

3/78

CMCRCZ 7 (3), 99—168 (1978)

XHMIKA XPONIKA

NEA ΣΕΙΡΑ

CHIMIKA CHRONIKA

NEW SERIES

**AN INTERNATIONAL EDITION
OF THE GREEK CHEMISTS ASSOCIATION**

EDITORS - IN - CHIEF

V.M. KAPOULAS
Biochemistry, University of Athens
M.I. KARAYANNIS
Analytical Chemistry, Univ. Athens

ASSISTANT EDITORS

C.A. DEMOPOULOS
Biochemistry, University of Athens
C.E. EFSTATHIOU
Analytical Chemistry, Univ. Athens

CONTRIBUTING EDITORS

TH. HADJIIOANNOU
Analytical Chemistry, University of Athens
D. KATAKIS
Inorganic Chemistry, University of Athens
C.N. POLYDOROPOULOS
Physical / Quantum Chemistry, Univ. Ioannina
K. SANDRIS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G.A. VARVOGLIS
Organic Chemistry, Athens

EDITORIAL ADVISORY BOARD

N. ALEXANDROU
Organic Chemistry, University of Salonica
P. CATSOULACOS
Organic/Medicinal Chem. C.N.R. "Democritos"
G.D. COUMOULOS
Physical Chemistry, Athens
I. DILARIS - PAPADIMITRIOU
Organic Chemistry, University of Athens
N.A. ECONOMOU
Physics, University of Salonica
A.E. EVANGELOPOULOS
Biochemistry, The National Hellenic Research Foundation, Athens
T. FOTAKIS
Organic Chemistry, CHROPI, Piraeus
S. FILLANOS
Pharmacognosy, University of Athens
D.S. GALANOS
Food Chemistry, University of Athens
A.G. GALINOS
Inorganic Chemistry, University of Patras
P. GEORGACOPOULOS
Pharmaceutical Technology, Univ. of Salonica
M.P. GEORGIADIS
Organic Medicinal and Agricultural Chemistry, Agricultural Univ. Athens
N. HADJICHRISTIDIS
Polymer Chemistry, University of Athens
E. HADJIOUDIS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"

N.K. KALFOGLOU
Polymer Science/Applied Phys. Chem., Univ. Patras
E. KAMPOURIS
Polymer Chemistry, Tech. Univ. Athens
D. KIOUSSIS
Petroleum/Petrochem. Technology, Univ. Athens
P. KOUROUNAKIS
Pharmaceutical Chemistry, Univ. Salonica
TH. G. KOUYOYMZELIS
Nuclear Physics, Tech. Univ. Athens
G.P. KYRIAKAKOU
Physical Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G. MANOUSSAKIS
Inorganic Chemistry, University of Salonica
I. MARANGOSIS
Chemical Mechanics, Tech. Univ. Athens
I. NIKOKAVOURAS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"
D.N. NICOLAIDES
Organic Chemistry, University of Salonica
G. PAPACOSTIDIS
Nuclear Chem., Radiochem., C.N.R. "Democritos"
G. PAPAGEORGIU
Biophysics, C.N.R. "Democritos"
V.P. PAPAGEORGIU
Natural products, Tech. Univ. Salonica
S. PARASKEVAS
Organic Chemistry, Univ. of Athens
G. PHOKAS
Pharmacognosy, Univ. of Salonica
G.A. PNEUMATIKAKIS
Inorganic Chemistry, University of Athens
M.J. SCULLOS
Environmental and Marine Chem. Univ. Athens
G. SKALOS
Microanalysis, Tech. Univ. Athens
G.A. STALIDIS
Physical Chemistry, Univ. of Salonica
A. STAVROPOULOS
Industrial Technology, G.S.I.S., Piraeus
I. M. TSANGARIS
Bioinorganic-Biophysical Chem. Univ. Ioannina
G. TSATSARONIS
Food Chemistry / Technology, Univ. Salonica
G. VALCANAS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G.S. VASILIKIOTIS
Analytical Chemistry, Univ. Salonica
E.K. VOUDOURIS
Food Technology, University of Athens
I. YOURVIDOU-FOTAKI
Organic Chemistry, University of Athens
I.V. YANNAS
Mechanical Engineering, M. I. T., USA

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to Chimika Chronika, New Series, 27 Kaningos street, Athens 147, Greece. Subscriptions are taken by volume at 300 drachmas for members and 500 drachmas for Corporations in Greece and 15 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request.

Printed in Greece by Boukouris' Grafics.

Υπεύθυνος συμφώνως τῷ νόμῳ: Βασίλ. Καπούλας, Παπαδιαμάντη 25, Παλ. Ψυχικό, Ἀθήναι. Ὑπεύθυνος Τυπογραφείου: Α. Μπούκουρης, Ποταμού καὶ Ἀδῆγης (17) χλμ. Ἐθν. Ὁδοῦ Ἀθηνῶν - Λαμίας, Νέα Κηφισιά.

CONTENTS

A new method for the isolation of gossypol from cottonseed-oil fatty acids (<i>in English</i>) by V. P. Papageorgiou and A. N. Sagredos	101
Effects of the intracyclique tension on the reaction mechanism of the spinal transpositions (<i>in French</i>) by D. Nicolaidis, L. Maurin, J. Bascouland A. Crastes de Paulet	111
Preparative and spectroscopic studies on trifluoromethylthio- and trifluoromethylseleno- derivatives of phosphorus compounds (<i>in German</i>) by Th. Vakratsas	125
Protonotation of the azo-compounds and dissociation of the acids in methanol solution in the presence of salts, by spectrophotometry (<i>in French</i>) by D. Jannakoudakis, P. G. Mavridis and G. Kokkinidis	137
Compensation effects as a criterion in adsorption studies (<i>in English</i>) by A. Tsiatsios and A. Lycourghiotis	149
SHORT PAPERS	
New derivatives of benzhydramine and their pharmacological activity (<i>in French</i>) by G. Papaioannou and P. Crita	155
Lysimoalamic formation in silk after treatments with some phosphate salts (<i>in French</i>) by K. Serassi-Kyriakou, N. Hadzichristidis and C. Touloupis	161

A NEW METHOD FOR THE ISOLATION OF GOSSYPOL FROM COTTONSEED-OIL FATTY ACIDS

V.P. PAPAGEORGIU* AND A.N. SAGREDOS

Chair of Organic Chemistry, Department of Chemical Engineering, Faculty of Technology, Aristotelian University, Thessaloniki, Greece

(Received February 1, 1977)

Summary

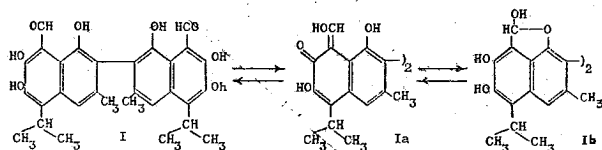
A new method for the isolation of gossypol via a boric acid gossypol complex from cottonseed-oil fatty acids.

With boric acid or pyroboric acetic anhydride gossypol forms a dark red complex, which does not melt below 350°C and on hydrolysis yields gossypol. Similar complexes of gossypol or its conversion products can be obtained from crude cottonseed fatty acids. After hydrolysis of these gossypol was isolated.

Key words: Cottonseed oil, Boric acid gossypol complex, Pyroboric acetic anhydride gossypol complex, Hydrolysis, Borax, Dianilino-gossypol, UV-spectrum.

Introduction

Gossypol is a yellow pigment which is exclusively found in the genus *Gossypium*, and consequently in cotton, particularly in the seeds and roots. Gossypol was first defined by Adams *et al.*¹ as 2,2'-di(8-formyl-1,6,7-trihydroxy-5-isopropyl-3-methylnaphthyl), which occurs in three tautomeric forms (I, Ia and Ib).



It has been already succeeded in fully synthesizing^{2,3} gossypol which confirmed the formula given by Adams. Similar pigments in cottonseed are gossypurpurin,^{4,5} gossyfulvin⁶ and gossyaerulin.⁷

For *Gossypium hirsutum* the gossypol content varies from 0.39 to 1.7%.⁸ In extreme cases it varies from 0.14 (*G. stocksii*) to 6.64% (*G. klatzchianum* ver. *davidsonii*). The pigment glands of cottonseed contain 20-40% gossypol calculated

on their weight.⁹ According to Royce *et al.*¹⁰ the gossypol content in hydraulically pressed cottonseed oil varies from 0.039% to 0.210%, the mean content lying around 0.05%. It has been calculated that an annual production of 16 million tons cottonseed products contains ca. 50.000 tons of gossypol.¹¹

The structural formula of gossypol¹ (I, Ia, Ib) shows several functional groups which may react with boric acid or its derivatives.

The object of the present investigation was to determine whether a reaction takes place between gossypol and boric acid, as well as pyroboracetate and if so, whether the reaction product can be isolated.

A method for the isolation of pure gossypol from cottonseed has first been described by Carruth,¹² and a modification^{13,14} of his method is still being used.

Seshadri and Chander¹⁵ removed gossypol from crude cottonseed oil as water-soluble gossypol sodium borate by treating the oil with a borax-solution or with a borax-NaOH-solution. With Dimroth-reagent, i.e. pyroboracetate, gossypol turns to deep red¹⁶ which is attributed to the ortho-position of a hydroxyl group with respect to a carbonyl group.^{17,18}

Gossypol has a characteristic spectrum in the UV-range. In chloroform it shows three maxima¹⁹ at 276-279, 288-289 and 362-366 nm. In cyclohexane it shows four maxima²⁰ at 232-236, 276-279, 287-289 and 357-359 nm.

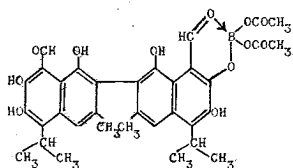
According to King and Thurber²¹ the extinction coefficient of gossypol in cyclohexane at 358 nm, for which they state an average of $E_{1\text{cm}}^{1\%}$: 39.8, is determinative for the degree of purity of gossypol.

Results and Discussion

To investigate whether a reaction takes place between gossypol and boric acid, gossypol was isolated and subsequent reacted with boric acid and pyroboric acetic anhydride respectively. The reaction products were investigated for their properties and the data obtained applied to the isolation of a boric acid complex from crude cottonseed oil via cottonseed fatty acid.

From cottonseed which had been rolled into flakes, gossypol was isolated by the method of Carruth¹² as improved by Smith.¹⁴ To identify, and determine the purity of the isolated gossypol, mainly the ultra-violet spectrophotometric analysis was applied.

The isolated gossypol shows $E_{1\text{cm}}^{1\%}$: 39.2 nm (Lit.²¹ $E_{1\text{cm}}^{1\%}$: 39.8) Gossypol reacts with pyroboric acetic anhydride in an excess of acetic anhydride when heated, and becomes dark red.¹⁶ After distilling off the anhydride excess, a yellowish green gossypol boric acid complex isolated and purified from ether/petroleum ether. According to the analysis, the following formula could be drawn up for this complex^{17,18} (formula II).



II

When heated, the gossypol dissolved in caproic or lauric acid, with boric acid

showed an intensification of the colour. After removal of the fatty acid, either by distillation or dissolution in light petroleum, from the residue a reddish-brown, infusible complex could be isolated from ether/light petroleum. In this process, the complex which did not melt below 350°C, partially released gossypol.

The complex is soluble in chloroform and ether but insoluble in light petroleum. With pyroboric acetic anhydride it gives no colour reaction. It is readily hydrolysable, with gossypol being recovered in the process. Independent of the solvent this recovered gossypol had the same melting point as the original gossypol.^{16,22}

The complex isolated from the reaction of gossypol with boric acid was spectrometrically investigated in the UV-range and showed two absorption maxima, one at 289 nm and the other at 372 nm. In comparison with gossypol, the band at 366 nm showed a positive (bathochromic) shift of 6 nm.

The complex from gossypol and pyroboric acetic anhydride also showed two absorption maxima in the UV-range, one at 253 nm and the other at 315-319 nm. Compared with the gossypol spectrum a negative (hypochromic) shift of ca. 36 nm for the band at 289 nm and one of ca. 47 nm for the band at 366 nm (Fig. 1) had taken place.

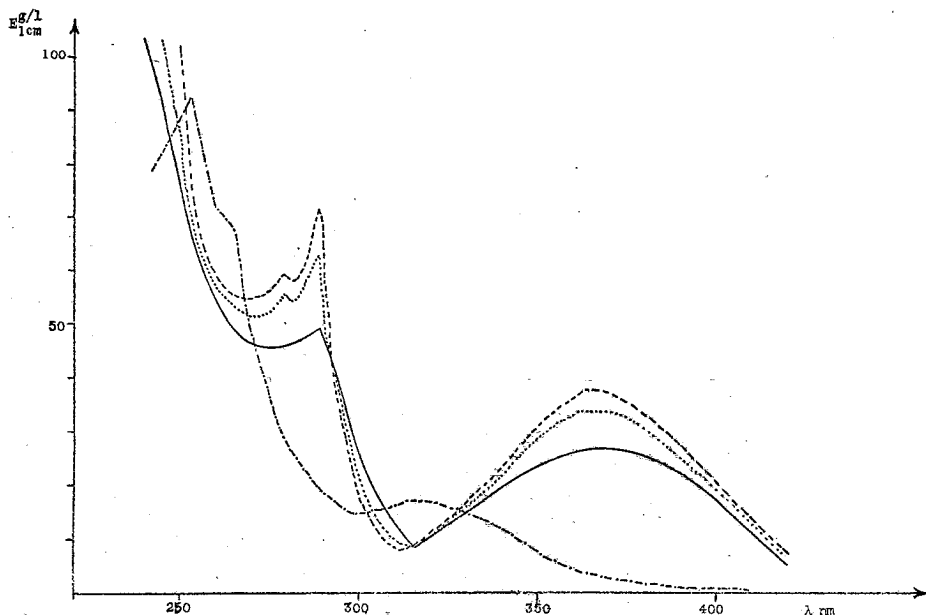


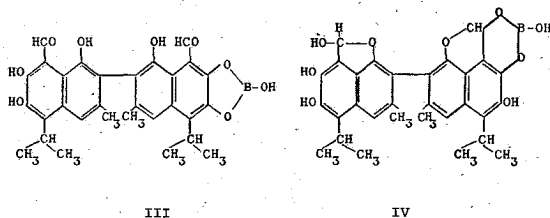
FIG. 1. UV-Spectra in chloroform of gossypol and complexes from gossypol and boric acid and pyroboric acetic anhydride.

- Boric acid gossypol complex
- Pure gossypol
- Gossypol from cottonseed-oil fatty acids via boric acid complex
- · - · - · Complex from gossypol and pyroboric acetic anhydride

The various spectra of the two boric acid complexes show that these are not similar in structure. Assuming that in the complex formation of gossypol with pyroboric acetic anhydride, the carbonyl group and one hydroxyl group are

involved in the literature.^{18,23} It may also be assumed that in the case of the boric acid gossypol complex, two hydroxyl groups of the gossypol have reacted with the boric acid to form a 5- or 6-membered ring²⁴ the 6-membered ring being formed from a tautomeric hemiacetal form of the gossypol (formula Ib).

The boric acid gossypol complex could be formulated^{25,26,27} as follows (formulae III and IV):



The boric acid gossypol was unstable in chloroform, and after standing for several days, when compared with gossypol showed no longer a bathochromic shift at 366 nm. At the same time the gossypol absorption band at 278-279 nm reappeared as is shown in Table I.

TABLE I: UV-spectral data of boric acid gossypol complex in chloroform after standing for several days.

Boric acid gossypol after (days)	Max. nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	Max. nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	Max. nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$
	—	—	289	49.5	372	27.4
1	—	—	289	49.4	368-9	27.7
7	—	—	289	47.9	366	29.9
14	280	40.2	288	44.6	365	23.5

As was shown by the spectrometric recordings, in repeated experiments to form the boric acid gossypol complex, not always homogeneous complex was obtained but sometimes a mixture of various boric acid complexes and free gossypol. In such cases the UV-spectrum showed the same absorption bands as gossypol with the only exception that the third sharp gossypol band at ca. 366 nm had changed into a broad band at 365-370 nm (Table II).

Table II shows the extinction coefficients in chloroform of various isolated boric acid/gossypol complex preparations.

In the light of the known fact that the pure gossypol reacts with boric acid to form a complex which is insoluble in petroleum ether, crude cottonseed fatty acids of various origin with known and unknown gossypol contents were treated with boric acid and the reaction products isolated as petroleum ether insoluble components. When fatty acids obtained by treatment of cotton oil with borax were made to react with boric acid at 80-90°C, a boric acid complex was formed which was isolated as petroleum ether insoluble precipitate. Spectrometrically this complex was identical to the boric acid gossypol complex prepared as from pure gossypol (Fig. 2). The UV-spectrum in chloroform showed two absorption maxima at 289 and 368 nm with $E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 48.3 and 25.1. After hydrolysis of the complex, free

TABLE II: UV-spectral data of various isolated boric acid gossypol complexes in chloroform.

Boric acid gossypol complex	Min.		Max.		Min.		Max.		Min.		Max.	
	nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$	nm	$E_{1\text{cm}}^{g/l}$
I	275	42.9	—	—	—	—	289	49.5	315	9.2	372	27.4
II	273	52.9	279	54.1	283	52.4	288	59.1	313-8	13.3	365-8	36.6
III	274	50.2	279	51.0	283	50.2	289	57.0	317	10.2	365-9	30.2
IV	274	13.0	278-80	13.2	282	12.9	289	14.1	318	3.3	365-70	7.0
V	265	55.0	279	58.9	282	58.0	289	68.1	310-12	8.3	365	37.9

I = Pure boric acid gossypol complex
 II, III and IV = Mixtures of various isolated boric acid gossypol complexes
 V = Pure gossypol

gossypol was recovered which could be spectrometrically identified (Fig. 1). When the boric acid treatment was carried out at higher temperature²⁸ (125°C) for 2 h, in neither case could a boric acid gossypol complex be obtained (Fig. 2).

Boron-containing compounds were obtained that did not release free gossypol after hydrolysis. Nevertheless the gossypol originally present in the

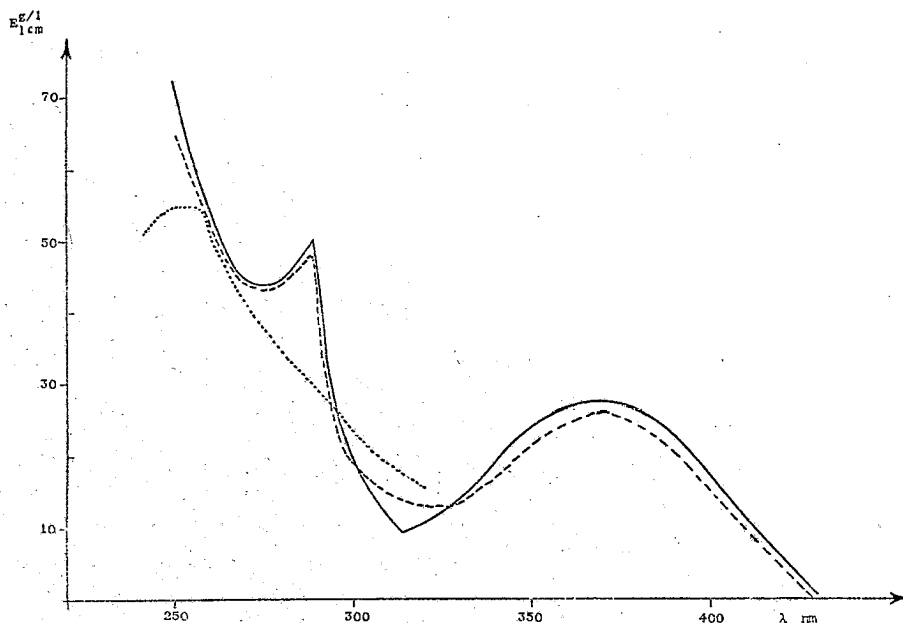


FIG. 2: UV-spectra in chloroform of boric acid gossypol complex and boron containing components from cottonseed-oil fatty acids.

————— Boric acid gossypol complex from pure gossypol and boric acid
 - - - - - Boric acid gossypol complex from cottonseed-oil fatty acids
 Boron containing components from cottonseed-oil fatty acids
 after treatment at 125° C

cottonseed fatty acid should be considered as the precursor of these compounds, for after boric-acid treatment and separation of the formed complexes, addition to aniline did not result in the expected precipitation of dianilino-gossypol¹² although previously the fatty acids showed a positive reaction.

Experimental

Reagents

Gossypol is isolated:

a) from cottonseed via dianilino-gossypol according to Lit.^{12,14} It has a m.p. of 193-194°C recrystallized from ether/petroleum ether (Lit:^{16,21} 199°C). UV-spectrum in cyclohexane, λ_{\max} : 233 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 20.9), 277-279 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 56.2), 287-289 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 70.7) and 362-366 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 39.2).

