

3,754 mg Subst. gaben 8,437 mg CO₂ und 2,630 mg H₂O
5,488 mg Subst. gaben 3,633 mg AgBr

C₂₉H₄₄OBr₂ Ber. C 61,27 H 7,80 Br 28,12%
Gef. „, 61,33 „, 7,84 „, 28,17%

[\alpha]_D = +63,6° (c = 1,02)

Es liegt das nor-Dibrom-friedelenon vor.

Umsetzung mit methylalkoholischer Kalilauge. 100 mg Bromverbindung werden 3 Stunden mit 10 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird mit viel Wasser verdünnt, der Niederschlag in Äther aufgenommen und die Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ca. 90 mg einer krystallinen Substanz, die aus Chloroform-Methanol glänzende Nadeln vom Smp. 260—261° liefert. Mit Eisen(III)-chlorid gibt sie eine starke blaugrüne Farbreaktion. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate.

3,714; 3,680 mg Subst. gaben 11,163; 11,063 mg CO₂ und 3,489; 3,436 mg H₂O

C₂₉H₄₄O₂ Ber. C 82,01 H 10,44%
Gef. „, 82,02; 82,04 „, 10,51; 10,44%

[\alpha]_D = +179,5° (c = 1,18)

Es liegt ein enol-nor-Friedelendion vor.

enol-Acetat. Mit Acetanhydrid-Pyridin in üblicher Weise acetyliert, erhält man das enol-nor-Friedelendion-acetat. Aus Chloroform-Methanol krystallisieren bei ca. 256° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, die keine Enol-Reaktion mehr zeigen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,682 mg Subst. gaben 10,704 mg CO₂ und 3,275 mg H₂O

C₃₁H₄₆O₃ Ber. C 79,86 H 9,94%
Gef. „, 79,33 „, 9,95%

[\alpha]_D = +208° (c = 0,43)

Die Analysen und die Bestimmung der U.V.-Absorptionsspektren wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

114. Über Steroide und Sexualhormone.

(99. Mitteilung¹⁾)

Synthese des 12-Epi-14-desoxy-digoxigenins

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und J. Pataki.

(13. V. 44.)

Digoxin ist eines der am stärksten wirksamen Digitalisglykoside. Seinem Aglykon, dem Digoxigenin, wurde ursprünglich die Konstitution eines Enol-lactones der 3 α ,11,14-Trioxy-21-oxo-nor-cholansäure zugeschrieben²⁾. Auf Grund von 'neueren Arbeiten ist jedoch diese

¹⁾ 98. Mitt. Helv. **27**, 793 (1944).

²⁾ R. Tschesche und K. Bohle, B. **59**, 793 (1936); H. Sobotka, The Chemistry of the Steroids, London, (1938), S. 381.

Formel in einigen Punkten abzuändern. So werden einerseits heute die Digitalisgenine als α, β -ungesättigte Lactone formuliert¹⁾²⁾. Für Digoxigenin ist die Lage der Doppelbindung durch die UV-Absorption des Diacetats, die in einer früheren Arbeit dieser Reihe²⁾ angegeben wurde, weitgehend gesichert. Anderseits gelang es³⁾, Digoxigenin zu einer Dioxy-ätiocholansäure abzubauen, welche sich als identisch mit der von *Mason* und *Hoehn*⁴⁾ aus Desoxycholsäure durch Abbau und Epimerisierung des Hydroxyls am C 12 erhaltenen $3\alpha, 12\alpha$ -Dioxy-ätiocholansäure erwies. Demnach nehmen die beiden sekundären Hydroxyl-Gruppen des Digoxigenins die gleiche Lage im Sterin-Gerüst ein wie diejenigen der $12\text{-Epi-}3\alpha, 12\alpha$ -Desoxycholsäure⁵⁾, so dass Digoxigenin heute als $\Delta^{20,22}3\alpha, 12\alpha, 14, 21\text{-Tetraoxy-nor-cholensäure-lacton}$ (VI) betrachtet wird.

