

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

# Chromatographie ionique avec détecteur conductométrique et électrochimique couplés: application au dosage des nitrite, nitrate, chlorure et sulfate\*

V. Kordorouba, M. Pelletier, A. Balikungeri et W. Haerdi\*\*

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université de Genève, Science II,  
30 quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

### *Abstract*

Selective determination of nitrite ions while in the presence of chloride, nitrate and sulfate ions was obtained using ion-exchange chromatography coupled with conductimetric and electrochemical detectors. Advantages and applications of this method are described.

### **1. Introduction**

La détermination de certains anions inorganiques à l'état de traces dans les milieux naturels nécessite la mise en oeuvre de techniques relativement sensibles. La chromatographie ionique permet un dosage simultané des divers anions dans un temps relativement court, inférieur à 10 min., et avec une grande sélectivi-

\* Reçu 6<sup>e</sup> juin, 1984.

\*\* Auteur pour correspondance: Prof. Dr. W. Haerdi.

té, contrairement à la plupart des méthodes conventionnelles.

La chromatographie ionique à détection conductométrique s'adapte bien à l'analyse de traces d'anions telles que, le chlorure, le nitrate et le sulfate. Leur limite de détection est de l'ordre de  $10^{-5}$  M. Toutefois, pour le nitrite cette sensibilité est environ dix fois plus petite, ce qui ne permet pas sa détermination dans les milieux où sa concentration est relativement faible.

La détermination du nitrite est d'un intérêt majeur en raison de sa toxicité comme précurseur des nitrosamines, largement répandues dans les milieux naturels et en tant que responsable de la formation de la méthémoglobine dans le sang.

En couplant au détecteur conductométrique un détecteur électrochimique, la sensibilité de la détection du nitrite est augmentée d'un facteur d'environ  $10^3$  ( $10^{-7}$  M).

Dans ce travail, nous présentons la technique utilisée ainsi que son application à la détermination de divers anions dans les eaux de pluie.

## 2. Partie pratique

Le système analytique utilisé a été décrit par *van Os* [1] auquel certaines modifications ont été apportées [2].

### Appareillage:

- Colonne analytique ( $250 \times 4,6$  mm) et précolonne ( $50 \times 4,6$  mm) à résine échangeuse d'anions Zipax®SAX.
- Colonne de suppression ( $150 \times 4,6$  mm) à résine échangeuse de cations AG-50W-X12.
- Pompe Milton-Roy (Model 396 simplex) avec «pulse dampener»; débit:  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .
- Vanne d'injection (Rheodyne 7125; boucle d'injection de  $200 \mu\text{l}$ ).
- Détecteur conductométrique (Wescan, model 213).
- Détecteur électrochimique (Metrohm, model 656; volume de la cellule : inférieur à  $1 \mu\text{l}$ ).
- Potentiostat (Metrohm VA 641; potentiel imposé :  $+1,0 \text{ V}$ ).
- Enregistreurs intégrateurs (Hewlett Packard 3390A).

### Réactifs:

- Toutes les solutions sont préparées dans l'eau déminéralisée.
- Eluant: solution aqueuse d'acide succinique  $1,4 \cdot 10^{-3}$  M; pH : 7 (ajusté à l'aide de KOH).
  - Solutions standards d'anions préparées à partir de leur sels de sodium ou de potassium p.a. Merck.

## 3. Résultats et discussion

La fig. 1 représente les chromatogrammes d'un mélange étalon de chlorure ( $1,13 \cdot 10^{-4}$  M), de nitrate ( $1,18 \cdot 10^{-4}$  M), de sulfate ( $1,16 \cdot 10^{-4}$  M) et de nitrite ( $1,13 \cdot 10^{-4}$  M). Les trois premiers sont déterminées à l'aide du détecteur conductométrique (chromatogramme 1(a)). Le nitrite est oxydé à un potentiel constant, de  $+1,0 \text{ V}$ , dans le détecteur électrochimique, le courant résultant, proportionnel à la concentration, est enregistré en fonction du temps (chromatogramme 1(b)).