UV-spectrum in chloroform, λ_{\max} : 277-279 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 58.9), 287-289 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 68.1) and 362-366 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 37.9) (Fig. 1).

b) from cottonseed via the sodium borate complex as follow:

250 g crude cottonseed-oil extracted from cottonseed with ether was stirred in a 500 ml round-bottomed flask 25 min at 60°C, with a solution of 2.5 g borax in 12.5 ml water and subsequently transferred into a separating funnel. After standing overnight, a sticky mass was deposited on the walls. The oil was filtered off and repeatedly washed with hot water. The substance adhering to the walls of the funnel was dissolved with hot water under emulsion formation, combined with the wash waters of the oil, acidified and extracted with ether. The fatty acids (14.6 g) were mixed an equal amount of ether and 2.0 g aniline after which the mixture was allowed to stand 48 h. After sucking off and washing with petroleum ether, 0.2 g dianilino-gossypol was obtained. From this substance the pure gossypol (0.03 g) was isolated according to Lit.¹⁴

It had a m.p. of 182-184°C (Lit^{16,22} 184°C) (3x recrystallized from ether/petroleum ether).

Complex from gossypol and pyroboric acetic anhydride

1.0 g gossypol, 1.1 g pyroboric acetic anhydride¹⁸ (molar ratio 1:2) and 17 ml acetic anhydride were mixed and subsequently heated on the water bath.

The excess of acetic anhydride was distilled off at 60°C/20 mm Hg. The solid residue was extracted with ether, the ether solution concentrated to ca. 10 ml; 10-fold the amount of the petroleum ether was added and finally 0.1 g of a yellowish green boron-containing complex was obtained. The ether-insoluble was dissolved in 5 ml acetone after which 50 ml petroleum ether was added. After sucking off a precipitated substance which had a melting range of 100-152°C (non-converted pyroboric acetic anhydride), the solvent was removed, the filtrate taken up in 10 ml ether, and 75 ml petroleum ether, upon which again 0.1 g pyroboric acetic anhydride/gossypol complex was obtained.

The powdery complex did not melt below 350°C, was soluble in ether, acetone and chloroform and insoluble in petroleum ether. Elementary analysis showed the following composition:

H: 5.50% (calc. for $C_{34}H_{35}O_{12}B$: 5.46)

C: 63.68% (Calc. for $C_{34}H_{35}O_{12}B$: 63.17)

B: 1.46% (calc. for $C_{34}H_{35}O_{12}BM$: 1.67)

B (according to methyl ester method): 1.51%.

UV-spectrum in chloroform, λ_{\max} : 253 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 23.4) and 315-319 nm ($E_{1\text{cm}}^{g/l}$: 17.2) [Fig. 1].

Complexes from gossypol and boric acid

Experiment I

20 g caproic acid, 0.2 g boric acid and 0.16 g gossypol (m.p. 193-194°C) were heated 2 h at 125°C and subsequently distilled. The caproic acid distilled off at 115°C and 11 mm Hg. The residue was cold extracted with petroleum ether and the petroleum ether insoluble extracted with peroxide-free ether. From the ether extract, a boric acid gossypol complex was precipitated by adding an equal amount of petroleum ether to the ether solution and concentrating the solvent under vacuum at room temperature until the first crystals were formed which could then be sucked off after adding an equal volume of petroleum ether. The complex did not melt below 350°C, showed a positive boron test and after hydrolysis showed red colouration with pyroboric acetic anhydride and a m.p. of 192-194°C.

Experiment II

0.4 g gossypol with m.p. 193-194°C, 1 g lauric acid, and 0.0954 g boric acid which had been briefly heated on the sand bath with 1 g lauric acid, were heated 1 h on the water bath. To remove the lauric acid, the reaction mixture was thoroughly extracted with petroleum ether and the boric acid gossypol complex isolated as described previously by purification from ether/petroleum ether (yield 0.17 g). The complex did not melt below 350°C, it was soluble in ether and chloroform but insoluble in petroleum ether. Elementary analysis showed the following composition:

H: 5.91% (calc. for $C_{30}H_{29}O_9B$: 5.37)
C: 66.76% (calc. for $C_{30}H_{29}O_9B$: 66.20)
B: 1.73% (calc. for $C_{30}H_{29}O_9B$: 1.99).

The UV-spectrum shows absorption maxima at 289 and 372 nm with $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ 49.5 and 27.4 respectively (Fig. 1).

In the following experiment a less pure complex was obtained.

0.85 g gossypol with m.p. 192-194°C was dissolved in 6 g lauric acid, a mixture of 0.205 g boric acid and 3 g lauric acid was added after which the final mixture was heated 1 h on the water bath. The reaction product was taken up in 60 ml petroleum ether and after a short time a voluminous precipitate (0.65 g) was filtered off. The complex was dissolved in ether and 0.1 g non-converted boric acid separated as ether-insoluble. 60 ml petroleum ether was added to the ether solution which had been concentrated to 10 ml, and the precipitated complex which did not melt below 350°C was immediately filtered off. The reprecipitation from ether/petroleum ether was repeated twice, yielding 0.22g complex which in the UV-range showed three absorption maxima at 279, 288 and 365-368 nm with $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ 54.1, 59.1 and 36.6 respectively (Table II).

The mother liquors from the reprecipitations were concentrated. Again a voluminous precipitate was obtained which melted at 185-187°C and which after recrystallization from ether/petroleum ether has a m.p. 190.8-193.6°C and did not show a depression in m.p. with pure gossypol.

The complex was hydrolysed by dissolving it in 10 ml ether and adding 20 ml water containing 3 drops of sulfuric acid and traces of sodium bisulfite. After drawing off the aqueous layers, the ether extract was again washed twice with water (traces of sodium bisulfite) and after evaporation of the ether, the liberated gossypol was purified from a mixture of ether and petroleum ether. It had a m.p. of 192-194°C. Measured in cyclohexane, the extinction coefficient ($E^{1\%}_{1\text{cm}}$) at 366 nm was 35.9.

Isolation of gossypol from cottonseed-oil fatty acids

1 kg crude cottonseed oil was mechanically stirred 25 min. at 60°C with 50 ml 20%-borax solution, allowed to stand overnight and washed soap-free with hot water. Subsequently the combined wash-waters were acidified and extracted with ether. The obtained fatty acid (44.9 g) was mixed with 0.5% (0.225 g) boric acid and heated 1 h at 80-90°C. After cooling and dissolution of the product in 10 times the amount of petroleum ether, the mixture was allowed to stand overnight. The yield was 1.1 g boron complex which was sucked off. It was partly soluble in ether and the boric acid gossypol complex was isolated as follow. The ether solution was concentrated from 100 ml to 10 ml, and the complex precipitate by addition of 100 ml petroleum ether, and sucked off. The reprecipitation from ether/petroleum ether was repeated twice.

The complex did not melt below 350°C and in chloroform showed two absorption maxima at 288 and 370 nm with $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ 48.3 and 25.1 respectively (Fig. 1).

For the hydrolysis, the complex was dissolved in ether and shaken with water to which some sulfuric acid and traces of sodium bisulfite had been added. The gossypol was obtained after two recrystallizations from ether/petroleum ether. The yield was 0.12 g gossypol with m.p. 181-184°C. In chloroform it showed three absorption maxima at 279, 289 and 365 nm with $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ 47.9, 55.7 and 31.2 respectively (Fig. 1). In cyclohexane the extinction coefficient at 361 nm was 32.2.

If the treatment of the fatty acids with boric acid was carried out at 125°C for 2 h according to Lit. 24 the obtained boron-containing substances could not be identified as boric acid gossypol complex.

UV-spectrum in chloroform: $\lambda_{\text{max}}=255$ nm (Fig. 2).

After removal of the boron-containing components, and evaporation of the petroleum ether the fatty acid was dissolved in an equal amount of the ether and 5 ml aniline was added. No dianilino-gossypol was formed.¹²

Περίληψη

Μια νέα μέθοδος άπομονώσεως τής γκοσυπόλης από τὰ λιπαρά όξέα του βαμβακελαίου

Στὴν έργασία αὐτὴ περιγράφεται μιὰ νέα μέθοδος άπομονώσεως τής γκοσυπόλης από τὰ λιπαρά όξέα του βαμβακελαίου δια μέσου ένός συμπλόκου αὐτῆς με βορικό όξύ.

Με βορικό όξύ ή με πυροβορικό-όξικό άνυδρίτη ή γκοσυπόλη σχηματίζει σύμπλοκο με βαθύ έρυθρό χρώμα, τó όποιο με ύδρόλυση έπαναδίδει τή γκοσυπόλη. "Όμοια σύμπλοκα τής γκοσυπόλης μποροϋν να ληφθοϋν από τὰ λιπαρά όξέα του βαμβακελαίου, δια μέσου τών όποίων άπομονώνεται με ύδρόλυση ή γκοσυπόλη.

References and Notes

1. Adams, R. Morris, R.C., Geissman, T.A., Butterbaugh, D.J. and Kirkpatrick, E.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2193 (1938).
2. Edwards, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3798 (1958).
3. Edwards Jr., J.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 441 (1970).
4. Boatner, C.H., and Bailey, A.E.: *Cottonseed*, p. 262, J. Wiley Inc. New York (1948).

5. Dollear, F.G.: "Proceedings of the conference on the chemical structure and reactions of gossypol and non-gossypol pigments of cottonseed," p. 20, Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, March, 19-20, (1959).
6. Boatner, C.H., and Bailey, A.E.: *Cottonseed*, p. 272, J. Wiley Inc., New York (1948).
7. Boatner, C.H., and Bailey, A.E.: *Cottonseed* p. 267, J. Wiley Inc, N. York (1948).
8. Pons Jr., W.A., Hoffpauir, C.L., and Hopper, T.H.: *J. Agr. Food Chem.* 1, 1115 (1953).
9. Adams, R., Geissmann, T.A., and Edwards, J.D.: *Chem. Rev.*, 556 (1960).
10. Royce, H.D., and Kilber, M.C.: *Oil & Soap*, 11, 116 (1934).
11. Koltum, S.P. Decossas, K.M., Pominski, J., Pons Jr. W.A. and Patton, E.L.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 349 (1959).
12. Carruth, E.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 647 (1918).
13. Smith, F.H., and Halverson, J.O.: *Oil & Soap*, 23, 361 (1946).
14. Smith, F.H.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 286 (1960).
15. British Patent No 852,721 (1960).
16. Campell, K.N., Morris, R.C., and Adams, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1723 (1937).
17. Dimroth, O., and Faust, Th.: *Ber. dtsh. chem. ges.*, 54, 3020 (1921).
18. Dimroth, O.: *Liebigs Ann. Chem.*, 446, 97 (19 6).
19. Boatner, C.H., and Bailey, A.E.: *Cottonseed*, p. 252-255, J. Wiley Inc., New York (1948).
20. Boarner, C.H., and Bailey, A.E.: *Cottonseed* p. 260, J. Wiley Inc., N. York (1948).
21. King, W.H., and Thurber, F.H.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 70 (1953).
22. Murty, V.K., Murty, K.S., and Seshardi., T.R.: *Proc. Acad. Sci. A* 16, 54 (1942).
23. Heimann, W., und A. Sagredos: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 98, 1949 (1965).
24. Hörhammer, L., and Hänsel, R.: *Arch. Pharm.*, 286, 447 (1953).
25. Hubert, A.J., Hargitay, B., and Dale, J.: *J. Chem. Soc.*, 931 (1961).
26. British Patent No 917,653 (1963).
27. Steinberg, H.: *Organoboron Chemistry*, Vol. 1, p. 330, J. Wiley Inc., New York - London - Sydney, (1964).
28. U.S. Patent No 2,862,943.

TRANSPOSITIONS SPINALES IN VITRO. EFFETS DE LA TENSION SUR LE DEVELOPPEMENT DES TRANSPOSITIONS SPINALES EN MILIEU ACIDE: TRANSPOSITION SPINALE COMPARATIVE DU Δ^5 -ANDROSTENOL ET DES B-HOMO STEROIDES

D. NIKOLAIDIS, L. MAURIN, J. BASCOUL et A. CRASTES DE PAULET.

Laboratoire de Biochimie des steroïdes. Inserm. Unite 58 Centre de Recherche de Val-d'Aurelle, Avenue des Moulins 34000 Montpellier (France)

(Reçu le 3 Février, 1977)

Resumé

La multiplicité des sites de tension sur un édifice polycyclique donnant lieu à une réaction de transposition spinale (T.S.) a pour effet de diminuer considérablement le taux des produits de cette réaction. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse que la tension intracyclique joue le rôle d'effet directeur dans les réactions de T.S.

Mots Cles: Transposition spinale, stéroïdes, B-homo stéroïdes, tension, milieu acide.

Abbreviations:

T.S.: Transposition spinale, KBr: Bromure de potassium, NaCl: Chlorure de sodium, CPV: Chromatographie en phase gazeuse, UV: Ultra-violet, RMN: Résonance magnétique nucléaire, SiO₂: Gel de silice, CCl₄: Tétrachlorure de carbone, H₂O: Eau, CCM: Chromatographie sur couche mince, IR: Infra-rouge, Pd/C: Palladium sur charbon, DC: Dichroïsme circulaire, NaOH: Soude caustique, PtO₂: Oxyde de platine, AcOH: Acide acétique, HCl: Acide chlorhydrique, NaHCO₃: Bicarbonate de soude,

Introduction

Nous avons proposé (¹) une hypothèse selon laquelle les transpositions spinales (T.S.) in vitro en milieu acide des systèmes polycycliques rigides, ont pour effet directeur la tension intracyclique résultant des contraintes stériques et conformationnelles.

Selon cette hypothèse, la tension intracyclique contrôle la mise en oeuvre de la réaction. Les effets électroniques résultant de la présence de fonctions sur les cycles et les effets cinétiques, dus à la nature des réactifs sont seulement susceptibles de modifier: soit les proportions de produits de transposition, soit le nombre des atomes de carbone spinaux concernés par cette transposition.

Cette hypothèse définit un "sens" de développement des T.S. Ainsi, pour un composé bifonctionnel comme l'androsténol la dans lequel il y a un seul site de tension résultant de la présence de la fonction trans hydrindane des cycles C et D, la T.S. s'effectue à partir de la fonction déclenchante vers le site de la tension (cf. figure 1).

Si le système polycyclique possède plusieurs sites de tension, le cours de la T.S. doit être modifié. L'objet de ce mémoire est de rapporter les résultats que nous avons obtenus dans ce cas.

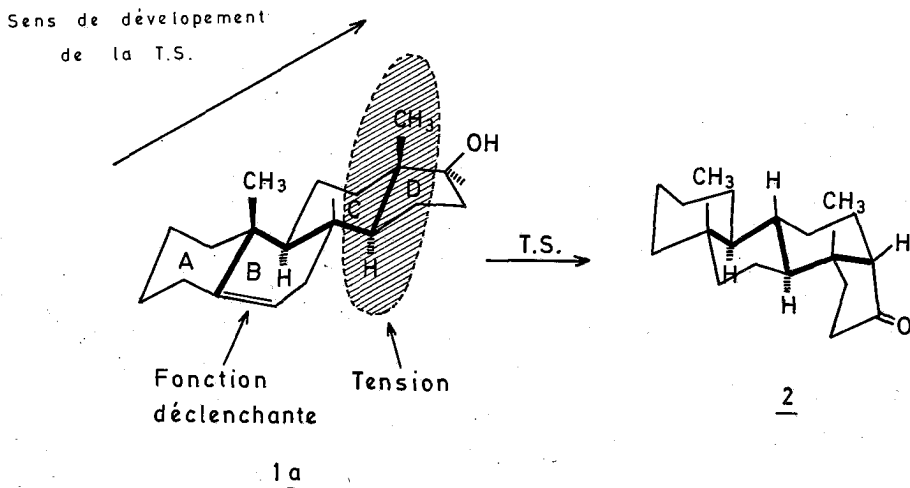


FIG. 1: *Transposition spinale de l'androstérol 1a*

Nous avons pris comme modèle l'androstérol 1a et tour à tour comparé sa T.S.

1. à celle des composés possédant une tension intracyclique supplémentaire: stéroïdes A-nor 3, 4 et B-nor 5, que l'on peut considérer comme résultant de la juxtaposition de deux hydrindanes (travail déjà publié).²
2. à celle des composés dans lesquels on a modifié l'effet de transmission conformationnelle qui peut se manifester du cycle A vers le cycle D (ou à l'inverse du cycle D vers le cycle A). C'est le B-homo 6 stéroïde (figure 2).

La méthode de préparation de ce composé 6 est décrite en premier lieu. Les essais de transposition de ces structures et la discussion des résultats obtenus sont exposés ensuite.

Resultats

A - Préparation de l'hydroxy-17b B-homo androstène-5 6

Le premier travail relatif aux B-homo stéroïdes est dû à RINGOLD⁽³⁾: il a été publié en 1960. Il est suivi par celui de HIMIZU^(4, 5, 6) et coll. dans la série du cholestane et du prégnane. Mais c'est SORM et ses collaborateurs^(7, 8) qui depuis 1965 ont surtout étudié les B-homo stéroïdes du cholestérol.

Deux types de réactions ont été utilisées pour préparer le B-homo stéroïde (figure 2):

- a) le réarrangement de DEMJANOFF^(3, 7) sur les cétones 6 oxo 8 et 7 oxo 12.
- b) l'action du diazométhane^(9, 10, 11) sur la cétone éthylénique 11. Cette méthode donne des rendements très faibles en B-homo stéroïdes 14. Elle n'a pu être exploitée.

La préparation des cétones 6 oxo 8^(12, 13, 14) et 7 oxo 12 est effectuée selon les séquences de la figure 3 à partir d'acétoxy-17b androsta-5-ène 1b préparé lui-même à partir de la déhydroépiandrostérone.⁽¹²⁾ Les caractères analytiques de ces deux cétones, qui (à notre connaissance) ne sont pas décrites dans la littérature sont donnés dans la partie expérimentale.

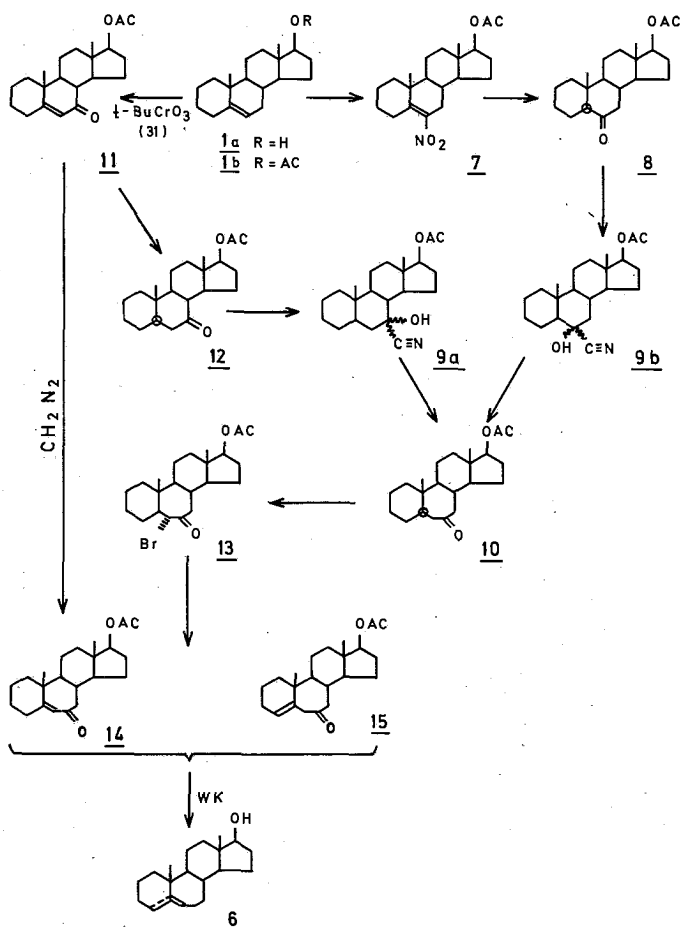


FIG. 2: Préparation du B-homo androstérol à partir de l'androstérol 1a.

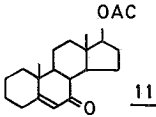
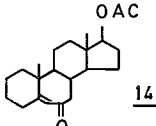
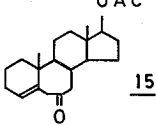
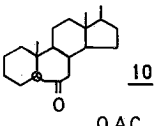
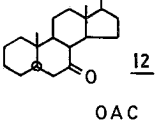
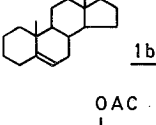
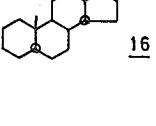
Le réarrangement de DEMJANOFF sur les cyanhydrines correspondantes conduit à un seul B-homo stéroïde carbonylé en 7: 10.

La bromation de 10 se fait exclusivement en position 6. Les positions attribuées respectivement à C₆ pour le brome, à C₇ pour le carbonyle résultent:

1^o) - de l'analogie avec un travail effectué par FAJKOS et SORM (7) en série 5a deutero cholestane. Ces auteurs montrent que la déshydrohalogénéation s'effectue avec élimination complète de deutérium.