Synthetische Versuche in der Reihe des Digoxigenins schienen besonders aussichtsreich, da wegen der nahen Beziehungen desselben zur Desoxycholsäure die benötigten Ausgangsstoffe, wie die $3, 12$ -Dioxy-pregnane bzw. die $3, 12$ -Dioxy-ätiocholansäuren relativ leicht herstellbar sind. Wir beschreiben hier die Synthese des $12\text{-Epi-}14\text{-Desoxy-digoxigenins}$ (V) aus $3\alpha, 12\beta$ -Dioxy-pregnanon-(20)⁶⁾ (I). Ausgehend von diesem Dioxy-keton bieten sich für die erwähnte Synthese zwei bereits an anderen Beispielen erprobte Wege dar: Umsetzung des Pregnans (I) mit Bromessigester zur $\Delta^{20,22}3\alpha, 12\beta$ -Dioxy-nor-cholensäure (III) und Oxydation derselben mit Selen-dioxyd⁷⁾, oder Oxydation des Dioxy-ketons (I) zum $3\alpha, 12\beta, 21$ -Trioxy-pregnanon-(20) (IV), bei dessen Kondensation mit Bromessigester die direkte Entstehung des Lactons (V) zu erwarten ist⁸⁾.

Die nach der erstgenannten Methode begonnenen Versuche führten in glatter Reaktion zur $3\alpha, 12\beta, 20$ -Trioxy-nor-cholansäure (II). Bei Versuchen zur Abspaltung des tertiären Hydroxyls am C 20 dieser Verbindung durch Kochen mit Acetanhydrid, die am Methylester der Säure vorgenommen wurden, konnte als krystallisiertes Produkt nur das $3, 12, 20$ -Triacetat des Esters isoliert werden. Die ungesättigte Säure liess sich weder frei noch als Derivat in krystallisierter Form erhalten. Dass die Kondensation mit Bromessigester und mindestens

¹⁾ *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst*, *Helv.* **24**, 716 (1941); *W. D. Paist, E. R. Blout, F. C. Uhle und R. C. Elderfield*, *J. Org. Chem.* **6**, 280 (1941).

²⁾ *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst*, *Helv.* **25**, 79 (1942).

³⁾ *M. Steiger und T. Reichstein*, *Helv.* **21**, 828 (1938).

⁴⁾ *H. L. Mason und W. M. Hoehn*, *Am. Soc.* **60**, 2824 (1938); **61**, 1614 (1939).

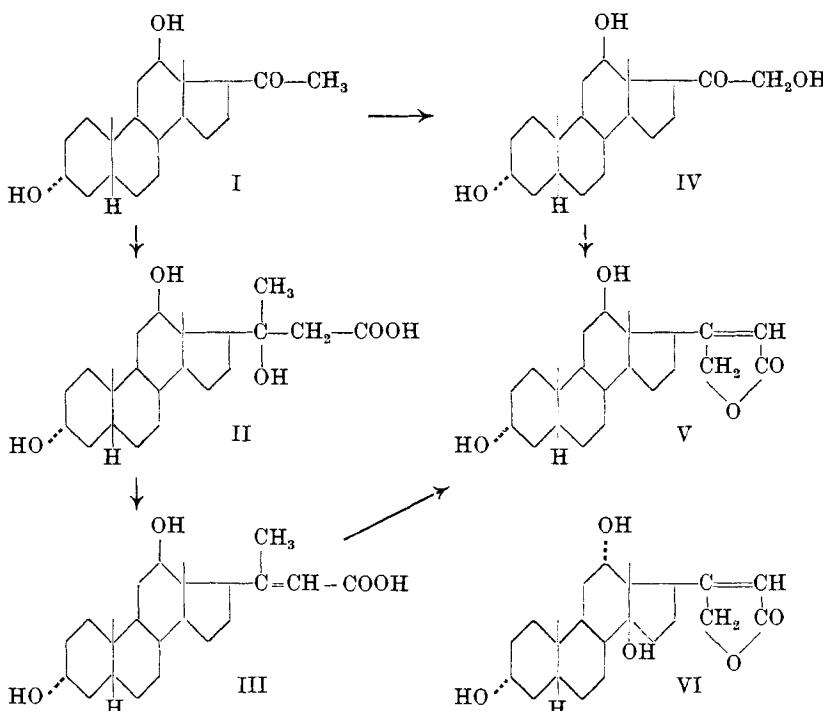
⁵⁾ *B. Koechlin und T. Reichstein*, *Helv.* **25**, 918 (1942).

