Micropak SI 10, longueur: 50 cm (diamètre intèrieur 1/8 pouce, diamètre extèrieur 1/4 pouce). Les solvants de qualitè spectro UV. Les produits ètant le NRDC 161 (dècamèthrine pure), NRDC 158 et ètalon: le phtalate de dioctyle.

Conditions opèratoires

Mèlange éluants: hexane (280 ml), pentane (113 ml), ether dièthylique (7 ml). Dèbit: 40 ml/h, sensibilitè du dètecteur: 0.5, vitesse de dèroulement du papier: 50 cm/h.

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

Analyse qualitative — identification des stèrèoisomères cis et trans ainsi que leurs diastèrèoisomères

En utilisant les conditions ci-dessus et en injectant soit le NRDC 158, soit le NRDC 156 ou le mèlange de ces deux isomères gèomètriques, nous observons sur le chromatogramme I (Fig. 2) que l'isomère *cis* est éluè avant l'isomère *trans* et que nous sèparons les deux diastèrèoisomères *R* et *S* bien distinctement, sans aucune superposition de signaux, ce que ètait important pour la suite du dosage. L'analyse complète des quatre isomères dure 40 min.

Analyse quantitative — Dosage de la dècamèthrine

Pour rèaliser cette analyse quantitative, nous avons fait appel à un ètalon interne qui soit valable pour ces quatre isomères: notre choix s'est portè sur le phtalate de dioctyle.

Courbe ètalon de la dècamèthrine. Prèparations des solutions:

(1) Solution de phtalate de dioctyle d'environ 25 g/l: 2.5108 g de phtalate de dioctyle q.s.p. 100 ml avec hexane-èther dièthylique (70:30).

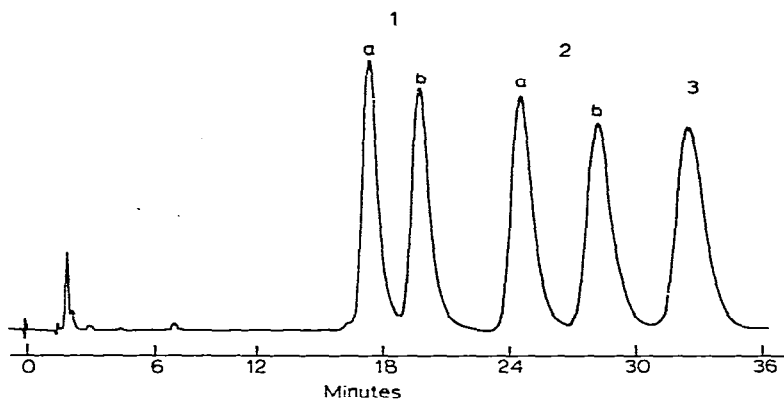


Fig. 2. Séparation des isomères *cis* NRDC 156 et des isomères *trans* NRDC 158 et de leur diastéréoisomères *R* et *S* respectifs. Conditions: échantillon injecté, 9.6 μ g d'échantillon dans 3 μ l de la phase mobile; colonne Micropak SI 10, 50 cm \times 3.18 mm (D.I.); phase mobile, hexane-pentane-éther diéthylique (280:113:7); pression, 25 bar; débit, 40 ml/h; détecteur U.V., 224 nm; vitesse de déroulement du papier, 50 cm/h; étalon interne, phtalate de dioctyle. 1 = Isomère *cis*: NRDC 156; 2 = isomère *trans*: NRDC 158; 3 = étalon interne; a = diastéréoisomère *R*; b = diastéréoisomère *S*.

(2) Solutions de la décaméthrine (q.s.p. 25 ml avec hexane-éther diéthylique (70:30):

No.	Poids de décaméthrine à 100% (mg) dans 5 ml de solution (1)
1	10.93
2	15.62
3	20.14
4	24.44
5	30.44
6	39.50
7	48.62
8	58.92
9	68.38
10	76.90

Calcul. 3 μ l des solutions préparées au paragraphe *Analyse quantitative — Dosage de la décaméthrine* sont injectés dans l'appareil. Les conditions opératoires sont celles définies dans le paragraphe Conditions expérimentales. L'intégration est obtenue par le produit de la hauteur du pic par la largeur à mi-hauteur. Après intégration des pics obtenus, on trace le graphe:

$$\frac{\text{Poids de décaméthrine}}{\text{Poids de phtalate de dioctyle}} = f \frac{(\text{surface du pic de la décaméthrine})}{(\text{surface du pic du phtalate de dioctyle})}$$

$$Y = f(X)$$

C'est une droite passant par l'origine (Fig. 3).