2^o) - des résultats obtenus par déshydrohalogénéation de la bromocétone 13. Cette réaction conduit à deux cétones éthyléniques: une conjuguée 14 (I.R. (Co) 1678 à 1735 cm^{-1}) l'autre non conjuguée 15 (I.R. (Co) 1705 et 1735 cm^{-1}). Ces deux cétones éthyléniques possèdent chacune un hydrogène vinylique (338 cps pour la cétone conjuguée, 330 pour la cétone 15). La RMN des méthyles 18 et 19 est en accord avec les structures 14 et 15 proposées:

TABLEAU I: Valeurs comparatives des méthyles 18 et 19 selon la technique de RMN en cps à 60 mégacycles.

	CH ₃ 19	CH ₃ 18
 <u>11</u>	71	48
 <u>14</u>	72	48
 <u>15</u>	53	48
 <u>10</u>	47	47
 <u>12</u>	63	46
 <u>1b</u>	60	48
 <u>16</u>	48	47

- a. Pour la cétone conjuguée 14, la RMN des méthyles est très analogue à celle observée pour l'homologue inférieur 11 dont le cycle B possède 6 atomes de carbone (cf. Tableau I). Ceci paraît normal si l'on tient compte du fait que dans les deux cas on a un groupe de 6 atomes de carbone complanaire, et que le méthyle 19 fixée sur l'un d'eux, "voit" approximativement la même chose dans chaque cas.
- b. La position des méthyles angulaires et notamment du méthyle 19 dans la cétone 15 correspond bien à la structure proposée.

En effet, le glissement chimique du méthyle 19 est de 47 cps dans la cétone saturée 10. Dès lors la valeur de 53 cps attribuée à la structure 15 correspond à un déblindage de 6 cps compatible avec la situation Δ^4 de la liaison éthylénique.

Le Wolf-Kishner de ces deux cétones **14** et **15** conduit au même composé **6** dont on n'a pas cherché à localiser la position de la double liaison avec exactitude car par T.S. celle-ci est de toute façon isomérisée.

N.B. La comparaison des glissements chimiques du méthyle 19 dans les structures 12 et 10 suggère que dans le composé 10 la conformation du cycle B est telle que la cétone se trouve au-dessus du plan moyen de la molécule de sorte que la méthyle 19 soit dans le cône de blindage de cette cétone.

B - Transposition du Δ^5 -androsténole: **1a**

Les transpositions ont toutes été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire en utilisant le méthanol sulfurique (5/5) à 40° pendant 30 minutes (cf. partie expérimentale).

Nous avons pris pour élément de comparaison la transposition spinale de l'androsténole **1a**. Les résultats de cette T.S., déjà décrits ⁽¹²⁾ sont schématisés ci-dessous (fig. 3): on obtient 40% de composé carbonylé **2**, de très faibles quantités (de l'ordre de 2 à 3%) de produits hydroxylés et une forte proportion de produits non hydroxylés apolaires. Les caractéristiques dichroïques et les signaux de RMN de la cétone **6** sont donnés respectivement dans les tableaux II et III.

C - Transposition spinale du B-homo stéroïde **6**

La transposition spinale dans le système décrit plus haut, conduit encore à un mélange constitué de produits apolaires, d'une cétone et d'un alcool (figure 4).

La cétone **17** a été isolée par chromatographie sur colonne de SiO₂. Ses caractères spectraux correspondent à ceux attendus pour la structure proposée (cf. Tableaux II et III): l'absorption en IR du carbonyle en pastille de KBr est à 1 735 cm.⁻¹

L'alcool **18** possède une double liaison que l'on peut à priori situer en position Δ^8 par analogie à un travail effectué par C. CHAVIS (15) au laboratoire.

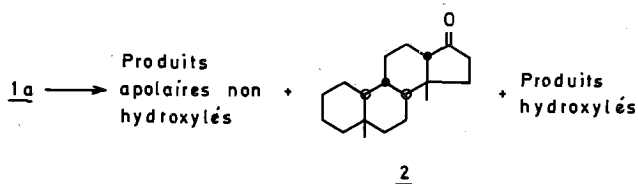


FIG. 3: Transposition spinale de l'androsténole **1a**. Le principal produit obtenu est la cétone transposée **2**.

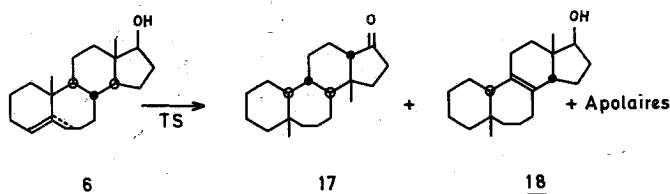
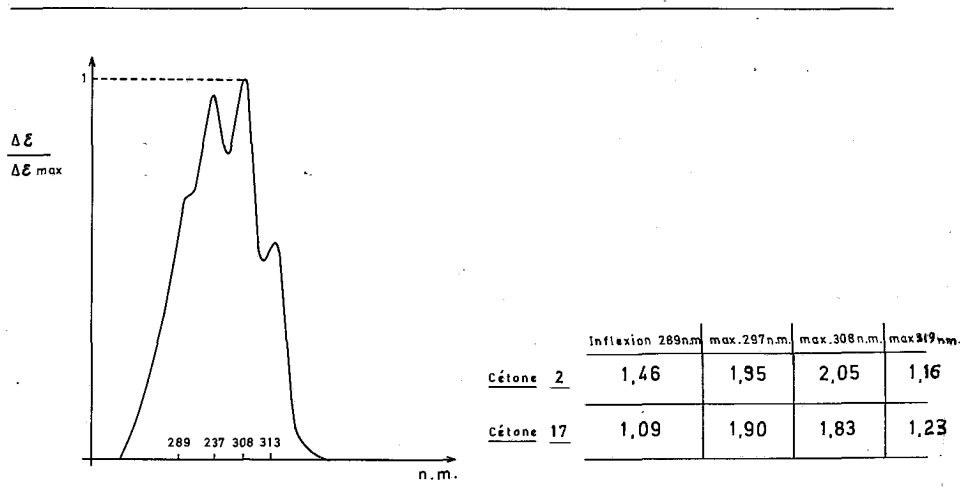


FIG. 4: Produits obtenus à la suite de la transposition spinale du B-homo stéroïde **6**.

TABLEAU II: Valeurs obtenues à la suite des spectres de dichroïsme circulaire des différentes cétones provenant des réactions de transpositions spinales.

TABLEAU III: Glissements chimiques en τ des méthyles angulaires selon les spectres de RMN des produits ci-dessous.

SERIE	CH ₃ (13 β)	CH ₃ (10 β)	CH ₃ (3)	CH ₃ (5 β)	CH ₃ (14 β)
Androstane	alcool <u>1a</u>	9,22	8,99	—	—
	cétone <u>2</u>	—	—	—	9,19
B-homo	alcool <u>6</u>	9,27	9,03	—	—
	cétone <u>17</u>	—	—	—	8,22
					8,90

Discussion

Ces résultats confirment l'importance du rôle joué par la tension intracyclique dans les T.S. des composés hydrocarbonés et son rôle d'effet directeur ou attracteur, si on les compare à la proportion des cétones transposées obtenues avec les composés 1a (40%) et 19 (0%) (Tableau IV).

I. Dans le cas des A-nor stéroïdes (2), 3 et 4, il y a deux sites de tension déterminés par la jonction hydrindane à chaque extrémité de la molécule. Ces deux tensions sont antagonistes.

Il est normal dans ces conditions:

1) - que la proportion de produit transposé soit plus faible (12%) que dans le cas de l'androsténol 1a (40%) où il y a un seul site de tension; la différence entre la proportion de produits de transposition en série 19-nor (12%) et la série normale où l'on a un méthyle 10 (7%) est due à la gêne stérique entre les méthyles 3b et 5b qui défavorise la formation de la cétone.

2) - que la proportion de produits hydroxylés soit plus grande dans la réaction des A-nor que dans la réaction de l'androsténol (Tableau IV).

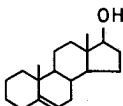
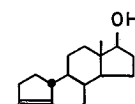
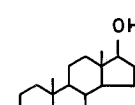
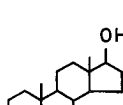
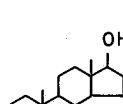
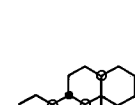
3) - que la proportion de produits apolaires soit plus forte.

II. Les résultats de la transposition des B-nor stéroïdes sont en accord avec cette même conception de la réaction des T.S. Il y a encore plusieurs tensions antagonistes. L'effet global qui en résulte est plus difficile à définir que dans le cas précédent. La molécule ne présente aucun site de tension isolé et bien défini, donc, pas d'effet directeur très net. Il est normal que la T.S. se fasse avec un très faible rendement et que les produits résultant de la déshydratation de l'alcool soient au contraire prédominants (Tableau IV).

III. Enfin dans le cas du B-homo stéroïde **6**, on retrouve une proportion relativement importante de cétone (25%) (Tableau IV). On peut admettre que la diminution de quantité de cétone observée par rapport au cas de l'androsténonol **1a** est le reflet d'un effet d'une diminution concomittante de l'effet de transmission conformationnelle.

Ceci constitue toutefois une simple hypothèse dans la mesure où l'on connaît mal la conformation du cycle B dans les B-homo stéroïdes. Il est difficile d'évaluer la valeur des angles dièdres et la "souplesse conformationnelle" de ce cycle.

TABLEAU IV: Tableau résumant la proportion des produits obtenus à la suite du mécanisme de transpositions spinales des alcools **1a**, **3**, **4**, **5**, **6** et **19**.

	% apolaires	% cétone	% hydroxy (polaire
 1a	40	40	3
 3	60	12	10
 4	70	7	6
 5	73	5	5
 6	50	25	5
 19	pas de TS	0	—

Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur VARIAN A 60, le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne. Les dichrographes sont enregistrés sur Spectropol dans le cyclohexane. Les spectres infrarouges sur Perkin-Elmer 457, en pastille de KBr pour les produits cristallisés ou entre disques de CNa pour les produits huileux. Les points de fusion ne sont pas corrigés; ils sont pris sur platine Leitz.

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le chloroforme à 20° pour la raie D du sodium (polarimètre Zeiss).

Les études en CPV ont été faites sur un appareil F et M 402 à détection par ionisation de flamme. Les microanalyses ont été effectuées par la division de microanalyse du CNRS à Montpellier. Les spectres U.V. sont enregistrés sur Unicam. Les spectres de masse ont été pris au Laboratoire de RMN de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier.

Protocole général de la réaction de T.S.

Le produit à transposer est mis en solution dans le méthanol ($3 \cdot 10^{-4}$ moles pour 10 ml). On ajoute à la solution maintenue à 40°C sous agitation magnétique, de l'acide sulfurique RP d=1,83 (10 ml de SO_4H_2 pour $3 \cdot 10^{-4}$ moles de produit). Après ½ h de réaction, les produits organiques sont extraits à l'éther. L'éther est lavé à l'eau, à la soude 10%, à l'eau jusqu'à pH=7. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium. L'éther est chassé sous vide.

Les produits bruts de la réaction sont analysés de la façon suivante

1°) On effectue une séparation qualitative par chromatographie en phase gazeuse sur colonne (120 cm) de polyéthylène glycol adipate (PEGA) à 10% monté sur un support de chromosorb G 100-120 mesh, à 200°C pour les composés à structure tétra et pentacyclique.

On sépare ainsi les produits de la réaction en trois fractions: les produits apolaires, le composé carbonylé et le ou les alcools. On définit le pourcentage de chacun des composants du mélange par intégration des signaux du chromatogramme.

2°) L'isolement des composants du mélange est effectué par chromatographie sur colonne de SiO_2 : les produits apolaires sont élués par le pentane, la cétone par le mélange pentane-benzène 5-5 et les alcools par le benzène avec 1% d'éther, sauf indication contraire.

A. Préparation d'hydroxy 17-β, B homoandrostène-5 6.

On ajoute lentement 6,3 g d'anhydride chromique à 16 cm³ de t. butanol; le t. butylchromate est extrait par 45 cm³ de CCl_4 . Cette solution est lavée 2 fois avec H_2O , séchée sur sulfate de sodium et concentrée jusqu'à un volume de 36 cm³.

— Acétoxy-17b oxo-7 androstène-5 11.

4 g d'acétoxy-17b androstène-5 1b sont dissous dans 25 cm³ de CCl_4 . On y ajoute 40 cm³ de t-butylchromate, 20 cm³ d'acide acétique et 10 cm³ d'anhydride acétique. On porte le tout à 80° à reflux et on suit la réaction sur plaque C.C.M. Au bout de 8 heures, elle est complète. Après extraction à l'éther, on récupère 3,7 g de cristaux jaunes qu'on chromatographie sur SiO_2 .

On élue à pentane d'éther (60/40).

Après recristallisation, on recueille 1,86 g de cristaux blancs. R dt: 45%
 $F = 211^{\circ}$.

$$[\alpha]_{D}^{20} = - 113^{\circ}$$

U.V. = max 240 nm (cyclohexane) $\epsilon = 12.000$

I.R. = $\nu(C=O) = 1660 \text{ cm}^{-1}$

(KBr) $\nu(O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-)$ = 1740 cm^{-1} , 1250 cm^{-1}

$\nu(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}=\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-)$ = 1620 cm^{-1}

RMN = (voir Tableau I)

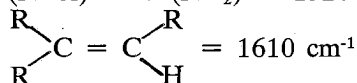
Analyse : $C_{21}H_{30}O_3 = \text{Calc. } \% = \begin{array}{l} \text{C} \quad 76,32 \quad \text{H} \quad 9,15 \quad \text{O} \quad 14,53 \\ \text{Tr. } \% \quad = \quad 76,18 \quad \quad 9,20 \quad 14,59 \end{array}$

— *Acétoxy-17 oxo-6(5a) androstane 8.*

Ce composé est obtenu à partir de l'acétoxy-17b androsta-5-ène selon la méthode de RENALDO, GORDI et PEDRALI.^{13,14}

5 g d'acétoxy-17 β androsta-5-ène sont dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre. La solution est refroidie à -15^o et 70 cm³ d'acide nitrique fumant ($d=1,50$), sont ajoutés en une heure en maintenant une violente agitation. On laisse le milieu réactionnel revenir à +15^o. 140 cm³ d'eau sont alors ajoutés ainsi que 150 cm³ d'éther. On lave au bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité et on sèche sur sulfate de sodium. On tire à sec et l'on obtient 4 g de dérivé 6 nitro 7.

I.R. (NaCl) = $\nu(NO_2) = 1520 \text{ cm}^{-1}$



Les 4 g sont discous dans 80 cm³ d'acide acétique auxquels on ajoute très lentement 8 cm³ d'eau puis 4 g de poudre de zinc. On maintient à l'ébullition pendant 2 heures.

La solution est filtrée et diluée avec 300 cm³ d'eau glacée. Après extraction classique et chromatographie sur Kieselgel, on obtient 1,5 g d'acétoxy-17 oxo-6 (5a) androstane 8.

$F = 126 - 127^{\circ}$

$$[\alpha]_{D}^{20} = - 28^{\circ}$$

I.R. (KBr) = $\nu(C=O) = 1700 \text{ cm}^{-1}$

Analyse $C_{21}H_{32}O_3 = \text{Calc. } \% = \begin{array}{l} \text{C} \quad 75,86 \quad \text{H} \quad 9,70 \quad \text{O} \quad 14,44 \\ \text{Tr. } \% \quad = \quad 75,95 \quad \quad 9,49 \quad 14,30 \end{array}$

— *Acétoxy-17 β oxo-7 (5a) androstane 12.*

900 mg d'acétoxy-17 β oxo-7 androstène-5, sont dissous dans 20 cm³ de méthanol et hydrogénés en présence de Pd/C et 0,3 cm³ de pyridine durant 3-4 h. à 25^o.

Puis la solution est filtrée, le catalyseur lavé avec quelques cm³ de chloroforme et les solvants évaporés. Après extraction à l'éther, on récupère 800 mg de produit que l'on chromatographie sur alumine. Solvant d'élution: Benzène-1 % d'éther.

On récupère 600 mg de produit que l'on recristallise dans l'acétate d'éthyle.
 $F = 167^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{20} = -39^{\circ}$$

I.R. (KBr) = $\nu(C=O) = 1700 \text{ cm}^{-1}$

D.C. max = 292 nm

inflexion = 284,300 nm (dioxanne).

U.V. = max 289 nm (cyclohexane)

Analyse $C_{21}H_{32}O_3$	= Calc. %	= C	75,86	H	9,70	O	14,44
	Tr. %	=	75,59		9,81		14,07

— *Acétoxy-17 β oxo-7 B-homo 5(α) androstane 10.*

1,3 g d'acétoxy-17 β oxo-7 5(α) androstane **12** est dissous dans 7 cm³ d'acétone cyanohydrine et on y ajoute 100 cm³ d'une solution 10% de NaOH/H₂O. On agite à température ambiante durant 3 heures. On suit la réaction sur plaque (C.C.M.).

On verse la solution dans 500 cm³ d'eau contenant 2 cm³ d'acide acétique. Le mélange est vigoureusement agité. On l'abandonne durant la nuit puis le précipité est filtré, lavé à l'eau. On l'extrait à l'éther et on le chromatographie sur SiO₂. Solvant d'élution benzène/éther 3%.

On obtient la cyanohydrine **9a**.

Le spectre I.R. montre bien la disparition de la bande carbonyle et l'apparition de la bande relative à l'alcool.

I.R. (KBr) $\nu(OH) = 3410 \text{ cm}^{-1}$ 1030 cm^{-1}

$\nu(C=N) = 2220 \text{ cm}^{-1}$

1,1 g de cyanohydrine dissous dans 20 cm³ d'acide acétique sont hydrogénés durant 3 h 30 avec 390 mg de PtO₂ préhydrogéné. Le mélange filtré est dilué dans 200 cm³ H₂O; la solution refroidie à -5° est traitée goutte à goutte par 3 g de nitrite de sodium dans 15 cm³ d'eau, sous agitation. Il faut éviter que la température dépasse 0°. Une heure après, l'agitation est arrêtée et la solution est abandonnée au repos à température ambiante durant une nuit. Le précipité est extrait à l'éther et chromatographié sur SiO₂. Solvant d'élution: benzène/Et₂O 5%. On obtient 830 mg du dérivé B-homo **10** en cristaux blancs.

$F = 131^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{20} = -59^{\circ}$$

I.R. (KBr) = $\nu(C=O) = 1697 \text{ cm}^{-1}$

U.V. = max. 287 nm (éthanol)

D.C. = max. 294 nm

inflexion = 288,303 nm (dioxane)

C.P.V. = Pega 2% 212° température de la colonne.

Tr = 221,5 sec.

R.M.N. (voir Tableau I)

Analyse $C_{22}H_{34}O_3$	= Calc. %	= C	76,26	H	9,89	O	13,85
	Tr. %	=	76,13		9,97		13,77

— *Acétoxy-17 β oxo-7 bromco-6a B-homo (5a) androstane 13.*

1,3 g de la cétone **10** sont dissous dans 15 cm³ d'acide acétique. On ajoute 1 goutte d'acide bromyrique et 1 goutte d'éthanol absolu, puis 550 mg de brome dans 5,5 cm³ d'AcOH.

Après avoir agité la solution durant 15 minutes, on laisse reposer dans le réfrigérateur durant 18 heures.

On effectue une extraction à l'éther, suivie d'un lavage au bicarbonate de sodium et enfin à l'eau jusqu'à pH 6-7.

Le résidu huileux est chromatographié sur SiO₂, l'éluant étant le benzène. On obtient 1,1 g de produit cristallisé.

$$[\alpha]_{20}^D = -53^{\circ}$$

Test de Beilstein positif.

$$\text{I.R. (NaCl)} = \nu(\text{C=O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$$

U.V. = max. 275 nm (cyclohexane)

— *Acétoxy-17β oxo-7 B-homo androstène-5 14.*

1,2 g de la bromo-cétone précédente sont dissous dans 55 cm³ de diméthyl formamide, on ajoute 2,3 g de bromure de lithium. On porte le milieu réactionnel dans un four à 120° C. La réaction suivie par C.C.M. est totale au bout de 16 H. On extrait la solution à l'éther. L'huile obtenue est chromatographiée sur SiO₂. L'éluant étant le benzène/éther 1%.

On obtient 150 mg d'acétoxy-17β, oxo-7 B-homo androstène-5 14 et 600 mg d'acétoxy-17β, oxo-7 B-homo androstène-4 15.

Composé 14 : $[\alpha]_{20}^D = -153^{\circ}$

RMN (voir Tableau I)

$$\text{I.R. (KBr)} \nu(\text{C=O}) = 1678 \text{ cm}^{-1}$$

Composé 15 : $[\alpha]_{20}^D = -76^{\circ}$

RMN (voir Tableau I)

U.V. = max 282 nm (cyclohexane)

$$\text{I.R. (KBr)} = \nu(\text{C=O}) = 1705 \text{ cm}^{-1}$$

Analyse : C ₂₂ O ₃ H ₃₂	Calc. %	= C	76,70	H	9,36	O	13,93
	Tr. %	=	76,64		9,37		13,80

— *Hydroxy-17β, B-homo androstène-5 6.*

150 mg du composé 14 dans 10 cm³ de diéthylène glycol et 0,4 cm³ d'hydrazine 98% sont portés à reflux durant ½ heure.

