

ZUSAMMENFASSUNG

Die früher³⁾ beschriebenen Reaktionsbedingungen zur Überführung von Cardenolid-Aglykonen zu den entsprechenden 17 α -Geninen erlaubten es, aus Corotoxigenin (I) 17 α -Corotoxigenin (II) und aus Coroglaucigenin (III) 17 α -Coroglaucigenin (IV) herzustellen. Gitoxigenin (V) wurde durch Erhitzen mit Na-Acetat und Na-Tosylat in Dimethylformamid in 16-Anhydro-gitoxigenin (IX) übergeführt. 17 α -Gitoxigenin (VII) wurde erhalten, wenn V in Dimethylformamid mit Na-Tosylat ohne Zusatz von Na-Acetat erhitzt wurde.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

23. Etude physico-chimique de quelques dérivés organiques d'un silicagel

par J. J. Fripiat, J. Uytterhoeven, U. Schobinger et H. Deuel

(17 XI 59)

Diverses synthèses ayant pour but de fixer des radicaux organiques à la surface des silicagels ont été décrites¹⁾. Ainsi, en chauffant le silicagel avec un alcool sous pression, on estérifie les groupes SiOH²⁾. On peut aussi se servir de la réactivité des organochlorosilanes pour synthétiser des dérivés organiques du silicagel³⁾. Des atomes de chlore ont été substitués aux groupes hydroxyle superficiels par l'action du chlorure de thionyle⁴⁾, et le chlorure du silicagel ainsi formé a été mis en réaction avec des réactifs organo-métalliques (réactifs de GRIGNARD, lithium-butyle, lithium-phényle) ou bien avec le benzène suivant le procédé de FRIEDEL-CRAFTS⁴⁾.

La présente étude décrit les résultats obtenus par l'application de techniques physico-chimiques à l'examen de divers types de dérivés organiques d'un silicagel (HI-SIL-X-303, COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA). Les procédés de synthèse ont été décrits antérieurement⁴⁾. Des dérivés de quatre types ont été étudiés:

- 1) le dérivé *butoxylique*, obtenu en chauffant sous pression le silicagel avec l'alcool butylique;
- 2) le dérivé *butylique*, synthétisé par l'action du chlorure de thionyle suivi de la réaction avec le lithium-butyle;
- 3) le dérivé *phénylique*, obtenu comme le dérivé butylique en employant le lithium-phényle;
- 4) le dérivé *triméthylsiloxyle*, contenant le groupe $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, formé par traitement du silicagel avec des vapeurs d'hexaméthylidisilazane $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$.

Surface spécifique. La surface spécifique de la matière première et de ses dérivés organiques a été déterminée par la méthode B.E.T., c'est-à-dire par adsorption d'azote à -183° (tab. I, col. II). Les dérivés ont une surface spécifique plus petite

¹⁾ H. DEUEL, Makromolekulare Chem. **34**, 206 (1959).

²⁾ R. K. ILER, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Ithaca 1955, p. 170; U.S. Pat. 2 657 149 (1953).

³⁾ W. STÖBER, Kolloid-Z. **149**, 39 (1956); H. W. KOHLSCHÜTTER, P. BEST & G. WIRZING, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956).

⁴⁾ J. WARTMANN, Diss. ETH., Zürich 1958; H. DEUEL, J. WARTMANN, K. HUTSCHNEKER, U. SCHOBINGER & C. GÜDEL, Helv. **42**, 1160 (1959); J. WARTMANN & H. DEUEL, Helv. **42**, 1166 (1959).

que la matière première. Cette surface atteint 84 à 88% de la valeur initiale pour les dérivés butoxylique, butylique et triméthylsiloxyle, et 64% pour le dérivé phénylique.