La réponse du détecteur électrochimique est linéaire

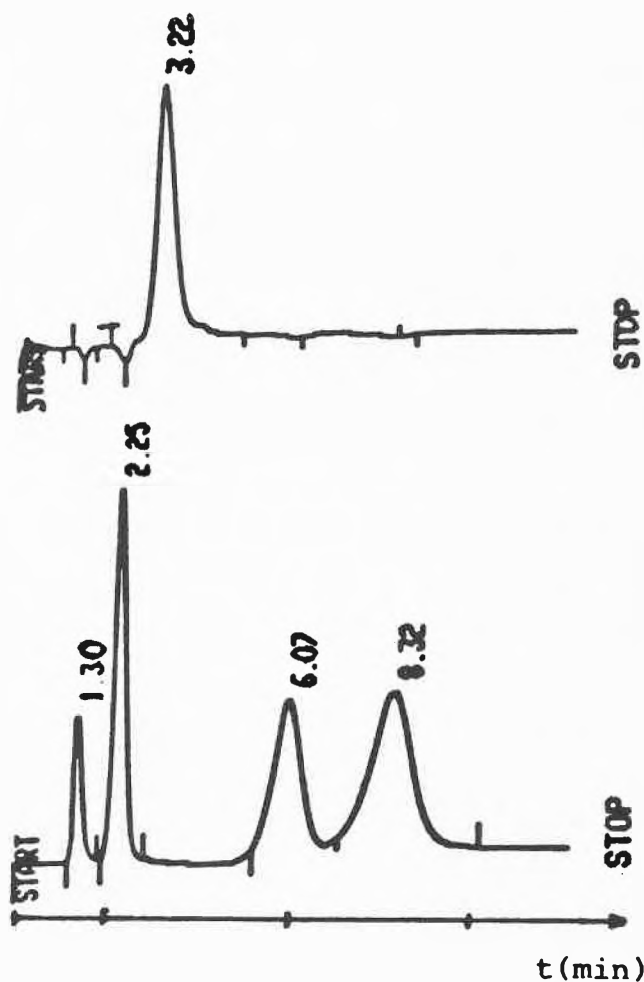


Fig. 1: Chromatogramme de séparation des anions sur une colonne Zipax®SAX ( $250 \times 4,6$  mm) d'une solution standard

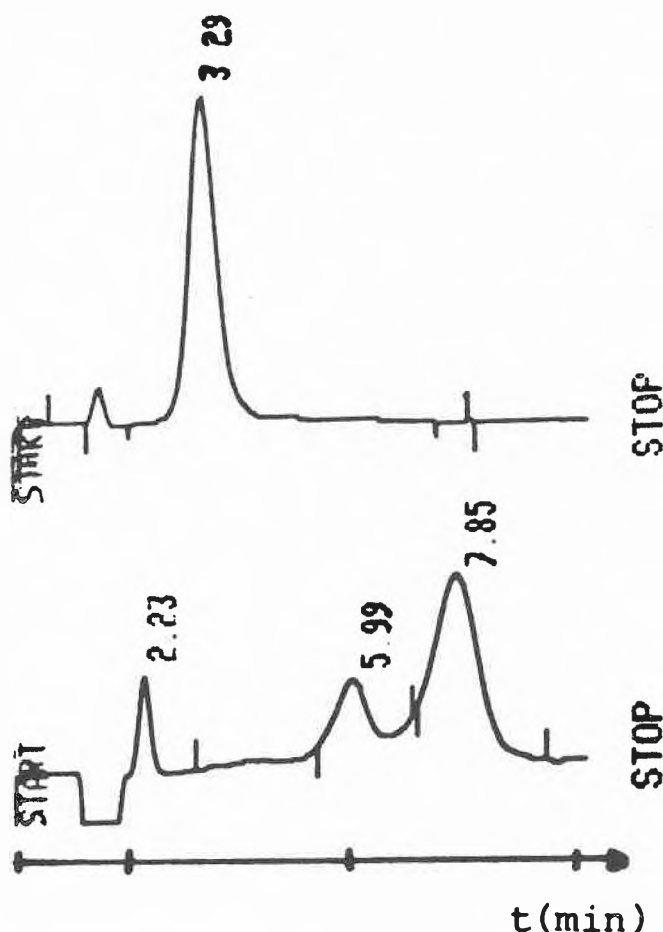
temps de rétention $t_R$	espèce	concentration
(a) Détection conductométrique		
1,30	pseudo-pic	
2,25	chlorure	$1,13 \cdot 10^{-4}$ M
6,07	nitrate	$1,18 \cdot 10^{-4}$ M
8,32	sulfate	$1,16 \cdot 10^{-4}$ M
(b) Détection électrochimique		
3,22	nitrite	$1,14 \cdot 10^{-6}$ M