Après refroidissement on ajoute 180 mg de NaOH. On porte à nouveau à reflux pendant 30 mn. On distille ensuite l'eau en portant la température à 195°, puis on maintient 2 heures à reflux à cette même température.

Les produits organiques sont extraits par le chloroforme. La phase chloroformique est lavée par HCl, NaHCO₃ et H₂O jusqu'à pH 7. On obtient 110 mg d'huile qu'on chromatographie sur SiO₂.

Le mélange benzène-éther (99/1) élue 80 mg des cristaux blancs du composé 6.

$$F = 175^{\circ}$$

$$[\alpha]_{20}^D = -80^{\circ}$$

$$\text{I.R. (KBr)} = \nu(\text{OH}) = 3370 \text{ cm}^{-1}$$

$$1048 \text{ cm}^{-1}$$

RMN (voir Tableau I)

Analyse : C ₂₀ H ₃₂ O	Cal. %	= C	83,27	H	11,18	O	5,55
	Tr. %	=	83,23		11,05		5,63

B. Transposition de l'androstenol Ia.

La fraction carbonylée contient uniquement¹² l'énant. oxo-17 diméthyl-5 β 14 β 18-19 bisnor, 13-iso androstane 2 40%.

$$F = 145-146^{\circ}$$

$$[\alpha]_{D}^{20} = +147^{\circ}$$

$$I.R. = \nu(C=O) = 1735 \text{ cm}^{-1}$$

RMN (voir Tableau III)

DC (voir Tableau II)

C. Transposition spinale de l'hydroxy-17 β B-homoandrostene-5 6.

La réaction effectuée dans les mêmes conditions que pour l'alcool éthylénique Ia conduit à un mélange de plusieurs composés séparables par chromatographie en phase gazeuse sur colonne (Cf. protocole général).

On élue successivement:

a) *La fraction apolaire* : elle est constituée par de nombreux produits très difficiles à séparer dont le pourcentage total s'élève à 40%.

b) *La fraction carbonylée* : elle est constituée par l'oxo-17, diméthyl-5 β 14 β 18-19 bisnor, B-homo androstane 17.

Après recristallisation dans de méthanol. les caractères analytiques de 17 sont les suivants:

$$F = 137^{\circ}$$

$$[\alpha]_{D}^{20} = +153^{\circ} (\text{CHCl}_3)$$

$$I.R. (\text{KBr}) \nu(C=O) = 1745 \text{ cm}^{-1}$$

RMN (voir Tableau III)

DC (voir Tableau II)

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$:	Calc. %	= C	83,27	H	11,18	O	5,55
	Tr. %	=	83,32		10,95		5,47

c) *La fraction polaire*: elle est essentiellement constituée par l'hydroxy-17 β , méthyl-5 β 19-nor androstène-8 18 (25% du mélange brut). Il est recristallisé dans le méthanol.

$$F = 142^{\circ}$$

$$[\alpha]_{D}^{20} = +62^{\circ}$$

$$I.R. (\text{KBr}) = \nu(\text{OH}) = 3300 \text{ cm}^{-1} : 1080 \text{ cm}^{-1}$$

RMN: 18 $\text{CH}_3 = 9,15\tau$ 5 β $\text{CH}_3 : 9,07\tau$.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$:	Calc. %	= C	83,27	H	11,18	O	5,55
	Tr. %	=	83,20		11,18		5,49

Abstract

The multiplicity of sites of tension, concerning polycyclic compounds which are given backbone rearrangements, considerably diminish the rate of normal products of the reaction. This result seems to concord with hypothesis that the intracyclic tension is the main factor which controls the development of backbone rearrangement reactions.

Περίληψις

Ὁ ρόλος τῆς τάσεως διὰ τῆς δομῆς «backbone rearrangement» εἰς τὰ στεροϊδῆ εἶδη.

Ἡ πολλαπλότης τῶν θέσεων ὅπου ἐμφανίζεται τάσις, σχετικὰ μὲ πολυκυκλικὰς ἐνώσεις οἱ ὁποῖες ὑφίστανται μεταθέσεις ὑπὸ δραστηκὴν ἀλλαγὴν τῆς δομῆς (backbone rearrangement), ἐλαττώνει σημαντικὰ τὴν δημιουργίαν τῶν κανονικῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο φαίνεται ὅτι εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν ὑπόθεσιν ὅτι ἡ ἐνδοκυκλικὴ τάσις εἶναι ὁ κύριος παράγων ὁ ὁποῖος ἐπηρεάζει τὴν ἐξέλιξιν τῶν ἀντιδράσεων μεταθέσεως ὑπὸ δραστηκὴν ἀλλαγὴν τῆς δομῆς.

Bibliographie

- 1 Bascoul, J. Cocton, B. Crastes de Paulet, A.: *Tetrahedron Letters*, **28**, 2401 (1969).
- 2 Bascoul, J. Nikolaidis, D. et Crastes de Paulet, A.: *Bull. Soc. Chim. France*, **1** 184 (1972).
- 3 Ringold H.J.: - *J.A.C.S.*, **82**, 961 (1960).
- 4 Himizu, J., Yakugaku, et Zasshi: - Abstracts 1962, 56 10222 **81**, 1654 (1961).
- 5 Himizu, Yakugaku et Zasshi: Abstracts, 1963, 59, 8824, **83**, 620 (1963).
- 6 Himizu J., et Shichita, T.: *Chem. and Pharm. Bull.* (Tokyo), **13**, 1145 (1965).
- 7 Kohout, L, Fajkos, J. Sôrm, F: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32**, 1210 (1967).
- 8 Kohout, L. et Sôrm, F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34** (2), 601, (1969).
- 9 Johnson, W.S. Neeman, M. et Birkeland S.P.; *Tetrahedron Letters*, **5**, 1 (1960).
- 10 Johnson, W.S. Neeman, M. Birkeland S.P. and Fedoruk, N.A.: *JACS*, **84**, 989 (1962).
- 11 Muller, E. Fricke, H.: *Ann. Chem.*, **661**, 38, (1963).
- 12 Cocton, B.: *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Montpellier (1969).
- 13 Gardi, R. Pedrali, C.: *Gazz. Chim. Italiana*, **91**, 1420, (1961).
- 14 Djerassi, C.: *Steroid Reactions*, Holden Day, Inc. San Francisco, **289** (1963)
- 15 Chavis, C. *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Montpellier (1976).

PRÄPARATIVE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN TRIFLUROMETHYLTHIO- BZW. TRIFLUROMETHYLSELENO-SUBSTITUIERTEN PHOSPHORVERBINDUNGEN.

THEODOROS VAKRATSAS*

Ruhr-Universität, Anorganische Chemie II, postfach 102148, 4630 Bochum, Bundesrepublik Deutschland.

(Erhalten am 26 August, 1977)

Inhaltsübersicht

Bis (trifluoromethylthio) phenylphosphin (1) bzw. Bis (trifluoromethylseleno) phenylphosphin (2) werden durch Umsetzung von Pentaphenylcyclopentaphospholan (3) mit Bis(trifluoromethyl)disulfan (4) bzw. Bis(trifluoromethyl)diselan (16) in sehr guter Ausbeute und Reinheit erhalten. Ausserdem bildet sich (1) bei der Umsetzung von Dikalium-triphenyl-triphosphin (5) mit Trifluoromethansulfensäurechlorid (6), von (3) mit (6), von phenyldichlorphosphin (1) mit Zink und (4) sowie aus Bis(triméthylsilyl)phenylphosphin (8) und (4). Weiter wurde bei der Reaktion von (1) mit Schwefel das Phenyldithiophosphonsäureanhydrid (9) isoliert. Ferner wurde die chemische Verschiebung des 1-Phenylphospholans (10) gemessen und dessen Selenderivat (11) dargestellt. Ausserdem wurde zum ersten mal das Si^{29} -KMR-Spektrum von (8) aufgenommen. Das Darstellungsverfahren von (3) wurde modifiziert.

Einführung

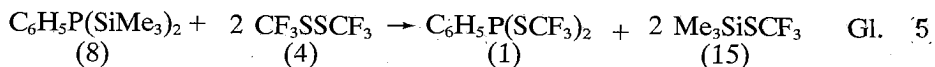
Während die Chemie des Monophosphins und Diphosphins sowie dessen Organylderivate nach dem zweiten Weltkrieg eingehend untersucht worden ist, sind die Kenntnisse über analog zusammengesetzte Verbindungen mit Trifluoromethylthio- bzw. Trifluoromethylseleno-Gruppen als Substituenten am Phosphor vergleichsweise gering.

Gegenstand sämtlicher, bisher erfolgter Untersuchungen an trifluoromethylthio- bzw. trifluoromethylseleno-haltigen Phosphorverbindungen waren Monophosphinderivate. So sind CF_3SPH_2 , $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{PH}$ und $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{P}$ beschrieben,¹ wenn auch dessen Charakterisierung nicht vollständig ist.

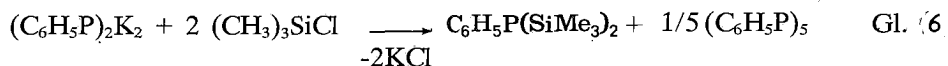
Von der Substanzklasse der gemischtsubstituierten tertiären Organyl(trifluoromethylthio)- bzw. Organyl(trifluoromethylseleno)phosphine sind bisher nach unserem Wissen nur $(\text{CF}_3)_2\text{PSCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{PSeCF}_3$ und $\text{CF}_3\text{P}(\text{SCF}_3)_2$ beschrieben worden. Die ersten zwei Verbindungen entstehen² bei der Reaktion von Bis(trifluoromethyl)jodphosphin mit Bis(trifluoromethylthio)quecksilber bzw. mit Bis(trifluoromethylseleno)quecksilber, während die letzte der obengenannten drei Verbindungen bei der Umsetzung³ von $(\text{CF}_3\text{P})_4$ mit $(\text{CF}_3\text{S})_2$ erhalten ist.

* New address: Department of Chemistry, University of Guelph, Ontario, NiG 2W1, Canada.

Phosphorverbindung mit $J_{PF} = 1100$ Hz und $\delta_F = + 66,3$ ppm um.



Das bei dieser Reaktion verwendete Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphin wurde aus 1,2-Dikalium-1,2-diphenyldiphosphin und Trimethylchlorsilan dargestellt, obwohl der Literatur¹³ nach bei dieser Umsetzung das 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan entstehen sollte:



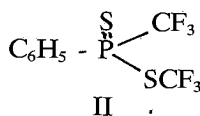
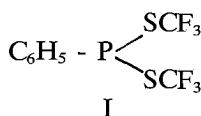
Von dem (8) wurde zum ersten mal ein Si^{29} -KMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt ein Dublett bei $\delta = + 0,51$ ppm mit der Kopplungskonstante von $J_{\text{P}^{29}\text{Si}} = 36,6 \pm 1,2$ Hz.

6. Eigenschaften und Struktur von $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{SCF}_3)_2$ (1)

Die Verbindung (1) stellt eine farblose Flüssigkeit dar.

Das Massenspektrum zeigt die Signalgruppe des Moleküliions (Hauptpeak m/e 310, I_{rel} 98) in der berechneten Isotopenverteilung. Daneben treten Peaks für folgende Fragmentationen bzw. Umwandlungsprodukte auf: $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2\text{CF}_3^+$ (241), $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCF}_3^+$ (209), $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}^+$ (159), $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}^+$ (140), $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}^+$ (127), $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ (108) und CF_3S^+ (101).

Eine Aussage über die Struktur der Verbindung (1) lässt sich aus dem IR-, F^{19} -KMR- und P^{31} -KMR-Spektrum gewinnen. Der Habitus dieser Spektren ist ein eindeutiges Indiz für das Vorliegen der Struktur I.



Im IR-Spektrum treten die Valenzschwingungen $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ bei 3080 cm^{-1} , $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{P}^{14}$ bei 1450 cm^{-1} , C-F zwischen 1080 und 1200 cm^{-1} und CF_3 -Deformationsschwingungen bei 760 cm^{-1} auf.¹⁵

Im Bereich von $750-600 \text{ cm}^{-1}$ liegen nur zwei Banden für die $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ "out of plane"-Schwingungen. Wesentlich für die Struktur-Entscheidung ist das völlige Fehlen von zusätzlichen Banden zwischen $750-600 \text{ cm}^{-1}$ die einer $\text{P}=\text{S}$ -Gruppierung entsprechen könnten.^{16,17}

Im Schwingungsbereich $520-350 \text{ cm}^{-1}$ treten zwei starke Absorptionen bei 510 cm^{-1} und 420 cm^{-1} auf. Diese Absorptionen sind auf Grund von Erfahrungen^{16,17,18,19} mit grosser Wahrscheinlichkeit Molekelschwingungen zuzuordnen, bei denen bevorzugt P-S-Streckenschwingungen beansprucht werden. Damit ist das IR-Spektrum bereits eine wesentliche Stütze für die Struktur I.

Die eindeutige spektroskopische Sicherstellung von Formel I ergibt sich aus dem F^{19} -Kernresonanzspektrum der Verbindung. Dieses Spektrum zeigt ein Dublett, das bei $\delta = + 35,5$ ppm zentriert ist. Die Kopplungskonstante beträgt $J = 18,5$ Hz und kommt durch die Kopplung der Fluorkerne mit dem Phosphorkern zustande.

Im P^{31} -KMR-Spektrum tritt bei $\delta = - 61,3$ ppm ein Multiplett auf. Dieses Multiplett sollte 7 Linien aufweisen. Es sind aber -infolge Kopplung mit den phenylischen Orthoprotonen-nur die drei intensivsten Signale mit der Kopplungskonstante von $J = 18,5$ Hz zu beobachten.

II. Reaktion von $(C_6H_5P)_3$ mit Bis(trifluoromethyl)diselan (16)

Analog zu der Reaktion von (3) mit (4) (vgl. I.1.) wurde die Umsetzung von (3) mit (16) im Bombenrohr bei $90^\circ C$ durchgeführt.

Das benötigte $CF_3SeSeCF_3$ wurde durch die Umsetzung von $Hg(SeCF_3)_2$ mit J_2 leicht erhalten.²⁰ Im F^{19} -KMR-Spektrum des Reaktionsproduktes tritt ein Dublett bei $\delta = + 30,0$ ppm ($J = 14$ Hz) auf. Ein kleines Singulett bei $\delta = + 38,2$ ppm entspricht dem nicht umgesetzten $CF_3SeSeCF_3$.²¹ Dieses Signal verschwand, nachdem das (16) im Vakuum abgezogen wurde (s. Abb. 1).

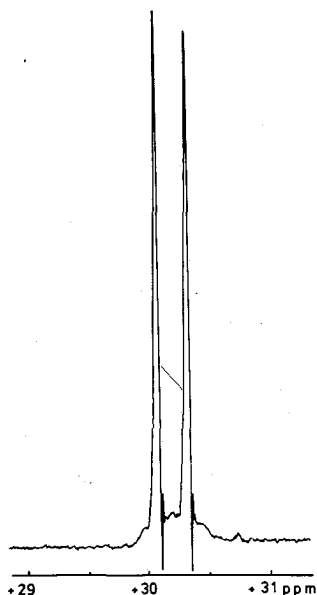


ABB.1 : F^{19} -KMR-Spektrum von $C_6H_5P(SeCF_3)_2$

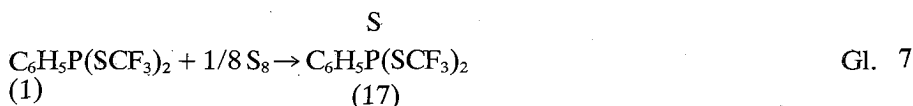
Das Phenyl-bis(trifluoromethylseleno)-phosphin (2) konnte nicht durch Destillation gereinigt werden, weil bei einer höheren Temperatur, wie bei allen selenhaltigen Phosphorverbindungen, eine Zersetzung unter Selenabspaltung stattfindet.¹⁷

Im P^{31} -KMR-Spektrum erscheint ein etwas breites Signal bei $\delta = - 56,8$ ppm.

Im Massenspektrum tritt das M^{\oplus} als Hauptpeak bei 406 m/e auf. Sämtliche Bruchstücke sowie der Molekülpeak deuten auf das erwartete Produkt (2) hin.

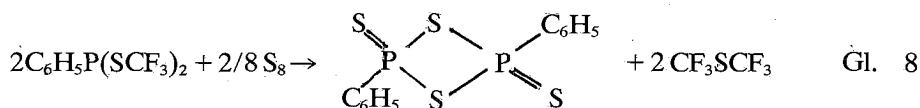
III. Reaktion von $C_6H_5P(SCF_3)_2$ mit Schwefel.

Die Umsetzung von $C_6H_5P(SCF_3)_2$ mit Schwefel sollte naturgemäss nach der folgenden Reaktionsgleichung ablaufen:



Statt des erwarteten Produktes (17) entstand jedoch der Heterocyclus (9), der seit längerer Zeit bekannt ist.^{17,22,23,24,25,26}

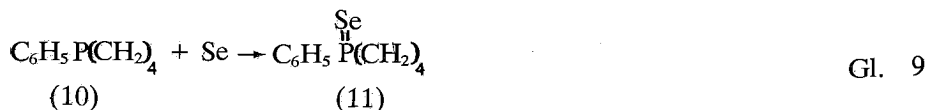
Diese Verbindung liess sich durch den Schmelzpunkt und IR-spektroskopisch einwandfrei charakterisieren. Ein möglicher Reaktionsverlauf konnte durch Gl. (8) wiedergegeben werden:



Das Reaktionsgemisch wurde noch nicht auf Nebenprodukte untersucht.

IV. Reaktion von $C_6H_5P(CH_2)_4$ mit Selen

Bei der Umsetzung von Phospholan (10) mit elementarem schwarzem Selen wurde das entsprechende Selenderivat erhalten, gemäss:



Das Produkt (11) wurde P^{31} -KMR-spektroskopisch und durch die Massenspektroskopie. Im P^{31} -KMR-Spektrum trat ein Singulett bei $\delta = -36,4$ ppm auf. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen zwischen Produkt und Ausgangsverbindung beträgt 45,5 ppm und die Verschiebung findet -im Gegensatz zu den selenhaltigen Organyl- bzw. Diorganylphosphorhalogeniden¹⁷ - nach tieferem Feld statt.

Charakteristisch ist dabei das Auftreten von zwei Se^{77} -Trabanten (s. Abb. 2) mit einer Kopplungskonstante $J_{P-Se} = 807$ Hz. Das steht in Einklang mit den bisher gemessenen P^{31} - Se^{77} -Kopplungskonstanten von Verbindungen des fünfbindigen Phosphors.¹⁷ Eine Ausnahme hier macht das $(CH_3)_2P(S)SeCH_3$, für das eine Kopplungskonstante von 341 Hz berichtet worden ist.²⁷

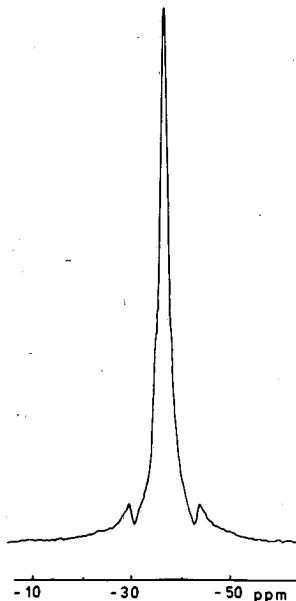


ABB.2 : P^{31} -KMR-Spektrum von $C_6H_5P(Se(CH_2)_4)_3$

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in trockener Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrometer 125, KMR-Spektren^{28,29} mit dem Bruker HX-60/5 Spektrometer und massenspektren³⁰ mit dem Varian-Mat-CH7- bzw. dem Varian-Mat-CH5-Massenspektrometer aufgenommen.

Pentaphenyl-cyclopentaphospholan (3) wurde wie folgt dargestellt:

In einem 1 l Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit aufgesetztem $CaCl_2$ -Trockenrohr, werden 20 g LiH (ca. 2 Mol) in 500 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Bei Luft- und Feuchtigkeitsschluss lässt man unter Rühren 137 ml (1 mol) $C_6H_5PCl_2$ so zutropfen, dass die Lösung schwach siedet. Anschliessend kocht man eine Stunde unter Rückfluss und zieht das Lösungsmittel bis zur Trockene ab. Der Rückstand wird mit 1,5 l Benzol gekocht und abfiltriert. Das Filtrat wird bis zu etwa 50 ml eingengt, das ausgefallene $(C_6H_5P)_5$ abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 93 g (86%); F. 154-6° C. Vor der Verwendung wurde jeweils durch Umlösen aus Schwefelkohlenstoff und Umkristallisieren aus wenig Benzol gereinigt.