«*Packing*» des groupes organiques. A l'aide de la surface spécifique, on peut calculer le «*packing*» des groupes organiques (tab. I, col. III à VI). Les analyses de carbone sont converties en nombre de groupes organiques fixés. La surface d'un

Tableau I. *Propriétés des dérivés organiques du silicagel*

I	II	III	IV	V	VI	VII
Produit	Surface B.E.T. m ² /g	Carbone %	Groupes organiques μéq/g	«Packing» apparent Å ²	«Packing» normal Å ²	Température de combustion du groupe organique
Silicagel initial: Si-OH	135	0,0	0,0	—	—	—
Dérivé butoxylique: Si-O(CH ₂) ₃ CH ₃	118,8	4,0	833	23,5	28,8	400°
Dérivé butylique: Si-(CH ₂) ₃ CH ₃	116,5	2,85	583	33	32,6	590°
Dérivé phénylique: Si-C ₆ H ₅	85,9	2,3	320	44,5	30,55	590°
Dérivé triméthylsiloxyle: Si-O-Si(CH ₃) ₃	112,9	2,2	611	30,5	35,7	660°

dérivé, divisée par ce nombre, donne le «*packing*» apparent. Celui-ci est comparé avec le «*packing*» normal σ des molécules réagissantes qui est obtenu à partir de l'équation⁵⁾:

$$\sigma = 2\sqrt{3} \left[\frac{M}{N \cdot \delta \cdot 4 \cdot \sqrt{2}} \right]^{2/3},$$

où M est le poids moléculaire, N le nombre d'AVOGADRO et δ la densité des réactifs à l'état liquide. Les valeurs pour les «*packings*» apparents et normaux sont assez semblables; les «*packings*» apparents atteignent 82 à 101% des «*packings*» normaux, et 146% dans le cas du dérivé phénylique. On peut en conclure que la surface des dérivés est entièrement recouverte par les groupes organiques, à l'exception de celle du dérivé phénylique.

Porosité du silicagel. Une réaction complète de la matière première est facilitée par sa très grande porosité. Celle-ci a été calculée selon la méthode de PIERCE⁶⁾. La courbe de la fig. 1 donne la contribution de la surface développée par les pores de rayon moyen, à la surface totale. La courbe montre que le rayon minimum est de 12 Å environ et que les pores de rayon supérieur à 30 Å contribuent pour environ 60% à la surface totale. Néanmoins, il faut mentionner que le degré de substitution des dérivés organiques du silicagel atteint au maximum un tiers de la valeur de l'hydrogène actif déterminé avec LiAlH₄⁴⁾.

⁵⁾ S. BRUNAUER, *The Adsorption of Gases and Vapors*, London 1945, p. 287.

⁶⁾ C. PIERCE, *J. phys. Chem.* 57, 149 (1953).

Mouillabilité. On a apprécié qualitativement la mouillabilité des dérivés en en secouant quelques cg dans une éprouvette contenant quelques ml d'eau. Les dérivés butylique, butoxylique et triméthylsiloxylique sont nettement hydrophobes, tandis