pour des concentrations de nitrite comprises entre  $5 \cdot 10^{-7}$  M et  $2 \cdot 10^{-5}$  M (coef. cor.: 0,9995).

La fig. 2 représente les chromatogrammes obtenus à partir d'un échantillon d'une eau de pluie, prélevée pendant la première demi-heure suivant le début des précipitations. L'analyse a donné les résultats suivants:  $\text{Cl}^-$   $4,53 \cdot 10^{-5}$  M;  $\text{NO}_3^-$   $2,13 \cdot 10^{-5}$  M;  $\text{SO}_4^{2-}$   $4,53 \cdot 10^{-5}$  M;  $\text{NO}_2^-$   $2,50 \cdot 10^{-6}$  M.

## 4. Conclusion

Outre les avantages que présente la chromatographie ionique d'une manière générale, le couplage des détecteurs conductométrique et électrochimique offre la



possibilité de doser simultanément le nitrite et le nitrate. En particulier, cette technique permet la détermination du nitrite en présence de quantités relativement importantes de chlorure et de phosphate qui souvent interfèrent lors de la détection conductométrique.

Des applications à des milieux divers, notamment les denrées alimentaires, sont ainsi possibles et font l'objet d'études en cours.

#### Références

- 1 M.J. van Os et J. Slanina: *Anal. Chim. Acta* 73, 144 (1982).
- 2 V. Kordouba, A. Balikungeri, M. Pelletier et W. Haerdi: *Analisis* (sous presse).

Fig. 2: Détermination des anions dans un échantillon d'eau de pluie prélevé à Genève le 21 mai 1984.

$t_R$	espèce	concentration
(a) Détection conductométrique		
2,32	chlorure	$1,18 \cdot 10^{-5}$ M
5,99	nitrate	$2,13 \cdot 10^{-5}$ M
7,85	sulfate	$4,53 \cdot 10^{-5}$ M
(b) Détection électrochimique		
3,29	nitrite	$2,50 \cdot 10^{-6}$ M

## Reversal of Product Configuration in *Michael* Additions of Lithium Enolates to *E*- and *Z*-1-Nitro-1-propene\*

Robert Häner\*\*, Thomas Laube\*\*, and Dieter Seebach\*\*\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Switzerland)

#### Abstract

The lithium enolates of certain aldehydes, ketones and esters are added to *E*- or *Z*-nitropropene with stereochemical control by the nitroolefin configuration (products 1-5). The configuration of the major diastereomers of the 2,3-dialkylated 4-nitro-carbonyl derivatives thus obtained in selectivities of 60:40 to 97:3 was assigned by comparison with literature data and by chemical correlation. Cases, in which no reversal of product configuration can be achieved by switching from *E*- to *Z*-nitropropene, are also identified.

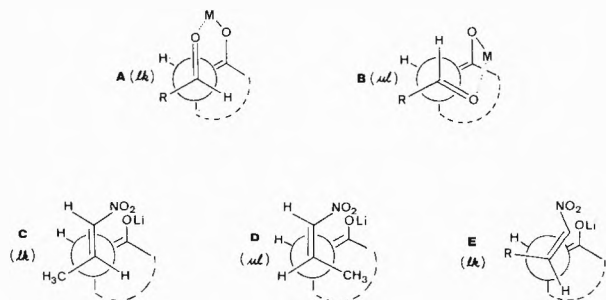
In aldol additions, the relative topicity  $lk$  [1] of combination (A) of the two trigonal centers is preferred with *E*-enolates [2], see *Scheme 1*. The use of certain metals or counter ions M allows to reverse the stereochemical course [2,3], probably through a boat-like approach B of the components [4]. In the case of *Michael* additions, it should also be possible to reverse the configuration of the acceptor component [5], see C/D, and thus of the product, using a donor of unchanged configuration. This has now been demonstrated, for the first time, in additions of lithium enolates [6,7] to nitropropene [8].