Dikalium-triphenyl-triphosphan (5) wurde wie folgt dargestellt:^{17,18,19}

12,5 g (23 mMol) Fünfring (3) in 150 ml Tetrahydrofuran wurden mit 3;0 g (77 mg-Atom) Kalium unter kräftigem Rühren mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, bis sich eine klare, dunkelrote Lösung von (5) (39 mMol) gebildet hatte, die unmittelbar eingesetzt wurde.

Trifluoromethansulfensäurechlorid (6) und Bis (trifluoromethyl) - disulfan (4) wurden durch Umsetzung des Trichloromethansulfensäurechlorids mit Natriumfluorid erhalten^{6,7}.

Bei den ersten Umsetzungen von (3) mit (4) wurden neben dem erwarteten Hauptprodukt $C_6H_5P(SCF_3)_2$ je nach Reaktionsbedingungen noch weitere Verbindungen beobachtet. Unter den Nebenprodukten befand sich die chlorhaltige Verbindung $C_6H_5P(SCF_3)Cl$. Auf Grund dieser Tatsache muss geschlossen werden, dass das eingesetzte Disulfan (4) durch chlorhaltige Verbindungen verunreinigt war. Im F^{19} -kernmagnetischen Resonanzspektrum traten neben dem Hauptsignal des CF_3SSCF_3 bei $\delta = +47,2$ ppm noch zwei Singulets geringer Intensität bei $\delta = +76,4$ ppm und $\delta = +78,1$ ppm auf. Daher wurde versucht das Disulfan (4) zu reinigen. Die Destillation, sowohl mit einer Vigreux- als auch mit einer Spaltrohrkolonne, blieb erfolglos. Auch der Versuch, die Substanz auf gaschromatographischen Wegen zu reinigen, führte nicht zum Ziel.

Schüttelt man das verunreinigte CF_3SSCF_3 einige Stunden mit elementarem Quecksilber, so verschwinden im F^{19} -Kernmagnetischen Resonanzspektrum die beiden Singulets oberhalb 70 ppm.

Phenyl-bis (trimethylsilyl)-phosphin (8) wurde wie folgt dargestellt: 12,90 g (24 mMol) (3) wurden mit 4,68 g (120 mMol) Kalium in 150 ml THF umgesetzt wobei zur Vervollständigung der Reaktion zum schwachen Sieden erhitzt wurde. Ein gelber Niederschlag, fiel bereits während der Umsetzung aus.

Dieses Gemisch wurde in einem Eintopfverfahren mit 12,95 g $(CH_3)_3SiCl$ in 30 ml THF bei $-50^\circ C$ umgesetzt. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand mit 180 ml Benzol aufgenommen. Man filtrierte vom Unlöslichem ab, engte anschliessend etwa bis zu 20 ml ein, wobei ein weisser Niederschlag von Pentaphenylcyclopentaphospholan (3) ausfiel. Nach Abfiltrieren konnte man 5,40 g $(C_6H_5P)_5$ (3) isolieren. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und anschliessend der verbleibende Einengrückstand destilliert. Man erhielt 8,0 g (26% bezogen auf die eingesetzte Phosphormenge) Phenyl-bis (trimethylsilyl) - phosphin als farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit mit einem K_p $67^\circ C/10^{-2}$ Torr.

Bis (trifluoremethyl)diselan (16) wurde nach Emeléus *et al.*^{20, 31} dargestellt.

Reaktion von $(C_6H_5P)_5$ (3) mit CF_3SSCF_3 (4)

4,43 g (8 mMol) (3) und 33,14 g (164 mMol) (4) wurden unter Ölpumpenvakuum im Glasbombenrohr, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, verschlossen und anschliessend 15 Stunden bei $120^\circ C$ erhitzt. Nach Öffnen des Gefässes, Abziehen des überschüssigen CF_3SSCF_3 und Vakuumdestillation wurde reines $C_6H_5P(SCF_3)_2$ erhalten. Ausbeute 10,8 g (85,7%), K_p $60-1^\circ C / 10^{-3}$ Torr.

$C_8H_5PS_2F_6$ (310); ber. P 10,00 (gef. 9,84); S 20,65 (20,56)%. IR (Kapillare, KBr): 3080 schw, 2250 sschw, 1980 sschw, 1900 sschw, 1860 sschw, 1815 sschw, 1660 sschw, 1585 sschw, 1490 m, 1450 st, 1340 m, 1312 schw, 1230 sschw, 1125 sstb, 1030 schw, 1004 st, 920 sschw, 878 sschw, 846 sschw, 760 sst, 744 sst, 690 sst, 575 sst, 510 sst, 480 sschw, 420 m cm^{-1} .

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass im F^{19} -kernmagnetischen Resonanzspektrum unmittelbar nach der Destillation 10 Signalen auftreten. Je zwei benachbarten Linien haben die gleiche Intensität und die gleiche Entfernung voneinander, die 18,5 Hz ist. Die Entfernung zwischen den Dubletts beträgt 169 Hz. Die Intensität der vier äusseren Dubletts war sehr schwach. Bei einer neuen

F¹⁹-KMR-Aufnahme nach einigen Wochen trat nur das mittlere sehr intensive Dublett bei $\delta = +35,5$ ppm auf. Für dieses Phänomen ist noch keine plausible Erklärung gefunden worden.

Reaktion von $(C_6H_5P)_3K_2$ (5) mit CF_3SCl (6)

Zu einer Lösung von 10,6 g (78 mMol) (6) in 30 ml Tetrahydrofuran wurde bei $-50^\circ C$ unter starkem Rühren innerhalb von 2 Stdn eine Lösung von (5) (39 mMol) in 150 ml

THF getropft und das Reaktionsgemisch 10 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde mit 150 ml Schwefelkohlenstoff aufgenommen und nach Abfiltrieren erneut bis zur Trockene eingeeengt. Zurück blieb ein braunes dickflüssiges Produkt (15,1 g). Im F¹⁹-kernmagnetischen Resonanzspektrum dieses Produktes tritt als Hauptsignal ein Dublett dem das Phosphan (1) zugeordnet wird, auf. Durch fraktionierte Destillation sowohl mit einer Vigreux- als auch mit einer Spaltrohrkolonne konnte man das Phenyl-bis(trifluoromethylthio)phosphin (1) nicht isolieren. Statt dessen hat man eine Fraktion erhalten, die aus den Phosphinen (1), (7) und (14) bestand.

Reaktion von $(C_6H_5P)_5$ (3) mit CF_3SCl (6)

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler ($-20^\circ C$) und Gaseinleitungsrohr werden 12,9 g (23,8 mMol) (3) in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter starkem Rühren bei $0^\circ C$ 16,3 g (119,4 mMol) (6) mit Argon als Trägergas 1,5 Stdn. durch die Lösung eingeleitet. Danach wurde noch 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Zurück blieb eine schwachgelbe Flüssigkeit (27,7 g), die, wie die kernmagnetischen resonanzspektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, aus den Phosphinen (1), (7) und (14) besteht. Durch Vakuumdestillation mit einer Spaltrohrkolonne liessen sich die Produkte nicht voneinander trennen.

Reaktion von $C_6H_5P(SiMe_3)_2$ (8) mit CF_3SSCF_3 (4)

1,4 g (5,5 mMol) (8) und 4,5 g (22 mMol) (4) wurden in einem Glasbombenrohr 40 Stdn. bei $120^\circ C$ erhitzt. Es entstand eine dunkelrotbraune Flüssigkeit.

Reaktion von $(C_6H_5P)_5$ (3) mit $CF_3SeSeCF_3$ (16)

1,2 g (2,2 mMol) (3) und 3,2 g (11 mMol) (16) wurden in einem Glasbombenrohr 7 Stdn. bei Raumtemperatur und 15 Stdn. auf $90^\circ C$ erhitzt. Dabei entstand eine braungelbe Lösung. Das nicht reagierte $CF_3SeSeCF_3$ wurde i. Vak. abgezogen.

Reaktion von $C_6H_5P(SCF_3)_2$ (1) mit Schwefel

2,1 g (6 mMol) (1) und 0,2 g (6 mg-Atom) Schwefel wurden 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein weisser Niederschlag aus und nach Zugabe von 10 ml CS_2 wurde er abfiltriert, mit Äther mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das $(C_6H_5PS_2)_2$ (9) löst sich gut in Pyridin. Ausb. 0,5 g (43%); F. $232-4^\circ C$.

1-Phenyl-phospholan (10) wurde nach Grüttner und Krause⁴ dargestellt.

Reaktion von 1-Phenyl-phospholan (10) mit Selen

1,0 g (12 mg-Atom) schwarzes Selen und 2,0 g (12 mg-Atom) (10) wurden in 40 ml Benzol 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei das Selen aufgelöst wurde.

Abstract

Preparative and spectroscopic studies on trifluoromethylthio - and trifluoromethylseleno-derivatives of phosphorus compounds.

Bis(trifluoromethylthio)phenylphosphine (1) and bis(trifluoromethylseleno)phenylphosphine (2) are obtained in very good yield and purity by the reaction of pentaphenylcyclopentaphospholane (3) with bis(trifluoromethyl)disulfane (4) and bis(trifluoromethyl)diselane (16). Moreover (1) is formed by the reaction of dipotassium-triphenyl-triphosphine (5) with trifluoromethylthiochlorid (6), of (3) with (6), of dichlorophenylphosphine (7) with zinc and (4), also from bis(trimethylsilyl)phenylphosphine (8) and (4). Further more $(C_6H_5PS)_2S_2$ (9) is isolated by the reaction of (1) with sulfur, the chemical shift from 1-phenylphospholane (10) is registered and its selenoderivative (11) is synthesized.

Περίληψις

Παρασκευαστικά και φασματοσκοπικά έρευνα επί τριφθορομεθυλοθειο— και τριφθορομεθυλοσεληνο-υποκατεστημένων φωσφορικών ενώσεων.

Δις(τριφθορομεθυλοθειο)-φαινυλοφωσφίνη (1) και δις(τριφθορομεθυλοσεληνο)-φαινυλοφωσφίνη (2) ελήφθησαν δι' αντίδρασης του πενταφαινυλο-κυκλοπενταφωσφολανίου (3) με δις(τριφθορομεθυλο)δισουλφάνιον (4) και δις(τριφθορομεθυλο)δισελάνιον (16) εις πολὺ καλὴν ἀπόδοσιν καὶ καθαρότητα. Ἐκτὸς αὐτοῦ (1) σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ δικαλιο-τριφαινυλοτριφωσφάνιου (5) με τριφθορομεθυλοθειοχλωρίδιον (6), τοῦ πενταμελοῦς φωσφορικοῦ δακτυλίου (3) με (6), τῆς φαινυλοδιχλωροφωσφίνης (7) με ψευδάργυρον καὶ δισουλφάνιον (4) καθὼς ἐπίσης ἀπὸ δις(τριμεθυλοπυριτο)φαινυλοφωσφίνης (8) καὶ (4). Ἐπὶ πλέον ἀπεμονώθη καὶ ἐταυτοποιήθη κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τῆς φωσφίνης (1) με θεῖον ὁ γνωστὸς ἑτεροκυκλικὸς δακτύλιος (9).^{17,22,23,25} Περαιτέρω ἐμετρούθη ἡ χημικὴ μετατόπισις τοῦ 1-φαινυλοφωσφολανίου (10) εις τὸ P^{31} -NMR φάσμα καὶ παρεσκευάσθη τὸ σεληνοῦχον παράγωγον (11) αὐτοῦ (ἴδε εἰκὼν 2). Σὺν τοῖς ἄλλοις ἀφ' ἑνὸς μὲν ελήφθη διὰ πρῶτην φοράν τὸ Si^{29} -NMR φάσμα τῆς φωσφίνης (8) ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐτροποποιήθη ἡ μέθοδος παρασκευῆς τοῦ πενταφαινυλοκυκλοπενταφωσφολανίου (3) με ἀποτέλεσμα νὰ ἀυξηθῇ ἡ ἀπόδοσις καὶ νὰ συντομευθῇ ὁ χρόνος παραλαβῆς τοῦ προϊόντος.

Literaturverzeichnis

1. Emelús H.J. and Nabi S.N.: *J. Chem. Soc. (London)*, 1103 (1960).
2. Emelús H.J., Packer K.J. and Welcman N.: *J. Chem. Soc. (London)*, 2529 (1962).
3. Mishra I.B. and Burg. A.B.: *Inorg. Chem.* 11, 664 (1972).
4. Grüttner G. und Krause E.: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 49, 437 (1916)
5. Horner L., Hoffmann H. und Beck P.: *Chem. Ber.*, 91, 1583 (1958).
6. Tullock C.W. und Coffmann D.D.: *J. Org. Chem.*, 25, 2016 (1960)
7. Tullock C.W.: U.S. Patent 2, 884, 453 (1959).
8. Baudler M., Koch D., Tolls E., Diedrich K.M. und Kloth B.: *Z. anorg. allg. Chem.*, 420, 146, (1976).
9. Issleib K. und Fluck K.: *Angew. Chem.*, 78, 597 (1966).
10. Mark V., Dungan C.H., Crutchfield M.M. and Van Wazer J.R.: "Compilation of P^{31} NMR Data" in Grayson M. and Griffith J.: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, chapter 4, p. 241, Wiley, New York-London-Sydney-Toronto, 1967.

11. Haas A.: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie-Perfluor-halogen-Verbindungen der Hauptgruppenelemente*; Teil I: Verbindungen von Schwefel- 8 Aufl., Bd. 9 (Ergänzungsband), Verlag Chemie, Weinheim 1973.
12. Schmidt U. und Osterroht Ch.: *Angew. Chem.*, 455 (1965).
13. Baudler M., Hallab M., Zarkadas A. und Tolls E.: *Chem. Ber.*, **106**, 3962 (1973).
14. Zarkadas A.: Dissertation Universität Köln, 1972.
15. Nabi S.N. and Sheppard N.: *J. Chem. Soc.*, 3439 (1959).
16. Corbridge D.E.C.: "The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds" in Grayson und Griffith E.J.: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 6, part C, p. 235, Wiley, New York-London-Sydney-Toronto, 1969.
17. Vakratsas Th.: Dissertation Universität Köln, 1974.
18. Baudler M., Vakratsas Th., Koch D., und Kipker K.: *Z. anorg. allg. Chem.*, **408**, 225 (1974); **411**, 192 (1975).
19. Baudler M., Koch D., Vakratsas Th., Tolls E. und Kipker K.: *Z. anorg. allg. Chem.*, **413**, 239 (1975).
20. Dale J.W., Emelús H.J. and Haszeldine R.N.: *J. Chem. Soc.*, 2939 (1958).
21. Marsden C.J.: *J. Fluor. Chem.*, **5**, 401 (1975).
22. Baudler M. und Valpertz. H.W.: *Z. Naturforsch.*, **22b**, 222 (1967).
23. Baudler M., Kipker K. und Valpertz H.-W.: *Naturw.*, **54**, 43 (1967).
24. Vakratsas Th.: Diplomarbeit, Universität Köln, 1971.
25. Haiduc I.: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, part 2, p. 861, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, 1970.
26. Maier L.: "Preparation and properties of primary and secondary phosphine sulfides" in Grayson M. and Griffith E.J.: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, p. 43, Wiley, New York-London-Sydney, (1965).
27. McFarlane W. and Nash J.A.: *Chem. Commun.*, 913 (1969).
28. Die Messungen erfolgten an den reinen Substanzen bzw. Gemischen mit ca. 10% C₆F₆ als innerem Standard. Die Werte der Chemischen Verschiebungen werden in ppm, umgerechnet auf CCl₃F bzw. 85% H₃PO₄ bzw. Si(CH₃)₄ als Bezugssubstanz, angegeben.
29. Herrn Prof. Dr. H. Marsmann von Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum danke ich herzlich für die Aufnahme der KMR-Spektren.
30. Herrn Dr. D. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.
31. Dunn M.J. and Emelús H.J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 752 (1965).
32. *Note added in proof*: Die Emtstehung von(8) unter den angegebenen Reaktions - bedingungen muss noch geklärt Werden. Für diesen zweck sind weitere untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden Konnten, notwendig.

PROTONATION D'AZO-COMPOSÉS ET DISSOCIATION D'ACIDES DANS LE MÉTHANOL EN PRÉSENCE DE SELS, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

DIMITRIOS JANNAKOUDAKIS, PANAGIOTIS G. MAVRIDIS et GEORGES KOKKINIDIS
Laboratoire de Chimie-physique, Faculté des Sciences de l'Université de Thessalonique, Grèce
(Reçu le 18 Octobre, 1977)

Résumé

On a étudié par spectrophotométrie la protonation des azo-composés et spécialement du diméthylamino-4-azobenzène en solution dans le méthanol, en présence d'un acide fort comme le chlorure d'hydrogène et ensuite, en présence d'acides organiques comme les acides trichloroacétique, dichloroacétique, trifluoroacétique et picrique.

Aussi, examine-t-on l'influence de divers sels sur la protonation qui subit le diméthylamino-4-azobenzène par les acides étudiés et on donne les valeurs pK des acides, ainsi que leurs variations en présence de divers sels.

On a constaté qu'il y a une dépendance linéaire entre les variations du pK des acides et de la racine carrée de la force ionique des solutions, jusqu'à des concentrations de sel de 0,2M.

Introduction

Au cours d'une étude polarographique de l'azobenzène et de ses dérivés dans le méthanol, en présence ou non de chlorure d'hydrogène,¹ on a remarqué une protonation forte des azo-composés dans les cas de l'amino-4-azobenzène, du diméthylamino-4-azobenzène, de l'amino-4-carboxy-4-azobenzène et de l'amino-4-sulfo-4-azobenzène.

L'étude spectrophotométrique a démontré que la protonation se fait simultanément sur les groupements azo et amino de l'azo-composé, dans tous les cas où à la position para il y a le groupement -NH₂.

L'étendue de cette protonation dans les conditions polarographiques est la même pour les concentrations de chlorure d'hydrogène et indépendante de la présence ou non du sel utilisé comme électrolyte support. Mais, si la protonation s'effectue avec d'acides organiques (par exemple d'acide trichloroacétique, d'acide trifluoroacétique), lesquels dans le méthanol, ne sont pas totalement dissociés, on y voit une variation de l'étendue de cette protonation par l'augmentation du sel ajouté dans la solution. Ceci s'attribue à l'accroissement de la force de l'acide dans le méthanol avec l'addition du sel.

Dans les solutions aqueuses les variations du pK avec l'augmentation de la force ionique de la solution sont relativement petites, à peu près 0,2-0,3 unités pK pour de force ionique de l'ordre 0,1M^{2,3}. Mais, dans les solutions méthanoliques^{4,5} et éthanoliques⁶ les variations constatées sont supérieures.

Puisque ces variations du pK en milieu méthanolique sont considérablement

grandes, on a pensé à étudier l'influence de divers sels sur la protonation que les azo-composés subissent par d'acides organiques dans le méthanol. Pour cette raison, on a choisi la méthode spectrophotométrique et aussi comme un azo-composé le diméthylamino-4-azobenzène, qui donne pratiquement une seule forme protonée avec les acides étudiés, dans le domaine des concentrations utilisées. Comme acides, on a utilisé les acides dont le pK dans le méthanol est compris entre 3,5 et 6 et les quels provoquent la protonation de l'indicateur avec de petites concentrations. Comme sels, on a utilisé de sels halogénures des alcalins et de sels de l'ammonium quaternaire qui présentent dans le méthanol une solubilité très satisfaisante.

Conditions expérimentales

Les spectres d'absorptions ont été réalisés d'un spectromètre visible-ultraviolet de type Beckmann DB-GT, enregistrés à l'aide d'un enregistreur de type Beckmann 10".

Les solutions ont été préparées et thermostatées à température de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Ainsi, on a maintenu à l'aide d'un thermostat à circulation, la même température à l'intérieur du compartiment à cellules du spectrophotomètre.

Tous les produits employés étaient d'origine Fluka, qualité "puris p.a" ou Merck, qualité "suprapur", "zur analyse" ou Carlo Erba, qualité "RS", "RP".

On a préparé une solution-mère de chaque acide étudié dans le méthanol dont le titre était déterminé avant chaque utilisation.

Tous les sels utilisés étaient anhydres et secs, sauf le sel Lil. Ce sel contenant environ deux molécules d'eau a été soigneusement déshydraté sous une pression réduite et par chauffage progressif.

Méthode d'étude

Comme on a déjà rapporté dans l'introduction pour la détermination de la constante de dissociation des acides organiques dans le méthanol, on a utilisé la méthode spectrophotométrique en mesurant les densités optiques des solutions des acides de différentes concentrations, en présence toujours de la même quantité d'indicateur.

De cette manière, on a déterminé la constante de la protonation de l'indicateur en présence de chlorure d'hydrogène.