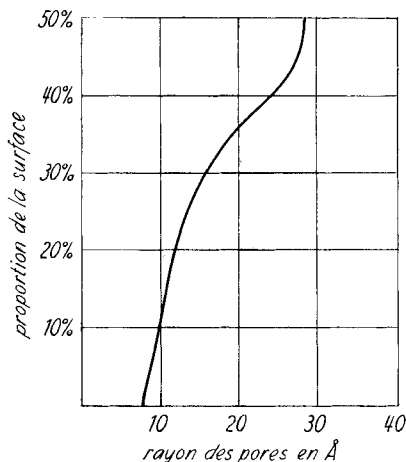


Fig. 1. Rapport de la surface au rayon des pores dans le silicagel initial

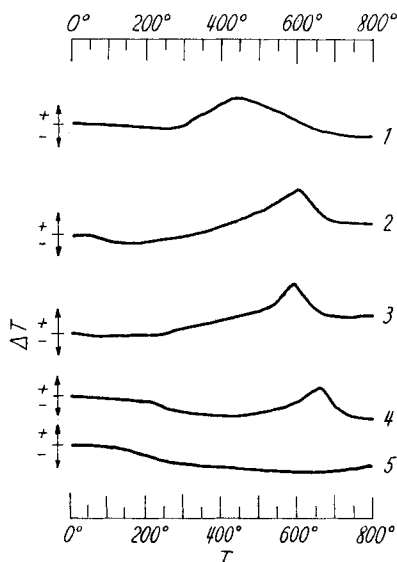


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle

1. Dérivé butoxylique. – 2. Dérivé butylique. – 3. Dérivé phénylique. – 4. Dérivé triméthylsiloxylique. – 5. Silicagel initial. ΔT = Différence de température entre le fourneau et l'échantillon. T = Température du fourneau

que le dérivé phénylique ne l'est pas. Ceci soutient la conclusion que la surface des trois premiers dérivés est complètement couverte par des groupes organiques.

Analyse thermique différentielle. Ces analyses ont été réalisées de façon classique. Les courbes (fig. 2) ne révèlent aucune particularité autre que le phénomène exo-

thermique correspondant à la combustion du groupe organique: les températures des maximums figurent à la col. VII du tab. I. Le groupe organique brûle à une température d'autant plus élevée que le nombre d'atomes de carbone qu'il contient est plus petit. La liaison Si-O-C est moins résistante que la liaison Si-C. Ces observations correspondent à ce que d'autres expérimentateurs ont rapporté pour les silicones⁷⁾, à l'exception des silicones phéniliques qui résistent à des températures très élevées⁷⁾⁸⁾.

Tableau II. *Spectres I.R. des dérivés organiques du silicagel*
Bandes d'absorption

Dérivé butoxylique		Dérivé butylique		Dérivé phénylique		Dérivé triméthyl-siloxylique		Réf-erence	Interprétation
Fréquence cm ⁻¹	Inten-sité	Fréquence cm ⁻¹	Inten-sité	Fréquence cm ⁻¹	Inten-sité	Fréquence cm ⁻¹	Inten-sité		
2959	s	2963	s			2963	s	⁹⁾	CH vibration de valence
2933	w	2933	w					⁹⁾	
2878	w	2878	w			(2895)	(w)	⁹⁾	
1471	s	1476	s					⁹⁾	CH déformation asymétrique
1385	m							⁹⁾	CH déformation symétrique
				1435	s			¹¹⁾¹²⁾	Si-C ₆ H ₅
						869	m	¹²⁾¹³⁾	Si-C
						847	m	¹²⁾¹³⁾	dans Si(CH ₃) ₃
						759	m	¹²⁾¹³⁾	
s: forte, m: moyenne, w: faible									

*Spectres d'absorption I.R.*⁹⁾. Les vibrations propres au squelette silicique masquent la région du spectre comprise entre 1250 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹, où se manifeste l'absorption propre aux liaisons Si-C. L'existence de ces liaisons Si-C dans le dérivé phénylique du silicagel a été démontrée par l'isolement des produits de dégradation après la dissolution du réseau silicique par KOH 4 N⁴⁾¹⁰⁾. Le tab. II résume nos observations spectroscopiques, à l'exception des absorptions dues au réseau silicique, aux hydroxyles et à l'eau subsistant après le traitement.

⁷⁾ R. R. MCGREGOR, *Ind. Eng. Chemistry* **46**, 2323 (1954); *Silicones and their Uses*, New York 1954, p. 253.

⁸⁾ R. GANCBERG, *Ind. chim. belge* **21**, 593 (1956).

⁹⁾ L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, London 1958, p. 13.

¹⁰⁾ J. WARTMANN & H. DEUEL, *Chimia* **12**, 82 (1958).