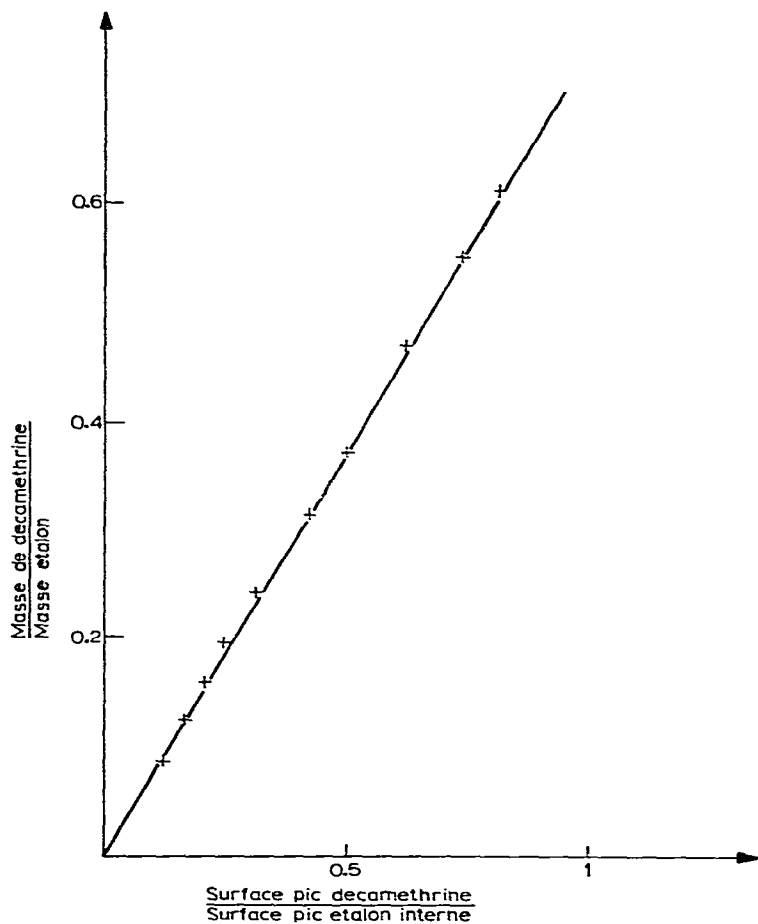


Fig. 3. Courbe d'étalonnage de la décacéthrine par la méthode de l'étalon interne. Rapport des masses décacéthrine-étalon interne en fonction des aires décacéthrine-étalon interne.

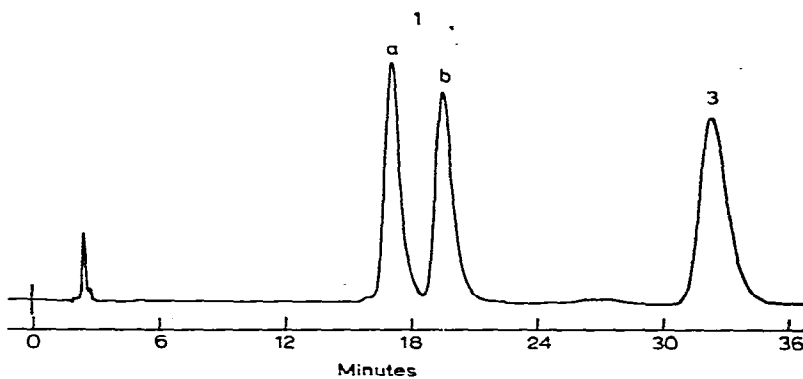


Fig. 4. Dosage de la décacéthrine dans le mélange NRDC 156. 1 = Isomère *cis*: NRDC 156; 3 = étalon interne; a = diastéréoisomère *R*; b = diastéréoisomère *S* (NRDC 161)-décacéthrine. Même conditions opératoires que celles décrites pour la Fig. 2.

APPLICATION—DOSAGE DE LA DÉCAMÉTHRINE DANS LE MÉLANGE NRDC 156

Peser environ 80 mg de mélange (79.99 mg) dans une fiole de 25 ml; ajouter 5 ml de la solution de phtalate de dioctyle préparée au paragraphe *Analyse quantitative — Dosage de la décacméthrine*. Compléter à 25 ml avec hexane-éther (70:30). Injecter 3 μ l de la solution obtenue (Fig. 4).

Après intégration, on obtient $X = 0.421$; la courbe étalon donne $Y = 0.315$, d'où le titre:

$$T = \frac{0.315 \cdot 125.54 \cdot 100}{79.99} = 49.4\% \text{ (w/w)}$$

D'une manière générale:

$$T = \frac{Y \cdot E \cdot 100}{P}$$

où E = poids de phtalate de dioctyle et P = poids de mélange (dans les 25 ml de solution).

CONCLUSION

Cette méthode par HPLC nous permet de doser d'une manière spécifique la décacméthrine en présence de mélange d'isomères (isomère R contenu dans les stéréoisomères *cis* ainsi que les deux isomères R et S du stéréoisomère *trans*), sans aucune interférence. Ce dosage spécifique de l'un des diastéréoisomères est un des avantages de cette méthode qui semble plus adaptée que la GLC pour ces molécules complexes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Elliott, A. W. Farnham, N. T. Janes, P. H. Needham et D. A. Pulman, *A.C.S. Symp. Ser.* No. 2 (1974) 80.
- 2 M. Elliott, A. W. Farnham, N. T. Janes, P. H. Needham et D. A. Pulman, *Nature (London)*, 248 (1974) 710.
- 3 M. Elliott, A. W. Farnham, N. T. Janes, P. H. Needham et D. A. Pulman, *Pestic. Sci.*, 6 (1975) 537.
- 4 E. J. Kikta, Jr. et J. P. Shierling, *J. Chromatogr.*, 150 (1978) 229.
- 5 S. Lam et E. Grushka, *J. Chromatogr.*, 154 (1978) 318.