Thus, addition of *E*- or *Z*-nitropropene [8] to  $-100^\circ\text{C}$  cold [9] solutions of lithium cyclopentenolate, cyclo-

\* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 29. Juni 1984.

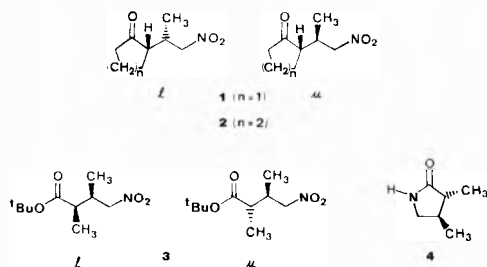
\*\* Teil der Diplomarbeit (1983) von R.Häner und der geplanten Doktorarbeit von Th. Laube, ETH-Zürich.

\*\*\* Koresspondenzadresse: Prof. Dr. D. Seebach



Scheme 1: Combination of trigonal centers in aldol and Michael additions of enolates.

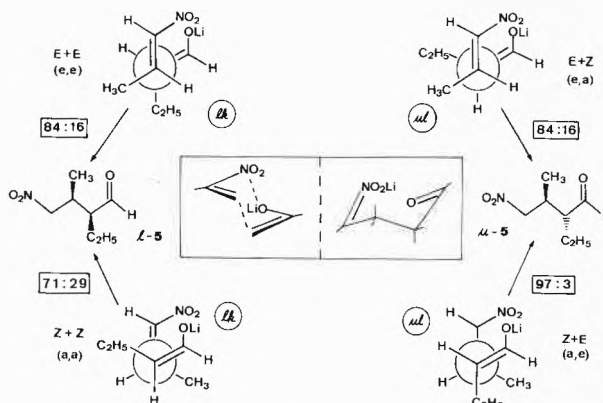
hexenolate, the *Z*-enolate of *t*-butyl propionate, and the *E*- or *Z*-enolate of butanal gave the products **1,2,3**, and **5**. The *l/u*-ratios of diastereomers, as determined by GC or NMR analysis of the crude products, are indicated in Schemes 2 and 3. The yields range from 60 to 80%, except for those of the nitroaldehyde **5**, which — not surprisingly — can only be isolated in yields below 20%.



Scheme 2:  $\gamma$ -Nitroketones and  $\gamma$ -nitroesters from *E*- and *Z*-nitropropene.

Li-Enolate of	Product	<i>l/u</i> -ratio of the products of the reaction	
		with <i>E</i> - <i>l</i> -nitropropene	<i>Z</i> - <i>l</i> -nitropropene
cyclopentanone	<b>1</b>	85 : 15	21 : 79
cyclohexanone	<b>2</b>	89 : 11	12 : 88
<i>t</i> -butyl propionate ( <i>Z</i> )	<b>3</b>	81 : 19	40 : 60

The *E*-/*Z*-configurations of the starting materials follow from NMR-spectroscopy measurements (nitropropene [8], 1-silyloxy-*l*-butene [10]) and from x-ray structure determination (lithium *Z*-enolate of *t*-butyl propionate [11]). The configuration of the alkylated cyclohexanones **2** has been established previously [12], that of the 4-nitro-butyrate *l*-**3** was proved by conversion ( $H_2$ /Raney Ni) to the known [13] *trans*-lactam **4**, while those of the cyclopentanone derivative **1** and of the nitroaldehyde **5** were assigned by  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR-spectroscopic comparison with **2** and **3**, respectively. All products were fully characterized by



Scheme 3: Stereochemical course of the additions of *E*- or *Z*-1-butenolate to *E*- or *Z*-nitropropene (one absolute configuration and topology is shown only). The letters *a* and *e* refer to axial and equatorial positions of the methyl and ethyl groups in chair-type transition states, see center of scheme and discussion in ref. [4].

IR,  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR, and MS spectroscopy, as well as by elemental analyses.