Ainsi, il faut noter que dans le méthanol on considère que la dissociation de HCl est complète⁷ pour le domaine des concentrations utilisées et aussi, que la protonation du diméthylamino-4-azobenzène se fait totalement sur le groupement azo. Le même, on considère aussi, que les acides organiques étudiés provoquent la même protonation sur le diméthylamino-4-azobenzène. Signalons d'ailleurs, que seulement à des concentrations d'acides plus élevés, on voit une apparition d'absorption, à longueurs d'onde plus petites, qui est due à la protonation de l'indicateur sur le groupement diméthylamino.

En ce qui concerne la préférence à utiliser comme indicateur le diméthylamino-4-azobenzène et pas un autre azo-composé, nous a conduit le fait, que ce composé donne seulement une forme protonée et il nous permet en plus de faire les calculs plus facilement.

Les spectres d'absorption visible et ultraviolet du diméthylamino-4-azobenzène et de l' amino-4-azobenzène en milieu méthanolique et en présence de diverses concentrations de HCl sont présentés, à titre d'exemple, sur les figures 1 et 2.

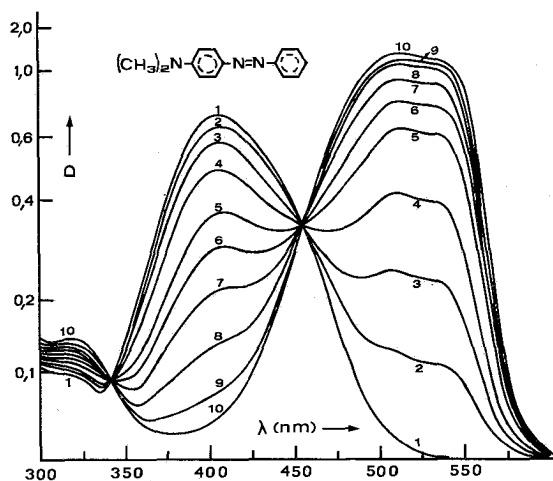


FIG. 1.- Courbes d'absorption visible-ultraviolette du diméthylamino-4-azo-benzène de concentration $2,5 \cdot 10^{-3} M$ dans le méthanol.

(1) Sans acide. (2) à (10) en présence de HCl de concentrations $5 \cdot 10^{-5} M$, $1 \cdot 10^{-4} M$, $2 \cdot 10^{-4} M$, $4 \cdot 10^{-4} M$, $6 \cdot 10^{-4} M$, $1 \cdot 10^{-3} M$, $2 \cdot 10^{-3} M$, $5 \cdot 10^{-3} M$ et $1 \cdot 10^{-2} M$ respectivement.

En comparant les deux spectres entre eux, on peut distinguer que dans le cas du diméthylamino-4-azobenzène par l'augmentation de la concentration de HCl on a un accroissement de l'intensité de l'absorption dans la région spectrale 520-550 nm et à la fois, un décroissement de l'absorption dans la région spectrale 390-420 nm. Au régions situées ci-dessus correspondent les absorptions des formes protonée et non protonée de l'indicateur. Ainsi on y voit que l'intensité d'absorption après une quantité de HCl atteint à une valeur maximale et que la protonation apparaît être devenue entièrement sur le groupement azo. De même, on constate que dans la région spectrale 310-330 nm où le groupement diméthylamino absorbe, l'augmentation de la concentration en acide ne modifie presque pas le spectre dans cette région d'une façon appréciable et que l'absorption reste pratiquement invariable. Ceci signifie qu'il existe seulement la forme azo-protonée dans le domaine de concentrations, en HCl, utilisées.

Au contraire, dans le cas de l'amino-4-azobenzène, on voit que par l'augmentation de la concentration de HCl, nous avons un accroissement simultané de l'intensité d'absorption dans les bandes où absorbent les deux formes protonées, et un décroissement de l'intensité d'absorption dans la bande où absorbe la forme non protonée. Les formes protonées, ammonium et azonium ainsi que la forme non protonée se trouvent toujours en équilibre entre eux. Leurs maximums sont situées à des longueurs d'onde 315 nm, 495 nm et 385 nm respectivement.

D'après tout ce qu'on a vu auparavant, il est donc bien évident que l'utilisation du diméthylamino-4-azobenzène est particulièrement favorable pour notre étude.

Ensuite, on donne d'une manière générale la possibilité de déterminer la constante de la protonation de l'indicateur à partir des valeurs mesurées des densités optiques, des solutions utilisées en présence de différentes concentrations de HCl.

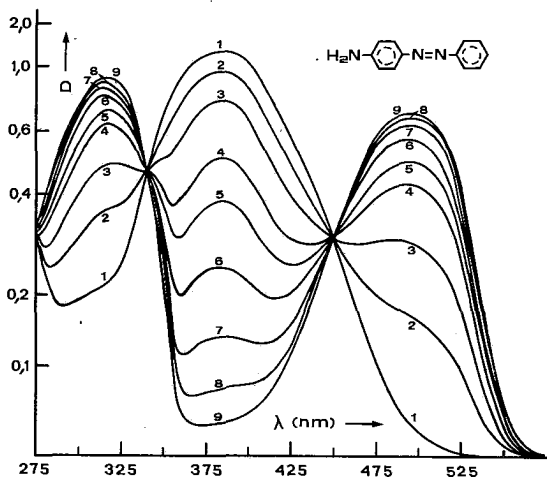


FIG. 2.- Courbes d'absorption visible-ultraviolette de l' amino-4-azobenzène de concentration $5.10^{-5}M$ dans le méthanol.

(1) Sans acide. (2) à (9) en présence de HCl de concentrations $5.10^{-5}M$, $1.10^{-4}M$, $2.10^{-4}M$, $3.10^{-4}M$, $5.10^{-4}M$, $1.10^{-3}M$, $2.10^{-3}M$ et $5.10^{-3}M$ respectivement.

Si on présente Az la forme non protonée de l'indicateur et AzH^+ la forme protonée, alors, dans la solution méthanolique l'équilibre suivant devrait exister:



Par conséquent, pour la constante de la protonation de l'indicateur, la relation suivante doit être valable

$$K_A = \frac{C_{AzH^+}}{C_{Az} \cdot C_{H^+}} \quad (1)$$

où: K_A est la constante de la protonation, C_{AzH^+} et C_{Az} sont les concentrations des formes protonée et non protonée de l'indicateur respectivement, et C_{H^+} est la concentration des ions d'hydrogène libres.

Ainsi, les relations suivantes doivent être valables

$$C_{Az} + C_{AzH^+} = (C_{Az})_0 \quad (2)$$

$$C_{AzH^+} + C_{H^+} = C_{HCl} \quad (3)$$

où: $(C_{Az})_0$, C_{HCl} sont les concentrations initiales stoechiométriques de l'indicateur et de HCl dans la solution respectivement.

A une longueur d'onde donnée, de préférence près d'un maximum et non près d'un point isobestique, si $(D_0)_1$ est la densité optique dans le méthanol de l'indicateur en absence de HCl, $(D_0)_2$ la densité optique dans la solution la plus concentrée de celles en HCl qu'on a utilisées et D_1 , D_2 les densités optiques dans les solutions des formes non protonée et protonée de l'indicateur respectivement en présence d'une quantité de HCl, alors, pour les concentrations des deux formes les relations suivantes doivent être valables

$$C_{Az} = \frac{D_1(C_{Az})_0}{(D_1)_0} \quad (4) \quad \text{et} \quad C_{AzH^+} = \frac{D_2(C_{Az})_0}{(D_2)_0} \quad (5)$$

En combinant les relations (1) et (3) on obtient

$$K_A = \frac{C_{AzH^+}}{C_{Az} (C_{HCl} - C_{AzH^+})} \quad - [6]$$

Si on remplace à la relation précédente (6) les concentrations C_{Az} et C_{AzH^+} par les relations (4) et (5), nous aurons finalement pour la constante de la protonation de l'indicateur la relation suivante

$$K_A = \frac{D_2(D_1)_o}{D_1[C_{HCl}(D_2)_o - D_2(C_{Az})_o]} \quad (7)$$

En déterminant les densités optiques des deux formes de l'indicateur en présence de différentes concentrations de HCl et à l'aide de la relation (7) on peut compter la constante de la protonation de l'indicateur.

Quand la protonation de l'indicateur se fait par un acide faible, alors, sauf de l'équilibre (I), il aura lieu aussi l'équilibre de la dissociation de l'acide



et sa constante de dissociation K se donnera par la relation

$$K = \frac{C_A^- \cdot C_{H^+}}{C_{AH}} \quad (8)$$

De la relation (1) on calcule la concentration d'hydrogène libres qui existent dans la solution après l'avoir résolue par rapport à la concentration des cations d'hydrogène

$$C_{H^+} = \frac{C_{AzH^+}}{C_{Az} \cdot K_A} \quad (9)$$

Les concentrations des anions et des molécules de l'acide non dissociées seront données par les relations

$$C_A^- = C_{H^+} + C_{AzH^+} \quad (10)$$

$$C_{AH} = C_o - C_A^- \quad (11)$$

où: C_o est la concentration initiale stoechiométrique de l'acide faible.

A partir des valeurs des densités optiques des deux formes protonée et non protonée, on calcule à l'aide des relations (4) et (5) les concentrations des deux formes de l'indicateur. Ensuite, à l'aide des relations (9), (10) et (11) les concentrations des cations d'hydrogène, des anions et des molécules de l'acide non dissociées dans la solution et enfin, la constante de la dissociation de l'acide.

En ce qui concerne le calcul de la constante de dissociation dans le cas de l'acide picrique, il faut noter que la concentration de la forme non protonée de l'indicateur se trouve par la différence de la concentration de la forme protonée calculée, et de celle initiale de l'indicateur, car l'absorption de la forme non protonée est située dans la région spectrale où l'acide picrique absorbe. De la même façon, on a calculé la constante de dissociation des acides étudiés dans tous les cas, où le sel dissous était un iode.

Résultats et discussion

Dans le tableau I sont portées les valeurs expérimentales des densités optiques du diméthylamino-4-azobenzène de concentration $2,5 \cdot 10^{-5} M$ en présence de différentes concentrations de HCl, et celles trouvées de la constante de protonation.

TABLEAU I: Valeurs des densités optiques du diméthylamino-4-azobenzène, de concentrations de HCl et de la constante de protonation à $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Concentration de diméthylamino-4-azobenzène: $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

$(D_1)_0 = 0,658$ à longueur d'onde 405 nm.

$(D_2)_0 = 1,097$ à longueur d'onde 535 nm.

CHCl_3 (mole/lit)	D_1	D_2	K_A
$1 \cdot 10^{-4}$	0,529	0,218	$2,60 \cdot 10^3$
$2 \cdot 10^{-4}$	0,444	0,375	$2,65 \cdot 10^3$
$4 \cdot 10^{-4}$	0,337	0,569	$2,62 \cdot 10^3$
$6 \cdot 10^{-4}$	0,263	0,690	$2,69 \cdot 10^3$
$10 \cdot 10^{-4}$	0,189	0,815	$2,63 \cdot 10^3$
$20 \cdot 10^{-4}$	0,110	0,921	$2,54 \cdot 10^3$

Du tableau I il résulte que la valeur moyenne de la constante de protonation du diméthylamino-4-azobenzène est égale à $2,62 \cdot 10^3$.

Dans le tableau II, sont données, à titre d'exemple, les mesures expérimentales et les calculs dans le cas de l'acide trichloroacétique pour concentration initiale d'indicateur $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ à 25°C .

Du tableau II il résulte que la valeur moyenne de la constante de dissociation de l'acide trichloroacétique dans le méthanol est égale à $1,84 \cdot 10^{-5}$ ou son pK est égal à 4,73.

Par la méthode décrite au-dessus, les valeurs trouvées des pK des acides étudiés se considèrent comme les pK thermodynamiques, car les concentrations utilisées des acides sont relativement petites.

Quand la détermination du pK se fait en présence de sel, alors, pour la force ionique de la solution on prend en considération, seulement la concentration du sel.

Ensuite on a trouvé les pK des acides trichloroacétique, dichloroacétique, trifluoroacétique et de l'acide picrique en présence de divers sels à température de 25°C .

Dans le tableau III figurent les valeurs trouvées des pK des acides étudiés dans le méthanol en absence ou en présence de différentes concentrations de chlorure de lithium.

En comparant nos valeurs trouvées-en absence de sel-avec celles données par différents auteurs, nous constatons que dans le cas de l'acide picrique notre valeur est en désaccord avec celle d'Izmailov⁸ (pK=4,8) et presque en accord avec celle de Juillard et Dondon⁵ (pK=3,53). Aussi, les valeurs des acides CCl_3COOH et CHCl_2COOH diffèrent de 0,17 et 0,30 unités de celles données par Izmailov.

Enfin, dans le tableau IV sont données les valeurs pK des acides CCl_3COOH , CHCl_2COOH et CF_3COOH dans le méthanol en présence de divers sels, de concentration 0,1M, ainsi que leurs variations par rapport à celles en absence de sels.

De valeurs données de deux tableaux III et IV on voit, que l'addition de sel les solutions méthanoliques des acides, a comme conséquence une diminution considérable de leur pK. Cette diminution pour quelques uns de sels arrive à une unité de pK. L'augmentation de la force des acides dans le méthanol a comme conséquence la diminution du facteur des coefficients d'activité des ions qui résulte de la dissociation de l'acide.

TABLEAU II: Mesures et calculs de détermination de la constante de dissociation de l'acide trichloroacétique dans le méthanol. Concentration de diméthylamino-4-azobenzène: $2,5 \cdot 10^{-5} M$, $t = 25^{\circ} C$.

C_0 (mole/lit)	D_1	D_2	C_{Az}	C_{AzH^+}	C_H^+	C_A^-	C_{AH}	K
$4 \cdot 10^{-4}$	0,547	0,175	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$0,40 \cdot 10^{-5}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	$0,77 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$8 \cdot 10^{-4}$	0,521	0,252	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$0,57 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
$20 \cdot 10^{-4}$	0,462	0,366	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$0,83 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$18,11 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$
$50 \cdot 10^{-4}$	0,384	0,495	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$46,96 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$
$200 \cdot 10^{-4}$	0,272	0,690	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$5,85 \cdot 10^{-4}$	$6,01 \cdot 10^{-4}$	$193,99 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$

 TABLEAU III: Valeurs pK d'acides dans le méthanol en absence ou en présence de différentes concentrations de LiCl, à $t = 25^{\circ} C$.

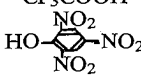
Acides	pK						
	En l'absence de LiCl	En la présence de LiCl					
		0,025M	0,05M	0,1M	0,15M	0,2M	0,3M
CCl_3COOH	4,73	4,36	4,21	4,01	3,88	3,77	3,73
$CHCl_2COOH$	6,00	—	5,50	5,24	—	5,04	—
CF_3COOH	4,68	4,30	4,15	3,95	3,82	3,73	3,69
	3,36	—	2,75	2,44	—	2,30	—

TABLEAU IV: Valeurs pK d'acides dans le méthanol en présence de divers sels de concentration 0,1M, à t= 25°C.

Sels	pK					
	CCl ₃ COOH (4,73)*		CHCl ₂ COOH(6,00)*		CF ₃ COOH (4,68)*	
	pK	ΔpK	pK	ΔpK	pK	ΔpK
LiI	4,10	-0,63	5,40	-0,60	4,02	-0,66
NaI	4,07	-0,66	5,36	-0,64	3,96	-0,72
KI	3,83	-0,90	5,15	-0,85	3,81	-0,87
RbI	3,74	-0,99	5,14	-0,86	3,81	-0,87
LiCl	4,01	-0,72	5,24	-0,76	3,95	-0,73
LiBr	3,99	-0,74	5,24	-0,76	3,98	-0,70
LiClO ₄	3,77	-0,96	5,00	-1,00	3,79	-0,89
(CH ₃) ₄ NBr	4,15	-0,58	—	—	4,12	-0,56
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	4,26	-0,47	—	—	4,23	-0,45

* Valeur pK dans le méthanol en absence de sel

La diminution du facteur des coefficients d'activité est due, d'une part, aux interactions entre les ions de l'acide et ceux du sel et d'autre part, aux interactions entre les ions du sel et les molécules de l'acide.

On sait que le facteur des coefficients d'activité se donne par la formule de Debye-Hückel

$$\log \gamma = \frac{-2A \sqrt{I}}{1 + B\alpha \sqrt{I}} \quad (12)$$

où γ est le facteur des coefficients d'activité, A et B sont des constantes de l'équation de Debye-Hückel et α est la distance minimale d'approche des ions, et I est la force ionique.

Par conséquence, la variation du pK avec l'addition du sel sera définie par la relation

$$\Delta pK = \log \gamma = \frac{-2A \sqrt{I}}{1 + B\alpha \sqrt{I}} \quad (13)$$

Lorsque le terme $B\alpha \sqrt{I}$ est petit, peut être négligé devant 1, alors, on sera la formule simple

$$\Delta pK = -2A \sqrt{I} \quad (14)$$

Dans cette relation on voit que le ΔpK se dépend linéairement par la racine carrée de la force ionique. Ceci est valable pour des concentrations de sels relativement petites.

Sur la figure 3 on présente, à titre d'exemple, la dépendance du ΔpK d'un de ceux acides étudiés, du CCl₃COOH en fonction de la racine carrée de la force ionique de solutions méthanoliques de LiCl à différents concentrations. Également, on donne les variations du pK du même acide en présence de quelques sels étudiés pour concentration de sel 0,1M.

Du diagramme $\Delta pK - \sqrt{I}$ la valeur expérimentale de la pente a été trouvée égale à -2,283 pour le LiCl. Cette valeur est inférieure à celle théorique qui est égale à -3,774, étant donné, que la constante A de la formule de Debye-Hückel pour le méthanol est égale à 1,886; elle est égale à 0,510 dans les solutions aqueuses.

De ce fait, on peut bien expliquer l'existence de telles différences grandes du pK des acides en solution méthanolique par rapport à celles des aqueuses par l'augmentation de leur force ionique.

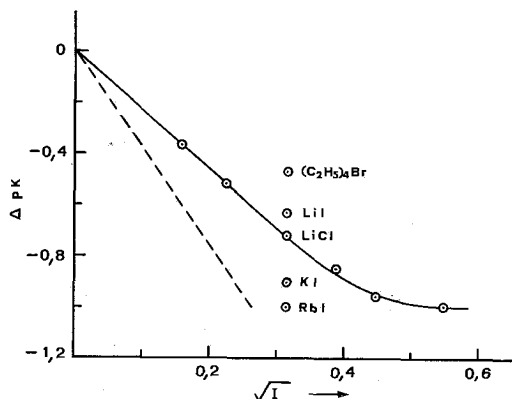


FIG. 3.- Variation du pK du CCl_3COOH en fonction de \sqrt{I} de solutions méthanoliques de LiCl, ainsi que quelques sels de concentration 0,1M. La droite en pointillé correspond à la variation théorique.

Le fait que la pente expérimentale du diagramme $\Delta pK - \sqrt{I}$ pour le LiCl est inférieure à celle théorique s'attribue à l'association entre les ions du sel qui donne lieu aux concentrations étudiées.

C'est-à-dire, à ces concentrations la réelle force ionique est toujours inférieure à celle stoechiométrique. Déjà, à des concentrations de chlorure de lithium supérieures de 0,2M, l'association entre les ions se fait à tel degré, que le pK des acides devient indépendant de la racine carrée de la force ionique stoechiométrique.

En examinant les différences des ΔpK des acides CCl_3COOH , CHCl_2COOH et CF_3COOH qui se provoquent par de divers sels de la même concentration (0,1M), on remarque une influence différente sur la force des acides par de ces sels.

Cette différenciation s'attribue au fait que ces sels dans le méthanol présentent une association en degré différent.

Des sels comme les KI, RbI et LiClO_4 apparaissent trop faible d'association, étant donné que les variations qui provoquent sur le pK des acides étudiés sont beaucoup plus proches à celles attendantes, en considérant comme force ionique réelle, celle la stoechiométrique du sel.

La diminution de la valeur pK par exemple de CCl_3COOH en 0,99 de l'unité provoquée par la quantité ajoutée du RbI en milieu méthanolique est suffisamment proche à celle théorique de 1,2 comme on peut le constater du diagramme de la figure 3.

Des sels qui ont anion commun (p. ex. sels iodures d'alcalins) provoquent une telle croissance de la force des acides lorsqu'on passe de LiI vers le RbI. Ceci montre que le degré d'association des sels iodures croît de RbI vers le LiI. Notons également, que l'ordre d'association que présentent les sels iodures d'alcalins dans le méthanol est le même à celui en milieu aqueux⁹.

En plus, on constate que, entre les variations du pK des acides étudiés et les rayons des cations solvatés des alcalins, existe une relation considérable. La variation du pK dépend de la conductibilité ionique du cation du sel utilisé et elle

sera d'autant plus grande que le rayon du cation solvaté sera plus petit. En réalité, le cation Li étant plus solvaté que les autres cations alcalins, a une conductibilité ionique inférieure à celle des autres. La conductibilité ionique des cations alcalins dans le méthanol décroît dans l'ordre suivant¹⁰, Cs, Rb, K, Na, Li, et donne, à la fois, l'ordre d'association des sels alcalins dont les cations sont accompagnés par le même anion.