⁶⁾ *H. L. Mason und W. M. Hoehn*, *Am. Soc.* **60**, 1493 (1938); vgl. auch *T. Reichstein und E. v. Arx*, *Helv.* **23**, 749 (1940), sowie *R. Hegner und T. Reichstein*, *Helv.* **26**, 715 (1943).

⁷⁾ Vgl. dazu *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und J. Pataki*, *Helv.* **25**, 425 (1942).

⁸⁾ Vgl. dazu *L. Ruzicka, T. Reichstein und A. Fürst*, *Helv.* **24**, 76 (1941) und spätere Mitteilungen dieser Reihe.

teilweise auch die Wasserabspaltung in der erwarteten Weise eingetreten waren, wurde durch Hydrierung des ölichen Wasserabspaltungsproduktes gezeigt. Dabei liess sich leicht die Entstehung von Nor-desoxycholsäure nachweisen. Über weitere, in dieser Arbeitsrichtung unternommene Versuche werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.



Vorerst wandten wir uns jedoch dem zweiten der oben skizzierten Wege zur Herstellung des gesuchten ungesättigten Lactons zu. Das $3\alpha, 12\beta, 21$ -Trioxy-pregnanon (IV), bzw. dessen Triacetat, das als Zwischenprodukt für dieses Verfahren benötigt wird, ist von *Fuchs* und *Reichstein*¹⁾ aus der entsprechenden Ätiosäure aufgebaut worden. Es liess sich aus dem Diacetat des Dioxy-pregnanon (I) nach der Methode von *Dimroth* und *Schweizer*²⁾, d. h. durch Oxydation mit Blei(IV)-acetat ebenfalls in guter Ausbeute gewinnen. Die weitere Umsetzung verlief entsprechend unseren Erfahrungen recht glatt. Unter Verzicht auf die Isolierung von Zwischenprodukten wurde direkt das Diacetat des gesuchten Lactons und daraus durch Ver-

¹⁾ *H. G. Fuchs und T. Reichstein*, *Helv.* **26**, 511 (1943).

²⁾ *O. Dimroth und R. Schweizer*, *B.* **56**, 1375 (1923), vgl. auch *T. Reichstein und C. Montigel*, *Helv.* **22**, 1212 (1939), sowie *G. Erhart, H. Ruschig und W. Aumüller*, *B.* **72**, 2035 (1939).

seifung mit Salzsäure in Dioxan das 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (V) erhalten.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

3α -Oxy- 12β -acetoxy-pregnanon-(20)²⁾. Smp. 208°.

$[\alpha]_D^{17} = +158^\circ$ (c = 1,747 in Chloroform)

$3\alpha,12\beta$ -Diacetoxy-pregnanon-(20)³⁾. Durch Acetylierung des 12-Monoacetats erhalten. Smp. 114—115°. Zur Analyse wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,632 mg Subst. gaben 9,565 mg CO_2 und 2,949 mg H_2O

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5$ Ber. C 71,73 H 9,15%

Gef. „, 71,87 „, 9,09%

$[\alpha]_D^{17} = +165,5^\circ$ (c = 1,552 in Chloroform)

$3\alpha,12\beta,20$ -Trioxy-nor-cholansäure (II).