No reversal of the product configuration was observed when Li-enolates of medium- and large-ring ketones, of *Z*-*N,N*-dimethyl-propionamide [14], and of *Z*-1.1.1-triphenyl-2-butanone [14], or when enamines [4,15] were combined with *Z*- or *E*-nitropropene. Also, no reversal could be achieved by employing *E*/*Z*-isomeric 2-phenyl-nitro-ethene and enolates, or *E*/*Z*-isomeric enolates of propionate esters and *E*-nitropropene in the reaction. Reversible addition ( $\equiv$ thermodynamic control) or switching from a chair- to a boat-like approach, cf. **D** and **E** in Scheme 1, due to severe steric hindrance, may be responsible for this loss of steric control by the nitroolefin configuration. A more detailed evaluation is not possible here, but it should be emphasized that the reaction undoubtedly has «components» of a (3+2)-, (3+3)- and (4+2)-cycloaddition, cf. the discussions in [2-5,12,15,16].

### References and Footnotes

- 1 D. Seebach and V. Prelog: *Angew. Chem.* **94**, 696 (1982); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* **21**, 654 (1982).
- 2 C.H. Heathcock: *Science* **214**, 395 (1981); C.H. Heathcock, in «Asymmetric Synthesis, Volume 3», James D. Morrison, Ed., Academic Press, Inc., New York, 1984, pg. 111 ff..
- 3 D.A. Evans, J.V. Nelson and T.R. Taber: *Topics in Stereochemistry* **13**, 1 (1982).
- 4 D. Seebach and J. Goliński: *Helv. Chim. Acta* **64**, 1413 (1981).
- 5 From *E*/*Z*-styryl sulfones constitutional isomers are formed: S. Fabbrissin, S. Fattutta, N. Malusà and A. Risaliti: *J. Chem. Soc. Perkin I* **1980**, 686; S. Fabbrissin, S. Fattutta and A. Risaliti: *ibid.* **1981**, 109; F. Benedetti, S. Fabbrissin and A. Risaliti: *Tetrahedron* **40**, 977 (1984).
- 6 D. Seebach, H.F. Leitz and V. Ehrig: *Chem. Ber.* **108**, 1924 (1975).
- 7 The Li-enolates were generated from the trimethylsilyl enol ethers and  $CH_3Li$  or from the carbonyl compounds and lithium diisopropylamide (LDA).

- 8 *Z*-Nitropropene (>98%) is readily available from the *E*-isomer. Separation of the isomers and purification is achieved by distillation through a spinning-band column at low temperature. Cf. *G. Hesse* and *V. Jäger*: *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 79 (1970).
- 9 For a review article on techniques of using temperatures below -80°C see: *D. Seebach* and *A. Hidber*: *Chimia* **37**, 449 (1983).
- 10 A 40:60-mixture of *E* and *Z*-isomer was obtained from chlorotrimethylsilane, triethylamine and butanal. Separation was done by distillation through a *Fischer* Spaltrohrkolonne. Cf. *H.O. House*, *L.J. Czuba*, *M. Gall* and *H.D. Olmstead*: *J. Org. Chem.* **34**, 2324 (1969).
- 11 *D. Seebach*: in «The Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research. XXVII. Stereospecificity in Chemistry and Biochemistry», Houston, Texas, Nov. 7-9, 1983 (to be published in the proceedings of the above conference); *Th. Laube*: hitherto unpublished results, ETH-Zürich, 1983.
- 12 *A. Risaliti*, *M. Forchiassin* and *E. Valentin*: *Tetrahedron* **24**, 1889 (1968).
- 13 *H. Plieninger* und *U. Lerch*: *Justus Liebigs Ann. Chem.* **698**, 196 (1966).
- 14 With both, *E*- and *Z*-nitropropene, this enolate furnishes the *same* diastereomer with >95% preference.
- 15 *S.J. Blarer*, *W.B. Schweizer* and *D. Seebach*: *Helv. Chim. Acta* **65**, 1637 (1982); *S.J. Blarer* and *D. Seebach*: *Chem. Ber.* **116**, 2250, 3086 (1983).
- 16 *J. Mulzer*, *G. Brüntrup*, *J. Finke* and *M. Zippel*: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7723 (1979).