

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. GERARD, *J. chem. Soc.* **1939**, 99; **1940**, 218; H. F. VAN WOERDEN, *Chem. Reviews* **63**, 557 (1963).
 [2] W. GERARD, *Nature* **159**, 263 (1947); E. S. GOULD, «*Mechanism and Structure in Organic Chemistry*», p. 294, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1959.
 [3] C. E. BOOZER & E. S. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3182 (1953).
 [4] W. GERARD & A. M. THRUSH, *J. chem. Soc.* **1953**, 2117; **1952**, 741.
 [5] M. YA. KRAFT & A. N. NESMEYANOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **109**, 312 (1956).
 [6] H. N. SINGH & M. A. BEG, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **70**, 640 (1968).
 [7] P. CARRE & D. LIBERMANN, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **199**, 1422 (1934).
 [8] H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID & H. CH. ZOLLINGER, *Helv.* **42**, 1653 (1959).

216. Stabilité des carboxylates de terres rares I

Furanne- et thiophène-carboxylates-2

par R. Roulet, J. Feuz et T. Vu Duc

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

(1^{er} X 69)

Summary. The stability constants of 2-furancarboxylates and 2-thiophencarboxylates of some rare earths have been determined at ionic strength 0.100 (NaClO₄) at 25.0°C by a potentiometric method. The ligands form 1:1 complexes similar to the rare earths propionates.

Il est intéressant de comparer les stabilités des carboxylates simples, tels que les propionates [1] des terres rares, avec celles de carboxylates où le carbone en position α fait partie d'un hétérocycle. D'autre part, en variant la nature de l'hétéroatome, on devrait pouvoir déterminer si les ligands forment des chélates ou non.

Les constantes de stabilité $\beta_n = [\text{LnL}_n]/[\text{Ln}][\text{L}]^n$ (Ln = terre rare, L = ligand; les charges sont omises) ont été déterminées par la méthode de FRONAEUS [2]: on mesure les pH successifs d'une solution de concentration croissante en tampon (HL + NaL) et de concentration fixe en perchlorate de terre rare. La force ionique μ est maintenue à 0,100 par addition d'une solution stock de NaClO₄; la cellule de mesure est thermostatée à 25,0 \pm 0,1°C.

Les résultats sont reportés dans les Tableaux I et II.

Tableau I. Constantes de stabilité des furannecarboxylates-2 de quelques terres rares à 25,0°C, $\mu = 0,100$ (NaClO₄)

| | \bar{n}_{max} | $\beta_1 = K_1$ | $\beta_2 = K_1 K_2$ | K_1/K_2 |
|-------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------|
| La | 0,9 | 62 \pm 2 | 809 \pm 74 | 4,8 \pm 0,7 |
| Nd | 0,9 | 70 \pm 1 | 1049 \pm 39 | 4,7 \pm 0,3 |
| Sm *) | 0,9 | 82 \pm 2 | 1325 \pm 86 | 5,1 \pm 0,5 |
| Gd | 0,9 | 69 \pm 1 | 1074 \pm 49 | 4,3 \pm 0,3 |
| Er | 1,0 | 55 \pm 1 | 773 \pm 33 | 3,9 \pm 0,3 |

*) Pour le Sm, ces résultats ont été obtenus à l'aide de la technique de POWELL [3], alors que la méthode décrite ci-dessus a donné: $K_1 = 80$ et $K_1/K_2 = 5,3$.

Les valeurs des constantes K_1 des thiophénecarboxylates sont supérieures ou égales à celles des furannecarboxylates correspondants (Tabl. I et II). Comme l'acide thiophénecarboxylique-2 est plus faible que l'acide furannecarboxylique-2 (voir partie expérimentale), la plus grande stabilité des premiers complexes est probablement due

Tableau II. Constantes de stabilité des thiophénecarboxylates-2 de quelques terres rares à 25,0°C, $\mu = 0,100$ (NaClO₄)

| | \bar{n}_{max} | $\beta_1 = K_1$ | $\beta_2 = K_1 K_2$ | K_1/K_2 |
|-------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------|
| La *) | 0,8 | 59 ± 1 | 777 ± 33 | $4,5 \pm 0,4$ |
| Nd | 1,1 | 103 ± 2 | 2500 ± 130 | $4,3 \pm 0,4$ |
| Sm | 1,1 | 105 ± 1 | 1913 ± 67 | $5,8 \pm 0,4$ |
| Gd | 0,9 | 83 ± 2 | 1598 ± 80 | $4,4 \pm 0,4$ |
| Er | 0,8 | 55 ± 1 | 621 ± 35 | $5,0 \pm 0,5$ |

*) Avec une concentration de La double, on a obtenu: $K_1 = 59 \pm 2$.