4 g mit Jod aktivierte Zinkflitter wurden mit einer Lösung von 8,2 g Bromessigester und 5 g $3\alpha,12\beta$ -Diacetoxy-pregnanon-(20) in 40 cm³ absolutem Benzol versetzt. Nach Abdestillieren von 5 cm³ Benzol trat eine heftige Reaktion ein. Nach deren Abflauen wurde noch 30 Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgut wurde dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene ätherische Lösung wurde getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene Öl wurde mit 150 cm³ 5proz. methanolischer Kalilauge durch 3ständiges Kochen am Rückfluss verseift. Nach Abdampfen des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und die alkalische Lösung zur Entfernung von Neutralteilen mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, aus dem nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels 0,95 g Dioxy-pregnanon zurückgewonnen wurden.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand (3,46 g) aus Aceton krystallisiert und gab 2,12 g Krystalle vom Smp. 214—216°. Durch Einengen der Mutterlauge wurde noch 0,5 g Säure gleichen Schmelzpunktes erhalten. Durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren erhöhte sich der Smp. auf 221—222°. Zur Analyse wurde 16 Stunden bei 95° im Hochvakuum getrocknet.

3,720 mg Subst. gaben 9,544 mg CO_2 und 3,247 mg H_2O

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_5$ Ber. C 70,01 H 9,71%

Gef. „, 70,01 „, 9,77%

$[\alpha]_D^{16,5} = +46,4^\circ$ (c = 0,538 in Alkohol)

$3\alpha,12\beta,20$ -Trioxy-nor-cholansäure-methylester. 10,5 g der Trioxy-säure (Smp. 214—216°) wurden, in Methylalkohol gelöst, mit überschüssigem ätherischem Diazomethan verestert. Das ölige Reaktionsprodukt krystallisierte langsam aus Essigester-Petroläther. Der einmal krystallisierte Ester konnte dann leicht aus Essigester umkrystallisiert werden. Nach viermaligem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 158—159°. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

3,704 mg Subst. gaben 9,579 mg CO_2 und 3,269 mg H_2O

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$ Ber. C 70,55 H 9,87%

Gef. „, 70,58 „, 9,88%

$[\alpha]_D^{16,5} = +33,7^\circ$ (c = 2,074 in Chloroform)

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

²⁾ T. Reichstein und E. v. Arx, Helv. 23, 750 (1940).

³⁾ H. L. Mason und W. M. Hoehn, Am. Soc. 60, 1495 (1938).

3 α ,12 β ,20-Triacetoxy-nor-cholansäure-methylester. 500 mg Trioxy-ester wurden mit 4 cm³ Essigsäure-anhydrid 22 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des Essigsäure-anhydrids im Vakuum wurde der ölige Rückstand in Petroläther-Benzol 2:1 gelöst und über 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol wurde ein öliges Produkt (430 mg) herausgelöst, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der mit Benzol und Benzol-Äther eluierte Anteil (104 mg) krystallisierte nach Zugabe von Methanol und schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 162,5—163,5°. Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

3,544 mg Subst. gaben 8,755 mg CO₂ und 2,740 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₈ Ber. C 67,39 H 8,67%

Gef. „ 67,42 „ 8,66%

[α]_D^{16,5} = +70,2° (c = 0,976 in Chloroform)

Wurde nur 6 Stunden am Rückfluss gekocht, so erhielt man aus 500 mg Trioxy-ester 285 mg nicht krystallisierendes Öl (teilweise Wasserabspaltungsprodukte) und 210 mg Triacetyl-methyl-ester.

Hydrierung des $\Delta^{20,22}$ -3 α ,12 β -Diacetoxy-nor-cholensäure-methylesters zu Diacetyl-nor-desoxycholsäure-methylester.

100 mg 3 α ,12 β ,20-Triacetoxy-nor-cholansäure-methylester wurden im Hochvakuum bei 170° sublimiert. Das ölige Sublimat konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Verseifung. Die nicht krystallisierenden Anteile, die bei der Acetylierung des Trioxy-esters erhalten worden waren (715 mg), wurden mit 20 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 3 1/2 Stunden am Rückfluss gekocht. Es wurden 507 mg eines sauer reagierenden Öles erhalten. Dieses wurde in Essigester gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Über Nacht krystallisierten 155 mg Trioxy-säure (Smp. 210,5—213,5°) aus. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg der Smp. auf 219,5—221°.