Par conséquent, nous admettons que les sels alcalins qui ont anion commun, ont une influence sur le pK des acides étudiés inversement proportionnelle au rayon du cation solvaté.

Dans les cas précédents la présence du sel provoque une augmentation de l'étendue de protonation de l'indicateur dans les solutions méthanoliques. En revanche, si on ajoute de sels fluorures (p. ex. NaF, CsF) on aura comme résultat la diminution de l'étendue de protonation de l'indicateur. Ceci n'est pas dû à la diminution de la force des acides, mais au fait que en milieu méthanolique les sels fluorures subissent une sorte d'alcoolyse, compte tenu, que ces sels sont provenants de l'acide fluorydrique qui est un acide faible (pK=3,16 dans l'eau).

Abstract

Protonation of the azo-compounds and dissociation of the acids in methanol solution, in the presence of salts, by spectrophotometry.

The protonation of azo-compounds and namely of dimethylamino-4-azobenzene in methanol solution and in the presence of a strong acid i.e. hydrogen chloride, as well as in the presence of organic acids such as trichloroacetic acid, dichloroacetic acid, trifluoroacetic acid and picric acid has been investigated.

The effect of the presence of different salts on the protonation reaction which dimethylamino-4-azobenzene undergoes by the above acids has been studied, and the pK values of the acids, as well as their variations in the presence of the above salts, are listed.

It has been concluded that, a linear relationship exists between the pK values of the acids and the square root of the ionic strength of the solutions up to 0,2M salt concentrations.

Key words: Spectrophotometry, azo-compounds, protonation, methanol solution, trichloroacetic acid, dichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, picric acid.

Περίληψη

Πρωτονίωση άζωενώσεων και διάσταση όξεών σε μεθανόλη παρουσία άλάτων, φασματοφωτομετρικώς.

Στήν έργασία αυτή μελετάται φασματοφωτομετρικώς πρώτα ή πρωτονίωση μερικών άζωενώσεων και ειδικότερα του 4-διμεθυλαμινο-αζωβενζόλιου σε μεθανόλη με την παρουσία ένός δότου πρωτονίων, όπως του ύδροχλωρίου, και άκολούθως με την παρουσία όργανικών όξεών, όπως του τριχλωροξικού, του διχλωροξικού, του τριφθοροξικού και του πικρικού όξεός.

Άκόμη, έξετάζεται ή επίδραση διαφορετικών άλάτων στην πρωτονίωση που ύφίσταται τό 4-διμεθυλαμινο-αζωβενζόλιο από τά όξέα και παρέχονται οί τιμές pK τών όξεών και οί μεταβολές τους παρουσία τών άλάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Διαπιστώνεται ότι ύπάρχει γραμμική έξάρτηση μεταξύ τών μεταβολών του pK τών όξεών που μελετήθηκαν και τής ίονικής ισχύος τών διαλυμάτων μέχρι συγκεντρώσεως άλατος 0,2 M.

Τέλος, διαπιστώνεται ότι οι μεταβολές του pK των όξεων που προκαλούνται από άλατα του τύπου 1:1 με κοινό ανιόν, εξαρτώνται από την ιονική αγωγιμότητα του κατιόντος του άλατος που χρησιμοποιήθηκε και είναι τόσο πιο μεγάλες όσο οι ακτίνες των επιδιαλυτωμένων κατιόντων είναι πιο μικρές.

Bibliographie

1. Jannakoudakis, D., Kokkinidis, G. et Mavridis, P.G.: *J. Chim. Phys.* 73, 872 (1976).
2. Harned, H.S. et Owen, B.B.: *The physical chemistry of electrolytic solutions*, p.524., Reinhold publishing corporation (1943).
3. King, E.J.: *The international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics, Acid-Base equilibria*, volume 4, p.274., Pergamon press (1965).
4. Kilpatrick, M. et Mears, M.H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 3047 (1940).
5. Juillard, J. et Dondon, M.-L.: *Bull. Soc. Chim.*, 2535 (1963).
6. Laviron, E. et Lucy, J.-G.: *Bull. Soc. Chim.*, 2202 (1966).
7. Shedlovsky, T. et Kay, R.L.: *J. Chem. Phys.*, 60, 151 (1956).
8. Izmailov, N.A.: *Zhur. fiz. Khim.*, 24, 321 (1950).
9. Gordon, J.E.: *The organic chemistry of electrolyte solutions*, p.33, John Wiley & Sons (1975).
10. Kratochvil, B. et Yeager, H.L.: *Topics in current chemistry 27, Nonaqueous chemistry*, p. 38., Springer-Verlag (1972).

COMPENSATION EFFECTS AS A CRITERION IN ADSORPTION STUDIES

A. TSIATSIOS and A. LYCOURGHOTIS

Physical Chemistry Laboratory, University of Patras, Greece

(Received January 13, 1978)

Summary

The enthalpies and entropies for adsorption of some n-alkanes and cycloalkanes on alumina of various pH have been determined. It was found that the coherence of ΔH_{ads} vs. ΔS_{ads} points is not governed by pH values but by a quantity analogous to the intensity of the local electric fields developed on the surfaces of the aluminae examined. This demonstrates the fundamental character of this surface property in the determination of the extent of adsorption of gases by solids.

Key words: compensation effects, adsorption studies

Introduction

It is known that if a gas compound is adsorbed on a group of similar surfaces, the entropies and enthalpies of adsorption are (usually) linearly related. It has been pointed out by Good *et al.*¹ that such a relationship is a true thermodynamic compensation effect, provided that the coherence of ΔH_{ads} vs. ΔS_{ads} points is governed by at least one fundamental physical property. In the opposite case we have the function of an apparent compensation effect. The result of Good *et al.* is valid for thermodynamic as well as for kinetic compensation effects.

In a previous paper² we have used this result in order to decide whether the true kinetic parameters are more appropriate than the apparent ones in handling mechanisms of reactions taking place on catalytic surfaces.

In this paper we have used the result obtained by Good *et al.* in order to decide whether a given physical property, such as pH or intensity of surface electric fields, is fundamental in the determination of the magnitude of adsorption of gases by solids.

Experimental

Materials.

The following aluminae (a fraction of 100-150 mesh) were used as adsorbents. a) Al_2O_3 , Fluka, Typ 506C, pH in water suspensions 6.0 ± 0.5 , b) Al_2O_3 , Fluka, Typ 5016C, pH in water suspensions 9.5 ± 0.2 , c) Al_2O_3 , Fluka, Typ 507C, pH in water suspensions 7.0 ± 0.5 , d) Al_2O_3 , Fluka, Typ 504C, pH in water suspensions 4.5 ± 0.3 .

n-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, cyclopentane, cyclohexane and cycloheptane were used as adsorbates. All these compounds were of analytical reagent grade (Merck). Nitrogen of purity 99.99% (AGA CHROPEI) was used as a carrier gas.

Apparatus and Procedure.

A Pye Unicam Series 104 gas-chromatograph was used with a flame ionization detector. A stainless steel tube, 45cm long with 0.4cm i.d was used as a gas chromatographic column. This was fitted into the gas chromatograph.

During the conditioning, which was performed *in situ*, the column was heated in a stream of carrier gas (25 ml/min) at 400° C; overnight.

Small amounts of vapors of the substances studied were injected directly onto the column by using disposable 1 ml syringes and the retention times were measured. These measurements were carried out at a temperature range of 100 - 150° C. In all experiments the carrier gas flow rate was kept constant (usually about 40 ml/min).

Results and Discussion

The determination of thermodynamic parameters for adsorption of the compounds studied on aluminae of various pH was based on eqn (1) ; (3).

$$\ln V_N = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} \quad (1)$$

In eqn (1) V_N is the net retention volume, ΔH_{ads} and ΔS_{ads} is the enthalpy and entropy of adsorption, respectively. Eqn (1) can be easily derived provided that the partition coefficient for the adsorption is defined as the concentration of solute on the surface of adsorbent (mol per cm² of adsorbent) to the concentration of solute in the gas phase (mol per cm³ of gas phase).

Eqn (1) suggests that a plot of $\ln V_N$ vs. $1/T$ should give a straight line (Fig. 1).

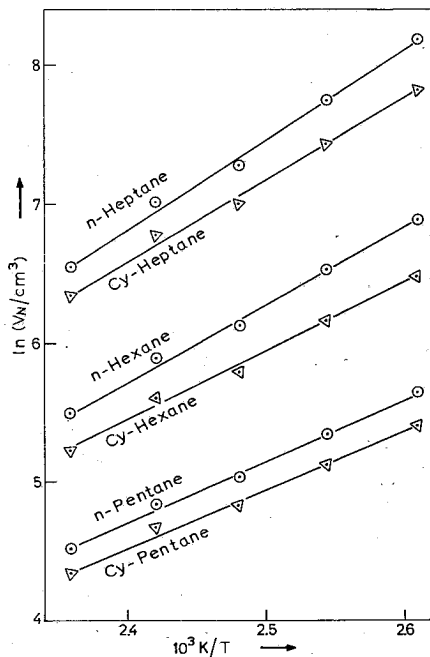


FIG. 1. The logarithm of the net retention volume plotted against the reciprocal of absolute temperature for the compounds examined on alumina of pH = 7. Δ refer to cycloalkanes while \circ refer to *n*-alkanes.

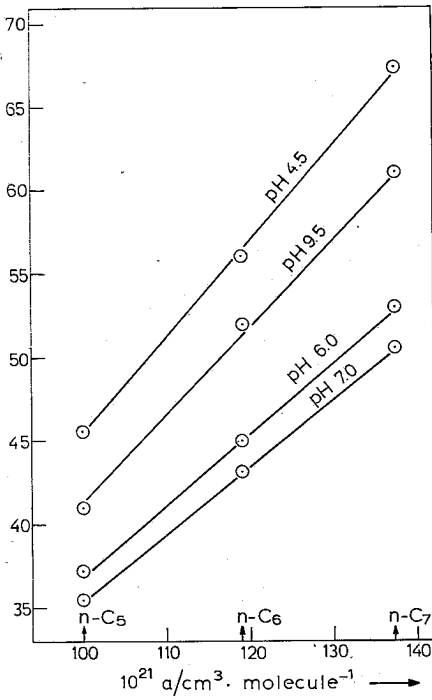


FIG. 2. Enthalpies of adsorption plotted as functions of polarizability, α , of n-pentane, n-hexane and n-heptane on aluminae of various pH.

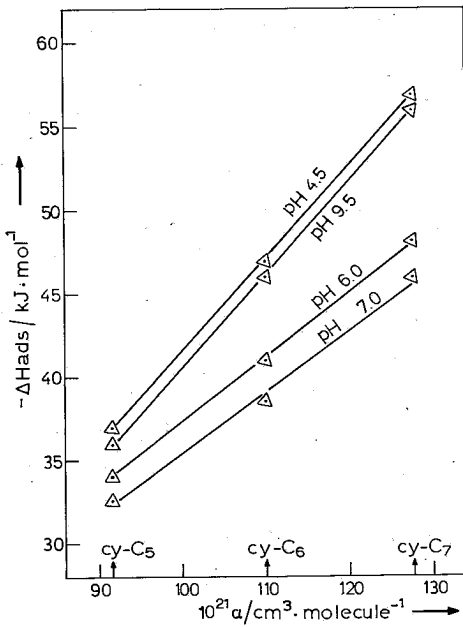


FIG. 3. Enthalpies of adsorption plotted as functions of polarizability, α , of cyclopentane, cyclohexane and cycloheptane on aluminae of various pH.

TABLE* I. *Enthalpies and Entropies for adsorption of some n-alkanes and cycloalkanes on aluminae of various pH and various values of A***

Substance	(1)		(2)		(3)		(4)	
	pH 4.5±0.3		pH 6.0±0.5		pH 7.0±0.5		pH 9.5±0.2	
	-ΔH _{ads}	-ΔS _{ads}	-ΔH _{ads}	-ΔS _{ads}	-ΔH _{ads}	-ΔS _{ads}	-ΔH _{ads}	-ΔS _{ads}
	kJ.mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹
n-pentane	45.6±0.8	109 ± 2	37.2±0.4	87 ± 2	35.5±0.8	82 ± 2	41 ± 2	98 ± 5
n-hexane	56.1±0.4	126 ± 1	45 ± 2	96 ± 5	43.1±0.4	93 ± 1	52 ± 1	115 ± 3
n-heptane	67.4±0.4	145 ± 1	53 ± 2	107 ± 5	50.6±0.8	104 ± 2	61.1± 0.8	127 ± 2
cyclopentane	37 ± 1	102 ± 3	34 ± 1	82 ± 3	32.6±0.8	76 ± 2	36 ± 1	95 ± 3
cyclohexane	47 ± 2	106 ± 5	41 ± 1	89 ± 2	38.5±0.8	84 ± 2	46 ± 4	103 ± 8
cycloheptane	56.9±0.8	121 ± 2	48.1±0.8	99 ± 2	46.0±0.4	93 ± 1	56 ± 3	119 ± 6
10 ⁻²⁰ A	5.7 ± 0.1 (1')		4.06 ± 0.09 (3')		3.9 ± 0.2 (4')		5.5 ± 0.1 (2')	

* Figures following ± are standard errors.

** See text.

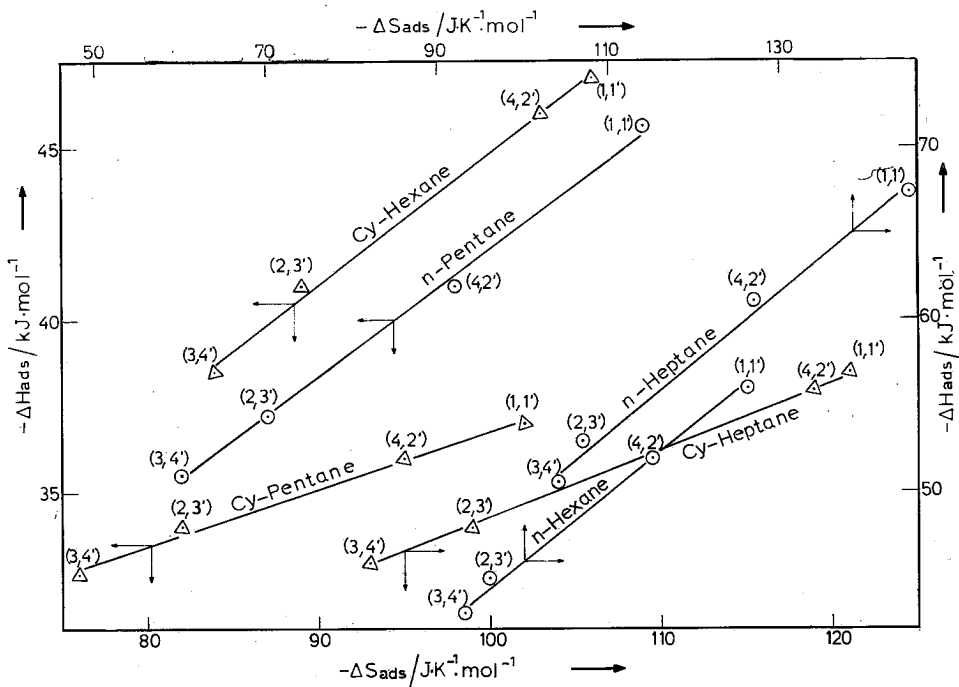


FIG. 4. Graphical representations of the thermodynamic compensation effect observed. Numbers 1, 2, 3 and 4 refer to pH values 4.5, 6.0, 7.0 and 9.5, respectively (see first line of the table). Numbers 1', 2', 3' and 4' refer to A values $5.7 \cdot 10^{20}$, $5.5 \cdot 10^{20}$, $4.06 \cdot 10^{20}$ and $3.9 \cdot 10^{20}$ respectively (see last line of the table).

From the slope and intercept of this line ΔH_{ads} and ΔS_{ads} can be calculated, respectively.

The table compiles the values of ΔH_{ads} and ΔS_{ads} so determined for the adsorption of hydrocarbons examined on aluminae of various pH. The last line of table includes a quantity -denoted by A- which is analogous to the intensity of the local electric fields developed on the surfaces studied, and due to the action of surface electric dipoles (3,4). The determination of A is based on eqn (2) . (4,5):

$$\Delta H_{ads} = A \cdot \alpha + C \tag{2}$$

where α , is the polarizability of the adsorbate and C an empirical constant. The polarizability of the molecules examined can be calculated from the molar refraction (which is equal to the induced molar polarization), using the well known Clausius-Mossotti equation⁽⁶⁾. Plots of eqn(2) for *n*-alkanes and cycloalkanes studied are shown in Figs 2 and 3, respectively.

The comparison of ΔH_{ads} and ΔS_{ads} values of the same solute on different surfaces demonstrates the existence of a thermodynamic compensation effect. Such compensation effects are shown in Fig. 4. Each line in Fig. 4. represents a *true* compensation effect, provided of course that the surface complex of a given adsorbate is not substantially different from surface to surface. The last assumption is accepted to be valid for the surfaces studied. On the other hand, a *true* compensation effect presupposes that a *fundamental* physical property governs the coherence of the ΔH_{ads} vs. ΔS_{ads} points (1).

The last assumption can be used in order to decide whether a surface property is fundamental or not in the determination of the magnitude of adsorption. In other words, a true thermodynamic compensation effect can be used as a tool in the search of fundamental surface properties which determine the magnitudes of adsorption.

In this paper we give an example of the usefulness of true thermodynamic compensation effects. A consideration of the points in each line of Fig. 4 shows that its coherence is governed by the intensity of surface electric fields, which is expressed by the value of A , rather than by the values of pH . From the above mentioned observations we can conclude that the intensity of the surface electric fields is a fundamental surface property in the determination of the magnitude of adsorption, while pH is not.

Acknowledgements

The authors thank Professor N.A. Katsanos for his help.

Περίληψη

Τò φαινόμενο αντίσταθμίσεως ως κριτήριο σέ μελέτες προσροφήσεως.

Στήν έργασία αυτή προσδιορίσθηκαν οί ένθαλπίες και οί έντροπίες προσροφήσεως όρισμένων κανονικῶν άλκανίων και κυκλοαλκανίων έπί όξειδίων του άργιλίου διαφόρου τιμής pH.

Η άλληλουχία τών σημείων ΔH_{ads} vs. ΔS_{ads} βρέθηκε νά καθορίζεται όχι άπό τò pH, άλλα άπό μία ποσότητα άνάλογη πρός τήν ένταση τών τοπικῶν ηλεκτρικῶν πεδίων, που άναπτύσσονται στίς έπιφάνειες του όξειδίου του άργιλίου που έξετάσθηκαν. Αυτό άποδεικνύει τόν θεμελιώδη χαρακτήρα τής άνωτέρω έπιφανειακής ιδιότητας στον καθορισμό του μεγέθους τής προσροφήσεως τών αερίων άπό στερεές έπιφάνειες.

References and Notes

1. Good, W., Ingham, D.B., Stone, J.: *Tetrahedron* 31, 257 (1975).
2. Lycourghiotis, A., Katsanos, N.A.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 5, 29 (1976).
3. Katsanos, N.A., Lycourghiotis, A., Tsiatsios, A.: *J.C.S. Faraday Transaction*, in press.
4. King, J. Jr., Benson, S.W.: *Anal. Chem.* 38, 261 (1966).
5. King, J. Jr., Benson, S.W.: *J. Chem. Phys.* 44, 1007 (1966).
6. Gucker, F.T., Seifert, R.L.: *Physical Chemistry*, W.W, Norton Company pp. 176-182, New York, 1966.

Short Papers

Chimika Chronika, New Series. 7, 155-159 (1978)

NOUVEAUX DERIVÉS DE LA BENZHYDRYLAMINE ET LEUR ACTION PHARMACOLOGIQUE

G. PAPAIOANNOU et P. CRITA

Laboratoire de Pharmacie Chimique de l'Université d'Athènes, Grèce.

(Reçu le 5 Novembre, 1977)

Resumé

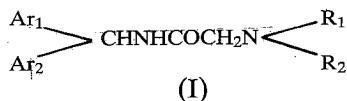
Le présent travail concerne la préparation et l'étude pharmacologique des N-acétylamino benzhydrylamines, de formule générale (I) substituées sur la fonction amine et dont l'un des groupements phényles porte éventuellement un groupement alcoxy. Ces composés ont été soumis à un screening pharmacologique afin de révéler une action antisérotonine en les faisant comparer avec la diphénylhydramine et le diméthylhydrinate et dont les résultats sont exposés.

Terminologie: Dérivés benzhydrylamine.