à une attraction électrostatique plus forte entre l'anion et les cations Ln^{3+} . Les constantes obtenues sont de l'ordre de grandeur des constantes des propionates [1] des terres lourdes et la courbe $K_1 = f$ (rayon ionique Ln^{3+}) a la même allure. D'autre part, on sait qu'un groupe thioéther ne se coordine pratiquement pas à une terre rare. Donc il semble que les ligands étudiés ici n'engendrent pas de chélates.

Partie expérimentale. – 1. *Système de mesure*: il comprend un compensateur METROHM E388, une électrode de référence au calomel (NaCl saturé), un pont du type WILHELM et une électrode de verre METROHM EA109 U. Les pH mesurés sont stables et reproductibles aux 2 millièmes d'unité. La référence de pH est une solution de $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $\mu = 0,100$ (NaClO₄) à laquelle on assigne le pH de 3,000. La linéarité de la réponse du système de mesure a été vérifiée entre les pH 3 et 4.

2. *Préparation des tampons*: les acides furannecarboxylique-2 (FLUKA, purté 99,9%) et thiophénecarboxylique-2 (FLUKA, recristallisé 2 fois dans l'eau, purté 98,5%) sont neutralisés à moitié par de la soude caustique exempte de carbonate; pour le premier acide, c_{HL} et $c_{\text{NaL}} = 0,1 \text{ M}$, pour le second: c_{HL} et $c_{\text{NaL}} = 0,05 \text{ M}$.

3. *Mesure des constantes β_n* : on ajoute à 40 ml de perchlorate de terre rare 0,01 M (ne contenant pas d'excès de HClO_4) successivement du tampon (HL + NaL) jusqu'à un rapport $c_{\text{L}}:c_{\text{Ln}} = 9:1$. Pour chaque terre rare, au moins 20 mesures successives de pH sont effectuées. Avant chaque mesure, on ramène μ à 0,100 par addition de NaClO₄ 1,5 M et attend 10 min pour que l'équilibre soit atteint.

4. *Calculs*: les constantes β_n ($n = 1, 2$) sont calculées par un ajustage non linéaire (méthode des moindres carrés pondérés) d'un polynôme dont les coefficients sont égaux aux constantes de stabilité successives (calculatrice IBM 7040). Le programme d'itération est analogue à celui de POWELL [4]. La première approximation des valeurs de β_1 et β_2 est obtenue graphiquement par la méthode de BJERRUM [5]. Dans le calcul de \bar{n} (nombre moyen de ligand L^- coordonné par ion Ln^{3+}) et de $[\text{L}^-]$ (concentration du ligand libre), on a tenu compte du fait que la constante de dissociation K_a de l'acide HL varie notablement en fonction de $[\text{L}^-]$ [3]. La fonction $K_a = f([\text{L}^-])$ est déterminée préalablement. Pour chacun des cas reportés aux Tableaux I et II, les valeurs de $\bar{n} = (c_{\text{L}} - [\text{L}^-])/c_{\text{Ln}}$ (c_{L} et c_{Ln} : concentration du ligand et de la terre rare, respectivement) et celles de \bar{n} calculées à l'aide de la relation $\bar{n} = (\beta_1[\text{L}^-] + 2\beta_2[\text{L}^-]^2)/(1 + \beta_1[\text{L}^-] + \beta_2[\text{L}^-]^2)$ diffèrent entre elles de moins de 2%.