Hydrierung. Die in der Mutterlauge verbleibenden 350 mg konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie wurden mit Diazomethan verestert und in benzolischer Lösung über 7 g Aluminiumoxyd filtriert.

250 mg des so gereinigten Produktes wurden mit 30 mg vorhydriertem Platinoxyd in 6 cm³ Eisessig hydriert. In 4 Stunden wurden 13,6 cm³ (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen (ber. für 1 Mol. H₂ 14,4 cm³). Der nach der Entfernung des Eisessigs zurückbleibende Rückstand wurde mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in der Wärme behandelt. Das Acetylierungsprodukt wurde in Benzol über 7,5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert. Die nicht adsorbierten Anteile gaben beim Versetzen mit Methylalkohol 97 mg eines bei 143—147° schmelzenden Produktes. Dreimaliges Umkrystallisieren desselben erhöhte den Smp. auf 153,5—154,5°. Das Produkt gab mit authentischem Diacetyl-nor-desoxycholsäure-methylester (Smp. 156,5—157,5°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

3 α ,12 β ,21-Triacetoxy-pregnanon-(20) (Triacetat von IV).

7,6 g 3 α ,12 β -Diacetoxy-pregnanon-(20) wurden in 112 cm³ reinem Eisessig gelöst, mit 3,25 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und nach Zusatz von 12,2 g reinem Bleitetraacetat 20 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss auf 68—72° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Dabei schieden sich reichliche Mengen Bleidioxyd aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit verdünnter Soda-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (8,76 g) wurde in wenig Äther gelöst und mit Pentan bis zur Trübung versetzt, worauf sofort reichliche Krystallisation einsetzte, die durch Stehenlassen bei —10° vervollständigt wurde. Die erhaltenen Krystalle (4,04 g) schmolzen bei 142,5—145°. Die Mutterlauge wurde durch eine Säule aus 210 g Aluminiumoxyd (Aktivität IV) filtriert. Aus den Petroläther-Benzol-Eluaten konnten 1,55 g unver-

ändertes Ausgangsmaterial gewonnen werden, während die Benzol-Eluate nach Umkristallisieren noch 750 mg Triacetat vom Smp. 149—151° lieferten.

Eine kleine Probe des Triacetats wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt von 150,5—151°¹⁾ aus Äther umkristallisiert und zur Analyse 8 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,790 mg Subst. gaben 9,445 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O
C₂₇H₄₀O₇ Ber. C 68,04 H 8,46%
 Gef. „ 68,00 „ 8,41%
[α]_D^{14,5} = +156,9° (c = 1,396 in Chloroform)
[α]_D¹³ = +153,2° (c = 1,32 in Aceton)

12-Epi-14-desoxy-digoxigenin-3,12-diacetat ($\lambda^{20,22}$ ·3 α ,12 β -Diacetoxy-21-oxy-nor-cholensäure-lacton).

Zu 4 g mit Jod aktivierten Zinkflittern wurden 8,2 g Bromessigester und 4,6 g 3 α ,12 β ,21-Triacetoxy-pregnanon-(20) in 35 cm³ absolutem Benzol gelöst zugegeben. Schon nach kurzem Erwärmen trat eine heftige Reaktion ein, die etwa 5 Minuten anhielt. Dabei destillierten 4 cm³ Benzol ab. Nach Abflauen der Reaktion wurde mit 6 cm³ Dioxan verdünnt und weitere 15 Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit Eis und verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid und 1 cm³ Pyridin 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Acetanhydrid und Pyridin wurden im Vakuum verjagt und das zurückbleibende Öl zur Entfernung harziger Bestandteile in Äther aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst blieb. Nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wurden die ätherischen Lösungen getrocknet und der Äther abdestilliert. Der braune Rückstand (4,9 g) wurde in Petroläther-Benzol 1:1 aufgenommen und über 200 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) chromatographiert. Die mit Benzol-Äther und Äther herausgelösten Anteile (2,1 g) lieferten aus Äther 1,77 g Krystalle vom Smp. 178 bis 179°. Diese gaben einen stark positiven Legal-Test. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 180—181° stieg.