Introduction

Dans le cadre de l'étude de composés nouveaux susceptibles d'avoir une activité anesthésique locale, il nous a paru intéressant de joindre dans la même molécule des éléments caractéristiques de deux grands groupes de produits, celui des anesthésiques locaux et celui des parasympholytiques type Trasentine, afin d'étudier le comportement pharmacologique de la nouvelle molécule ainsi obtenue. La particularité, donc, des produits de ce travail consiste en ce que la partie aromatique lipophile de la molécule classique des anesthésiques locaux (partie aromatique lipophile-chaîne intermédiaire - partie aminique hydrophile) comporte deux aryles joints au même atome de carbone, ce qui rappelle la molécule des parasympholytiques de synthèse et notamment celle de la Trasentine.

Les produits synthétisés au cours du présent travail correspondent à la formule générale (I):



dans laquelle Ar_1 et Ar_2 représentent des phényles, dont l'un peut être substitué par un groupe alcoxy en position méta ou para et R_1 et R_2 sont des alcoyles inférieurs, ou, avec l'atome d'azote adjacent, constituent le reste d'un noyau hétérocyclique.

Principe de la synthèse.

La méthode employée peut être représentée par le schéma suivant:

$Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$
 $Ar_1 = 4-CH_3OC_6H_4$, $Ar_2 = C_6H_5$
 $Ar_1 = 3-C_2H_5OC_6H_4$, $Ar_2 = C_6H_5$

Série Ia
 » Ib
 » Ic

No	Série	NR_1R_2	Formule brute (*)	P.M.	F°C	Rdt% (**)
T2214	Ia	$N(CH_3)_2$	$C_{17}H_{20}N_2O^{(a,b,c)}$	268,36	218-221 ^(b)	96
T1518	»	$N(C_2H_5)_2$	$C_{19}H_{24}N_2O^{(a,b,d)}$	168,42	168,5 ^(b)	77,5
T1521	»	$\overline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$	$C_{19}H_{22}N_2O_2^{(b,c)}$	310,40	223-224 ^(b)	96
T1524	»	$\overline{N(CH_2)_4CH_2}$	$C_{20}H_{24}N_2O^{(b,c)}$	308,43	83 ^(b)	59
T1527	»	$\overline{N(CH_2)_3CH_2}$	$C_{19}H_{22}N_2O^{(b,c)}$	294,40	201-202 ^(b)	89
T1530	»	NHC_4H_9	$C_{19}H_{24}N_2O^{(a,b)}$	296,42	153 ^(b)	95
T1532	»	$NHCH(CH_3)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O^{(a,b)}$	282,39	256 ^(b)	98
T2094	Ib	$N(CH_3)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O_2^{(a,c,e)}$	298,39	116 ^(e)	79
T1614	»	$N(C_2H_5)_2$	$C_{20}H_{26}N_2O_2^{(a,d,f)}$	326,44	135-136 ^(f)	84
T2086	»	$\overline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$	$C_{20}H_{24}N_2O_3^{(a,c,e)}$	340,43	178 ^(e)	94
T2089	»	$\overline{N(CH_2)_4CH_2}$	$C_{21}H_{26}N_2O_2^{(a,c,e)}$	338,46	154-155 ^(e)	94
T2096	»	$\overline{N(CH_2)_3CH_2}$	$C_{20}H_{24}N_2O_2^{(a,c,e)}$	324,43	149-150 ^(e)	86
T2099	»	NHC_4H_9	$C_{20}H_{26}N_2O_2^{(a,e)}$	326,44	162-164 ^(e)	78
T2093	»	$NHCH(CH_3)_2$	$C_{19}H_{24}N_2O_2^{(a,e)}$	312,42	174-176 ^(e)	82
T3656	Ic	$N(CH_3)_2$	$C_{19}H_{24}N_2O_2^{(b,c)}$	312,42	168-170 ^(b)	76
T3626	»	$N(C_2H_5)_2$	$C_{21}H_{28}N_2O_2^{(a,d)}$	340,47	117-119 ^(a)	95
T2244	»	$\overline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$	$C_{21}H_{26}N_2O_3^{(b,c)}$	354,46	180-182 ^(b)	86
T3654	»	$\overline{N(CH_2)_4CH_2}$	$C_{22}H_{28}N_2O_2^{(b,c)}$	352,48	153-154 ^(b)	84
T2243	»	$\overline{N(CH_2)_3CH_2}$	$C_{21}H_{26}N_2O_2^{(c)}$	338,46	126-127 ^(c)	96
T3629	»	NHC_4H_9	$C_{21}H_{28}N_2O_2^{(a,b)}$	340,47	122 ^(b)	79
T2314	»	$NHCH(CH_3)_2$	$C_{20}H_{26}N_2O_2^{(b)}$	326,44	180-182 ^(b)	95

(*) Analyses (C, H, N, Cl, I)

(**) Rdt en base brute, calculé sur la N-chloracétyle-benzhydramine.

Sels préparés: (a) Picrate, (b) Chlorhydrate, (c) Iodométhylate, (d) Iodoéthylate, (e) Maléate, (f) Fumarate.

Le profil a permis d'observer que la diphénhydramine possède une action biphasique sur le comportement des animaux: de 10 à 100mg/kg PO, on constate une excitation; au dessus de 300 mg/kg PO on a, au contraire, une dépression centrale. Le diménhydrinate, le T1527(b), le T1532(c), le T1614(f) et le T2093(e) sont excitants. Par contre, le T1518(b), le T1518(c) et le T1527(c) sont dépresseurs.

b) Motilité spontanée chez la souris¹¹

Lots de 12 souris femelles, de 20-22g (origine Charles River) disposées dans l'actimètre.

Produits à tester administrés PO, sous un volume de 0,5ml/20g, à la dose de 50 et de 100mg/kg.

Observations effectuées 30 minutes après.

Durée d'observation: 10 minutes, donc de la 30ème à la 40ème minute après l'administration des produits.

On a observé un effet excitant modéré pour le diménhydrinate et le T1527(b). Les autres produits sont sans effet notable.

c) Oedème à l'ovalbumine^{12,13}

Lots de 6 rats Wistar mâles de 150g à jeun depuis 18 heures.

Produits à tester administrés PO, sous un volume de 1ml/100g (100mg/kg) 30 minutes après l'administration des produits, on injecte l'ovalbumine par voie IP, sous un volume de 1ml/100g.

Lectures effectuées 1h, 1h 30', 2h, 3h et 4h après injection d'ovalbumine, en utilisant la cotation suivante par animal: 1 point par élément oedémateux (scrotum, patte postérieure, patte antérieure, museau) total maximum: 6 par rat.

L'ovalbumine déclenche chez le rat un oedème généralisé, avec participation des médiateurs dans les deux premières heures (en particulier histamine, sérotonine et bradykinine) et des prostaglandines à partir de la 3ème heure. Sur ce test, on peut retenir le T1532(c), qui a manifesté une protection égale ou supérieure à 30%. On doit aussi noter que les produits T 1614 (f), T 2093 (e), T 1518 (b) et T 1527 (b) ont montré une action légère d'environ 20%.

d) Test de redressement à l'apomorphine¹⁴

Lots de 10 souris femelles de 20g (origine Charles River).

Produits à tester administrés PO, sous un volume de 0,5 ml/20g, à des doses allant de 30 à 300mg/kg.

L'apomorphine, préparée extemporanément, est injectée par voie SC, 30' après l'administration des produits, à la dose de 10mg/kg.

Les animaux sont observés pendant 30 secondes, 30' après l'apomorphine.

Cotation par animal: 2=souris constamment redressée, 1=redressements épisodiques. Total maximum: 20 par lot de souris.

Test permettant de déceler des substances douées d'activité cataleptisante tels que les neuroleptiques. Aucun des produits n'a manifesté d'effet.

e) Epreuve de l'iléon isolé de cobaye¹⁵

Cobayes tricolores mâles et femelles de 250g environ (origine EVIC CEBA). Prélèvement de la portion terminale de l'iléon, qui est immergée dans la cuve à organes contenant du liquide de Tyrode oxygéné et à 37°C.

Ont été testés les trois produits solubles dans l'eau, T 1518 (b), T 1527 (b), T 2096 (e), vis-à-vis de 2 agents spasmogènes: le chlorure de baryum et le dichlorhydrate d'histamine.

Les produits ont été introduits dans le bain 30 secondes avant l'agent spasmogène.

Chaque observation était séparée par un intervalle de 3 minutes.

Le T 1527 (b), inactif à 10^{-6} , a montré un effet intéressant à la concentration de 10^{-5} (10 μ g/ml), soit:

Papavérine, $1,25 \times 10^{-5}$, pourcentage d'inhibition (BaCl₂): -100%

T 1527 (b) 10^{-5} pourcentage d'inhibition (BaCl₂): -48,5%

T 1527 (b) 10^{-5} pourcentage d'inhibition (histamine): -57,5%

Remerciements

Nous remercions vivement les pharmacologues de l'Institut de Recherches et d'études moléculaires, 17, Av. Descartes, Le Plessis-Robinson, France, pour l'étude pharmacologique des produits de la présente étude.

Abstract

New derivatives of benzhydrylamine and their pharmacological activity.

A series of N-aminoacetyl- Benzhydrylamine derivatives of the general formula (I) were prepared. The products were evaluated for their antiserotonic activity. A comparison of their activity to that of diphenhydramine and dimenhydrinate is discussed.

Περίληψις

Νέα παράγωγα τής βενζυδρολαμίνης και φαρμακολογική μελέτη τούτων.

Είς τήν έργασίαν ταύτην παρασκευάζονται Ν-αμινοακετυλο-βενζυδρολαμίναι υποκαταστημένοι επί τής αμινομάδος φέρουσαι ένδεχομένως άλκοξύλιον ώς υποκαταστάτην επί του ένός των φαινυλλίων, του γενικού τύπου (I). Τα έν λόγω παράγωγα ύπεβλήθησαν είς φαρμακολογικήν μελέτην, δι' ένδεχομένην άντισεροτονικήν δράσιν έν συγκρίσει πρός διπρήνhydramine και diméphenhydrinate.

Άπεδείχθη ότι τινά έξ αυτών προστατεύουν από τήν ισταμίνη, σεροτονίνη και βραδυκινίνη. Ένώ έν τούτων έδειξεν ένδιαφέρουσαν σπασμολυτικήν δράσιν είς συγκέντρωσιν 10ng/ml.

Bibliographie

1. Rennie, E.H.: *J. Chem. Soc.*, 41, 220 (1882).
2. Gardner, P.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4550 (1954).
3. Ullmann, F. et Goldberg, I.: *Ber.*, 35 2814 (1902).
4. Lachman, A.: *Org. Synth. coll.*, Vol. 2, p. 70, Wiley, New York 1947.
5. Hantzsch, A.: *Ber.*, 24, 51 (1891).
6. Scholl, R.: *Ber.*, 60, 1247 (1927).
7. Kalamar, J. et Ryban, B.: *Chem. Zvesti*, 20, (1), 79 (1966).
8. Tsatsas, G. et Guioca-Dedopoulou, B.: *Bull. Soc. Chim.*, 298 (1961).
9. Irvin, I.: *Science*, 136, 123, (1962).
10. Morpurgho, C.: *Arzneim. Forsch.*, 11, 1727, (1971).
11. Boissier, J.R. et Simon, P.: *Arch. Int. Pharmacodyn.* 158, 212 (1965).
12. Selye, H.: *Endocr.*, 21, 160 (1937).
13. Leger, J., Masson, G. et Prados, J.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 64, 366 (1947).
14. Gouret, P.: *J. Pharmacol.*, 4, (3), 341-352 (1973).
15. Magnus, R.: *Arch. Ges. Physiol.*, 102, 1123 (1904).
16. Papaioannou, G. et Crita, P.: *Chimika Chronika, New Series*, 5, 207-215 (1976).

FORMATION DE LYSINOALANINE PAR TRAITEMENT DE LA SOIE AVEC DES PHOSPHATES

K. SERASSI-KYRIAKOU, N. HADJICHRISTIDIS ET C. TOULOUPI

Université d'Athènes Laboratoire de Chimie Industrielle 13A, rue Navarinou, Athènes (144), Grèce.

(Reçu le 23 Avril, 1978)

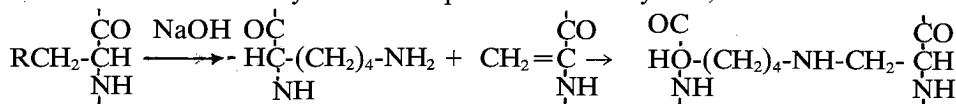
Résumé

Le traitement de la soie (*Bombyx mori*) avec des solutions du tripolyphosphate de sodium, tétrapyrophosphate de potassium et phosphate de sodium conduit à la formation de lysinoalanine (LAL). La manière de la formation de lysinoalanine nous a permis de tirer la conclusion que excepté le pH de la solution l'anion des phosphates joue un rôle très important à cette formation.

En plus, la quantité de lysinoalanine est plus grande que celle qui peut être formée de cystine de soie ce qui vérifie l'hypothèse que pendant le traitement alcalin de la soie la sérine aussi contribue à la formation de lysinoalanine.

Introduction

La formation de lysinoalanine par traitement alcalin de différentes protéines est déjà étudiée et l'avis prédominant est celui de Ziegler¹ suivant lequel la formation de lysinoalanine est due à la réaction du groupe ε-amino de la lysine avec les radicaux de déhydroalanine qui viennent de cystine, suivant le schéma:



Par contre Mellet et Swanepoel² croient que les radicaux de cystéine ne participent pas à la formation de lysinoalanine, mais les radicaux de déhydroalanine nécessaires viennent en totalité d'autres sources comme par exemple de sérine. Ces auteurs ont été amenés à cette conclusion après un traitement alcalin de la fibroïne de la soie en supposant que fibroïne utilisée est pratiquement libre de cystine et cystéine c'est qui n'est pas toujours le cas.³

En ce qui concerne la soie Robson et Zaidi⁴ ont soutenu la théorie que la formation de lysinoalanine pendant le traitement alcalin de la soie est due en grande partie aux radicaux de déhydroalanine de la sérine et partiellement aux radicaux qui viennent de la cystine.

Dans le présent travail, a été étudiée la formation de lysinoalanine de la soie par traitement avec du tripolyphosphate de sodium, tétrapyrophosphate de potassium, phosphate de sodium et en plus avec du carbonate de sodium pour raisons comparatifs.

Partie Experimentale

Soie: Bombyx mori a été degumée pour éliminer la sérine.

Réactifs: Tous les réactifs étaient chimiquement purs (Analytical Grade)

Détermination: On a appliqué la méthode de Miro et Garcia-Dominguez⁵ un peu modifiée. La modification était que la tache de lysinoalanine a été analysée à $\lambda = 520 \mu$ (Evaluation by scanning).

Resultats et Discussion

Carbonate de Sodium

Des resultats des Tableaux I et II on peut tirer les conclusions suivantes:

a) La quantité de lysinoalanine augmente quand la temperature et la concentration de la solution augmente. Cette augmentation de lysinoalanine avec la concentration peut-être montre que la réaction dépend du pH de la solution étant donné que le pH augmente avec la concentration.

b) La quantité de lysinoalanine formée n'est pas la maximum possible comme dans le cas de la laine⁶ mais beaucoup plus petite. Ceci ne peut être expliqué que seulement en supposant que le réactif peut former lysinoalanine seulement par la cystine. La faiblesse du carbonate de sodium de former lysinoalanine par la sérine peut-être est due au fait que cet réactif réagit surtout par une mécanisme de substitution.

Phosphates

La soie a été traité avec de tétraprophosphate de potassium et tripolyphosphate de sodium et phosphate de sodium en fonction du temps de traitement de la temperature et de la concentration du réactif confirment que parmi les trois phosphates seulement le phosphate de sodium résulte une quantité de lysinoalanine importante. On pourra soutenir ici que ce comportement est due au pH qui augmente du tripolyphosphate au phosphate de sodium.

On voit aussi dans le Tableau II qu'il existe une différence essentielle entre phosphate de sodium et les autres réactifs que le pH est la même. Le phosphate de sodium au début du traitement résulte une quantité importante de lysinoalanine bien que le pH diminue pendant le traitement et la concentration est petite.

De tous les précédent est clair que la formation de lysinoalanine dépend pas seulement du pH de la solution mais aussi de la nature d'anion. En faveur de celle-ci est aussi le fait que aux mêmes concentration, même si le pH de phosphate de sodium est plus grand que ce de carbonate de sodium, la quantité de lysinoalanine formée par traitement avec carbonate de sodium est plus petite. (Tableau I). Aussi les solution du même pH, du phosphate de sodium et du carbonate de sodium mais de différentes concentrations montrent un comportement différent. Les solutions du phosphate de sodium résultent une plus grande quantité de lysinoalanine, bien que pendant le traitement le pH est continuellement plus petit que ce du carbonate de sodium.

Influence du réactif et de sa concentration sur la quantité de lysinoalanine de la soie après un traitement à 75°C et 100°C pendant 1h.

Concentration de la solution (m moles/l)	pH de la solution	Quantité de lysinoalanine de la soie μ moles/g		Réactif
10	10,00	2,15	4,25	Na_2CO_3
20	10,25	3,25	6,40	
30	10,45	4,30	8,50	
40	10,65	5,40	9,30	
50	10,85	6,45	10,50	
10	9,10	0	0	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
20	9,25	0	0	
30	9,45	0	2,15	
40	9,50	0	3,25	
50	9,55	0	4,30	
10	9,80	0	0	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
20	10,10	0	2,15	
30	10,70	2,20	4,30	
40	10,85	3,25	6,45	
50	10,95	4,35	8,60	
10	10,45	0,45	0,55	Na_3PO_4
20	11,20	2,15	4,30	
30	11,30	3,15	6	
40	11,45	4,30	8	
50	11,50	6,45	10	

Influence du réactif et du temps de traitement sur la quantité de lysinoalanine de la soie à 80°C et pH 9,4

Reactif et sa concentration	Temps de traitement (h)	pH de la solution après le traitement	Quantité de LAL de la soie (μ moles/g)
Na_2CO_3 1 mmol/l	0,5	9,15	2,15
	1,0	9,10	3
	1,5	9,05	4,2
	2,0	8,90	5
	2,5	8,80	8,5
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 20 mmoles/l	0,5	9,10	0
	1,0	9,00	0
	1,5	8,90	2,10
	2,0	8,85	2,90
	2,5	8,75	4,30
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 3 mmoles/l	0,5	9,20	0
	1,0	9,05	2,15
	1,5	8,95	4,30
	2,0	8,90	8,55
	2,5	8,80	12,9
Na_3PO_4 1,2 mmoles/l	0,5	8,95	2,15
	1,0	8,80	4,25
	1,5	8,75	6,45
	2,0	8,60	8,55
	2,5	8,40	12,9

Περίληψις

Σχηματισμός λυσινοαλανίνης κατά την κατεργασία μετάξης με φωσφορικά άλατα

Κατεργασία μετάξης (*Bombyx mori*) με διαλύματα τριπολυφωσφορικού νατρίου, τετραπυροφωσφορικού καλίου και φωσφορικού νατρίου οδηγεί εις τόν σχηματισμόν λυσινοαλανίνης κατά τρόπον ώστε να έξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἐκτὸς τῆς ἐπιδράσεως τοῦ PH πρωτεύοντα ρόλο παίζει και τὸ ἀνιόν τοῦ ἀντιδραστηρίου.

Πέραν αὐτῶν τὸ ποσὸν τῆς σχηματιζομένης λυσινοαλανίνης εις τὴν μέταξαν εἶναι μεγαλύτερον τοῦ δυναμένου νὰ σχηματισθῆ ἔκ κυστίνης μόνον, κι οὕτως ἐπιβεβαιοῦται ἡ ὑπόθεσις ὅτι κατὰ τὴν ἀλκαλικὴν κατεργασίαν τῆς μετάξης λαμβάνει μέρος εις τὸν σχηματισμόν τῆς λυσινοαλανίνης και ἡ σερίνη.

Abstract

Lysinoalanine Formation in Silk after Treatments with some Phosphate Salts.

Treatment of silk with solutions of sodium tripolyphosphate, potassium tetrapyrophosphate and sodium phosphate results in the formation of lysinoalanine.

The formation of lysinoalanine depend on the pH of the solution and the kind of the anion. It is also evident that the amount of lysinoalanine formed in silk is higher that be expected from the cystine content. This is in favor of the hypothesis that during the alkaline treatment of silk, serine also contributes to the formation of lysinoalanine.

Key words: Silk, phosphate salts, Lysinoalanine, Lysine, Cystine, Cysteine.

Bibliographie

- 1 Ziegler K.: *J. Biol. Chem.*, 239, PC 2713, (1964), *Cirtel*, Paris, 2, 403, (1965)
- 2 Mellet P. et Swanepoel O.A.: *Naturwiss*, 52, 495, (1965)
- 3 Lucas F.: *Nature*, 210, 952, (1966)
- 4 Robson A. et Zaidi Z. H.: *J. Text. Inst.*, 58, T267, (1967)
- 5 Miro P. et Garcia-Dominguez J.J.: *Bull. Inst. Text. France*, 21, 91, (1967)
- 6 Touloupis C. et Vassiliadis A.: *Symposium on the Consequences of Crosslinkings on Proteins*, San Francisco, 187, (1977)