5. *Détermination des constantes de dissociation des acides utilisés*: a) *Acide furannecarboxylique-2*: $K_a = 1,05 \cdot 10^{-3} - (4,30 \cdot 10^{-3}[\text{L}^-])$, $\text{p}K_a = 2,98$ ($\mu = 0,100$, NaClO₄); en corrigeant cette valeur à l'aide de la relation de DAVIES [6], on obtient la constante thermodynamique ($\mu \rightarrow 0$): $\text{p}^t K_a = 3,198$ (3,164 selon LUMME [7]).

b) *Acide thiophénecarboxylique-2*: $K_a = 4,67 \cdot 10^{-4} - (2,05 \cdot 10^{-3} [L^-])$, $pK_a = 3,32$ ($\mu = 0,100$, $NaClO_4$), $p^t K_a = 3,54$ (3,53 selon LUMNE [7]).

Nous remercions le Dr J. E. POWELL de son aide concernant le programme, ainsi que le Centre de Calcul électronique de l'EPFL.

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE que nous remercions sincèrement de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. E. POWELL, R. S. KOLAT & G. S. PAUL, *Inorg. Chemistry* **3**, 518 (1964).
- [2] S. FRONAEUS, «Komplexsystem hos kopper», Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund 1948.
- [3] J. E. POWELL & D. L. G. ROWLANDS, *Inorg. Chemistry* **5**, 819 (1966).
- [4] J. E. POWELL, J. L. FARRELL, W. F. S. NEILLIE & R. RUSSELL, *J. inorg. nucl. Chemistry* **30**, 2223 (1968).
- [5] J. BJERRUM, «Metal ammine formation in aqueous solution», p. 36, P. Haase and Son, Copenhagen 1941.
- [6] C. W. DAVIES, *J. chem. Soc.* **1938**, 2093.
- [7] P. LUMNE, *Suomen Kemistilehti* **33B**, 87 (1960).

217. Untersuchungen über Steroide XLII¹⁾

Umwandlung des 17 α -Pseudostrophanthidins in 19-Hydroxy-8,19-epoxy-14 β ,17 α -cortexon und 8-Hydroxy-19-nor-14 β ,17 α -cortexon²⁾

von Wolfgang Merkel³⁾ und Maximilian Ehrenstein†

Division of Steroid Research

The JOHN HERR MUSSER Department of Research Medicine, University of Pennsylvania,
Philadelphia, Pennsylvania, USA

(2. VII. 69)

Summary. The synthesis of a structural isomer of aldosterone, viz. 19-hydroxy-8,19-epoxy-(11-)de(s)oxycorticosterone (= 19-hydroxy-8,19-epoxy-cortexone), and a number of related compounds was reported earlier from this laboratory [1]. It appeared desirable to prepare the corresponding compounds of the 17 α -series also, such as 19-hydroxy-8,19-epoxy-14 β ,17(β H)-deoxycorticosterone (**28**). 17 α -Pseudostrophanthidin (**2**), which has not yet been described in the literature, was considered as starting material for the synthesis of **28**. **2** has now been prepared by heating a solution of pseudostrophanthidin (**1**) in dimethylformamide in the presence of sodium *p*-toluenesulfonate and anhydrous sodium acetate. **2** was characterized as the 3,19-diacetate (**7**), the 19-methylal (**8**) and the 3-monoacetate (**9**). **9** was also obtained by acetylating the methylal **8** and demethylating the resulting reaction product **10**. To support the structures assigned to **9** and, by implication, to **2**, a series of further reactions were carried out.

¹⁾ Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. CLEMENS SCHÖPF zum siebzigsten Geburtstag gewidmet in dankbarem Gedenken an die im Darmstädter Institut verbrachte Zeit (WOLFGANG MERKEL).

²⁾ Die vorliegende Untersuchung wurde gänzlich unterstützt durch Zuwendungen (U.S. Public Health Service Research Grants CA 00757–11, CA 00757–12, CA 00757–13) seitens des NATIONAL CANCER INSTITUTE OF THE NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH.

³⁾ Anfragen betr. diese Abhandlung und Separata sind zu richten an Dr. WOLFGANG MERKEL, Blücherstrasse 7, D-6228 Eltville/Rhein, Deutschland.