¹¹⁾ C. W. YOUNG, P. C. SERVAIS, C. C. CURRIE & M. J. HUNTER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3758 (1948); H. W. THOMPSON, *J. chem. Soc.* **1947**, 289; M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL & J. S. PEAKE, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4555 (1954); L. SPIALTER, D. C. PRIEST & C. W. HARRIS, *ibid.* **77**, 6227 (1955); L. J. TYLER, *ibid.* **77**, 770 (1955).

¹²⁾ R. E. RICHARDS & H. W. THOMPSON, *J. chem. Soc.* **1949**, 124.

¹³⁾ N. WRIGHT & M. J. HUNTER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3798 (1951); H. W. CLARK, A. F. GORDON, C. W. YOUNG & M. J. HUNTER, *ibid.* **73**, 3798 (1951).

Pour les dérivés butoxylique et butylique les vibrations de valence et de déformation des C-H sont bien marquées. Il faut noter également l'absence de bandes imputables à l'alcool butylique. Ces bandes devraient s'observer si le réactif était adsorbé physiquement par le silicagel.

On observe une bande intense à 1435 cm^{-1} pour le dérivé phénylique; une même bande a été trouvée dans le spectre des silicones phényliques¹¹⁾¹²⁾.

Le spectre du dérivé triméthylsiloxyle contient, à côté des bandes de vibrations de valence C-H, trois bandes d'intensité moyenne dans la région de $760\text{--}860\text{ cm}^{-1}$. Divers auteurs signalent ces bandes pour des silicones qui contiennent le groupement terminal $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹²⁾¹³⁾.

DE BOER, HERMANS & VLEESKENS¹⁴⁾ ont montré que la surface d'un silicagel est déshydratée complètement par un chauffage prolongé à 120° et ne renferme que des groupes silanol après un tel traitement. Cependant tous les dérivés organiques du silicagel, après 15 heures de séchage à 160° , exhibent une bande bien marquée à 3450 cm^{-1} et une autre à 1640 cm^{-1} , bandes qui peuvent être attribuées respectivement à la vibration de valence OH et à la vibration de déformation des molécules d'eau adsorbées physiquement. STÖBER¹⁵⁾ a calculé que deux tiers du nombre initial des groupes hydroxyle doivent subsister par suite d'empêchement stérique alors que la surface a acquis son taux maximum de recouvrement en groupes triméthylsiloxyle. Des molécules d'eau résiduelle sont peut-être étroitement enfermées à l'intérieur des pores lorsque les réactifs organiques y pénètrent. D'après YOUNG¹⁶⁾ et KISELEV & LYGIN¹⁷⁾ la fréquence de vibration des groupes silanol libres est située dans la région de 3730 cm^{-1} . La présence d'eau adsorbée physiquement tend à abaisser la fréquence de vibration, ce qui pourrait expliquer la localisation du minimum de la bande à 3450 cm^{-1} .

Partie expérimentale. — Les *spectres IR.* ont été relevés sur un spectrographe BECKMAN I-R 4, «double-faisceau», muni soit d'un prisme de NaCl soit d'un prisme de CaF_2 . Le procédé des pastilles au bromure de potassium a été utilisé. Cependant, pour prévenir les critiques souvent adressées à cette technique, on a étudié également la transmission du rayonnement à travers de fines plaquettes ($\sim 0,1\text{ mm}$). Celles-ci sont obtenues en pressant quelques centaines de milligrammes de substance à 20000 livres par pouce carré entre deux plaques de cuivre. Les plaquettes obtenues ont une surface approximative de 1 cm^2 et sont assez cohérentes pour supporter le montage sur un cadre métallique et éventuellement un traitement de séchage au four. Notons cependant que cette seconde technique n'a guère donné de résultats qualitativement différents de ceux obtenus à partir de la méthode aux pastilles de KBr. La quantité de matière contenue dans la plaquette étant plus importante que celle contenue dans une pastille, les bandes d'absorption sont plus intenses, ce qui constitue un avantage dans l'observation des effets assez faibles engendrés par la formation des dérivés organiques.