UV-Absorptionsspektrum: λ max. = 220 m μ , log ε = 4,3.
3,771 mg Subst. gaben 9,780 mg CO₂ und 2,798 mg H₂O
C₂₇H₃₈O₅ Ber. C 70,71 H 8,35%
 Gef. „ 70,78 „ 8,30%
[α]_D¹⁵ = +107,9° (c = 1,205 in Chloroform)

12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (V).

2,5 g des 3,12-Diacetoxy-lactons wurden in 50 cm³ Dioxan gelöst und mit 30 cm³ 2-n. Salzsäure 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nachher dampfte man im Vakuum zur Trockne ein. Die letzten Spuren von Wasser wurden durch Abdampfen mit Benzol entfernt. Den ölichen Rückstand nahm man in Benzol und wenig Essigester auf und filtrierte über 100 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV). Das mit Essigester und Essigester-Methanol 1:1 eluierte ölige Produkt krystallisierte aus Methylalkohol in Nadeln von Smp. 249—251°. Weiteres Umkristallisieren erhöhte den Schmelzpunkt auf 253—255°. Das Produkt gab einen positiven Legal-Test. Zur Analyse wurde noch zweimal umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr veränderte. Eine Probe wurde 16 Stunden bei 135° im Hochvakuum getrocknet, eine andere vor dem Verbrennen geschmolzen.

¹⁾ Nach H. G. Fuchs und T. Reichstein [Helv. 26, 518 (1943)] schmilzt das 3 α ,12 β -21-Triacetoxy-pregnanon-(20) bei 114—115°. Es könnte sich vielleicht um Dimorphie handeln, da sehr viele Stoffe dieser Reihe doppelte Schmelzpunkte zeigen.

3,700; 3,646 mg Subst. gaben 9,954; 9,838 mg CO₂ und 3,072; 2,984 mg H₂O
C₂₃H₃₄O₄ Ber. C 73,76 H 9,15%
 Gef. „ 73,42; 73,64 „ 9,29; 9,16%
[α]_D¹⁵ = +51,5° (c = 1,365 in Chloroform)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

115. Influence de la température sur la chaleur de formation des mélanges. Système tétrachlorure de carbone-benzène

par Ch. G. Boissonnas et Max Cruchaud.

(13 V 44)

1. Introduction.

Bien que le système tétrachlorure de carbone-benzène ait fait l'objet de nombreuses mesures, on ne possède que des renseignements incomplets sur la manière dont sa chaleur de formation varie avec la température, ou, ce qui revient au même, sur sa capacité calorifique. D'une manière générale, les mélanges de non-électrolytes sur lesquels on a, de ce point de vue, des données précises, sont très peu nombreux. Cette lacune a pour conséquence que certaines solutions sont considérées à tort comme «approximativement régulières» alors qu'il ne s'agit parfois que d'une coïncidence limitée à un intervalle de température très restreint, et sans signification théorique immédiate. Pour les besoins de l'exposé, nous discuterons d'abord succinctement la définition des solutions idéales et régulières.

On peut définir l'énergie libre de formation d'une mole de solution binaire à partir des composants purs, par l'expression

$$(1) \quad \Delta F = N_1 RT \ln a_1 + N_2 RT \ln a_2$$

où N₁ et N₂ sont les fractions moléculaires, a₁ et a₂ les activités des deux composants. Le coefficient de température de l'énergie libre de formation est donné par l'une ou l'autre des expressions¹⁾

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_P = - \Delta S, \quad \left(\frac{\partial (\Delta F/T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial (\Delta F/T)}{\partial (1/T)} \right)_P = \Delta H,$$

où ΔH est la chaleur de formation d'une mole de solution. Introduisant l'équation de définition

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S,$$

l'entropie de formation ΔS peut s'écrire

$$(3) \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - (N_1 R \ln a_1 + N_2 R \ln a_2)$$

¹⁾ Voir Lewis et Randall «Thermodynamics», p. 173.