Un stage d'un des auteurs (J. UYTTERHOEVEN) à Zurich a été financé par l'INSTITUT BELGE POUR L'ENCOURAGEMENT A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE A L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE, que nous remercions de tout cœur.

¹⁴⁾ J. H. DE BOER, M. E. A. HERMANS & J. M. VLEESKENS, Konink. Ned. Akad. Wetensch. Proc. B 60, 45 (1957), 60, 54 (1957); J. H. DE BOER & J. M. VLEESKENS, *ibid.* 60, 234 (1957).

¹⁵⁾ W. STÖBER, Kolloid-Z. 149, 39 (1956).

¹⁶⁾ G. J. YOUNG, J. Colloid Sci. 13, 67 (1958).

¹⁷⁾ A. V. KISELEV & V. I. LYGIN, Proc. Second Internat. Congr. Surface Activity, London 1957, p. 204.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden folgende organischen Derivate eines Silikagels untersucht: das Butoxy-, Butyl-, Phenyl- und Trimethylsiloxyl-Derivat. Die Porendurchmesser des Ausgangssilikagels sind zum grössten Teil bedeutend grösser als 12 Å, und die Silanolgruppen sollten deshalb für die zur Synthese der Derivate verwendeten organischen Reagenzien gut zugänglich sein. In den Teilchen der Silikagelderivate sind jedoch noch zahlreiche nicht-umgesetzte Silanolgruppen und wohl auch noch blockierte Wassermolekeln vorhanden.

Das Ausgangssilikagel besitzt eine Oberfläche von 135 m²/g. Die Oberflächen der Derivate betragen 84 bis 88% von jener des Ausgangsmaterials, die des Phenylderivates nur 64%. Die scheinbare Packung der organischen Gruppen an der Silikageloberfläche beträgt 82 bis 101% der normalen Packung der entsprechenden organischen Gruppen, beim Phenylderivat jedoch 146%. Die Derivate sind, abgesehen vom Phenylderivat, hydrophob. Bei der Differentialthermoanalyse verschiebt sich die exotherme Reaktion gegen höhere Temperaturen in folgender Reihenfolge: Butoxy-, Butyl-, Phenyl- und Trimethylsiloxyl-Derivat. Die IR.-Spektren lassen auf C-H-, Si-C₆H₅- bzw. Si-CH₃-Bindungen schliessen. Die verschiedenen Beobachtungen sprechen für kovalente Bindung der organischen Gruppen an den Silikageloberflächen.

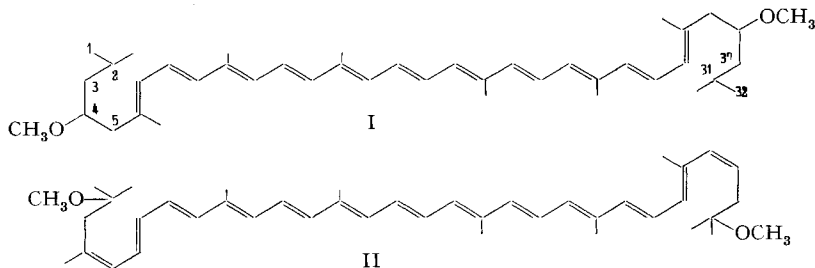
Laboratoire des Colloïdes des Sols Tropicaux,
Institut Agronomique de l'Université de Louvain, Belgique
Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

24. Zur Konstitution des Rhodoviolascins (Spirilloxanthin)

von P. Karrer

(15. XII. 59)

In einer kurzen Mitteilung von M. S. BARBER, L. M. JACKMAN & B. C. L. WEEDON¹⁾ über Spirilloxanthin (= Rhodoviolascin) schlagen diese Autoren für den genannten Polyenfarbstoff Formel II vor und schreiben, dass KARRER & KOENIG²⁾ derselben Verbindung die Struktur I zuerteilt hätten.



¹⁾ Proceed. chem. Soc. 1959, 96.

²⁾ Helv. 23, 460 (1940).