

## 201. Die *Hammett'sche Säurefunktion des Systems Phosphorsäure/Wasser*

von **E. Heilbronner** und **S. Weber**.

(15. VI. 49.)

Die *Hammett'sche Säurefunktion*  $H_0$ <sup>1)</sup> ist bereits für eine ganze Reihe von Säure/Lösungsmittel-Systeme bestimmt worden<sup>2)</sup>. Da sie für das System Phosphorsäure/Wasser unseres Wissens noch unbekannt war, soll ihre Messung im folgenden kurz beschrieben werden<sup>3)</sup>.

Die zur Bestimmung der Säurefunktion verwendeten Indikatoren, ihre Mikro-Schmelzpunkte, ihre Absorptionsmaxima im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums, sowie die  $p_{K'}$ -Werte für die Systeme Schwefelsäure/Wasser und Perchlorsäure/Wasser<sup>4)</sup> sind in der Tabelle A zusammengestellt.

Die sechste Kolonne der Tabelle A zeigt die von uns bestimmten  $p_{K'}$ -Werte der Indikatoren im System Phosphorsäure/Wasser, wobei der  $p_{K'}$ -Wert von + 1,11 für p-Nitro-anilin zum Ausgangspunkt gewählt wurde.

Die Übereinstimmung zwischen den  $p_{K'}$ -Werten der Indikatoren II und III (Tabelle A) in verschiedenen Systemen liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Methode, während unsere Werte für die Indikatoren IV und V von den früher, in anderen Systemen bestimmten Werten etwas abweichen. Dazu ist zu bemerken, dass die tieferen  $H_0$ -Werte für Phosphorsäure/Wasser-Gemische erst bei hohen Säurekonzentrationen erreicht werden, für welche die Annahmen, die der Methode zugrunde liegen, nicht mehr erfüllt sind.

In Figur 1 ist der Logarithmus des Verhältnisses der Konzentration an freier Base [B] zur Konzentration der ihr konjugierten Säure [BH<sup>+</sup>] in Funktion der Zusammensetzung des Systems Phosphorsäure/Wasser aufgetragen.

Die aus diesen Kurven errechnete Säurefunktion  $H_0$  ist in Figur 2 graphisch und in der Tabelle B numerisch dargestellt. Für

<sup>1)</sup> *L. P. Hammett* und *A. J. Deyrup*, *Am. Soc.* **54**, 2721 (1932); *L. P. Hammett*, *Chem. Rev.* **16**, 67 (1935).

<sup>2)</sup> *L. P. Hammett* und *M. A. Paul*, *Am. Soc.* **56**, 827 (1934); *E. A. Braude*, *Soc.* **1948**, 1971; *E. A. Braude* und *E. S. Stern*, *Soc.* **1948**, 1976.

<sup>3)</sup> Diese Säurefunktion wurde für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten verschieden substituierter Azulene (zwischen wässriger Phosphorsäure und organischen Lösungsmitteln) benötigt. Vgl. *Pl. A. Plattner*, *E. Heilbronner* und *S. Weber*, *Helv.* **32**, 574 (1949).

<sup>4)</sup> *L. P. Hammett*, *Physical Organic Chemistry*, Seite 266, New York (1940).

Tabelle A.

Nr.	Indikator	Mikro-F. (K) <sup>2)</sup>	P <sub>K</sub> <sup>1)</sup>			Absorptionsmaxima <sup>1)</sup>	
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Freie Base <sup>3)</sup>	Konjugierte Säure
I	p-Nitro-anilin	148,5—149 <sup>0</sup>	(+1,11)	(+1,11)	(+1,11)	λ: 382 226 log ε: 4,11 3,79	λ: 259 (in H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> konz.) log ε: 4,08
II	o-Nitro-anilin	71,5—72 <sup>0</sup>	-0,13	-0,19	-0,10	λ: 412 283 224 log ε: 3,85 3,93 4,41	λ: 268 (in H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> konz.) log ε: 4,25
III	p-Chlor-o-nitro-anilin	115,5—116 <sup>0</sup>	-0,85	-0,91	-0,89	λ: 425 276 233 log ε: 3,63 3,64 4,28	λ: 266 (in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.) log ε: 3,88
IV	p-Nitro-diphenylamin	131,5—132 <sup>0</sup>	-2,38		-2,14 ±0,10	λ: 412 257 log ε: 4,35 4,02	λ: 261 (in 70-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) log ε: 4,09
V	4,6-Dichlor-o-nitro-anilin	101,5—102 <sup>0</sup>	-3,22	-3,18	-2,98 ±0,10	λ: 4,18 283 235 log ε: 3,71 3,59 4,28	λ: 269 (in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.) log ε: 3,89

1) Wellenlängen (λ) in mμ. log ε = log D - log C - log L (D = optische Dichte).

2) Mikro-F. (K) sind korrigiert.

3) Indikatoren I bis III in Wasser, IV und V in Wasser mit 20% Feinsprit gemessen. Die angegebenen Werte stimmen, soweit von anderen Autoren aufgenommenes Vergleichsmaterial vorlag, innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem überein.

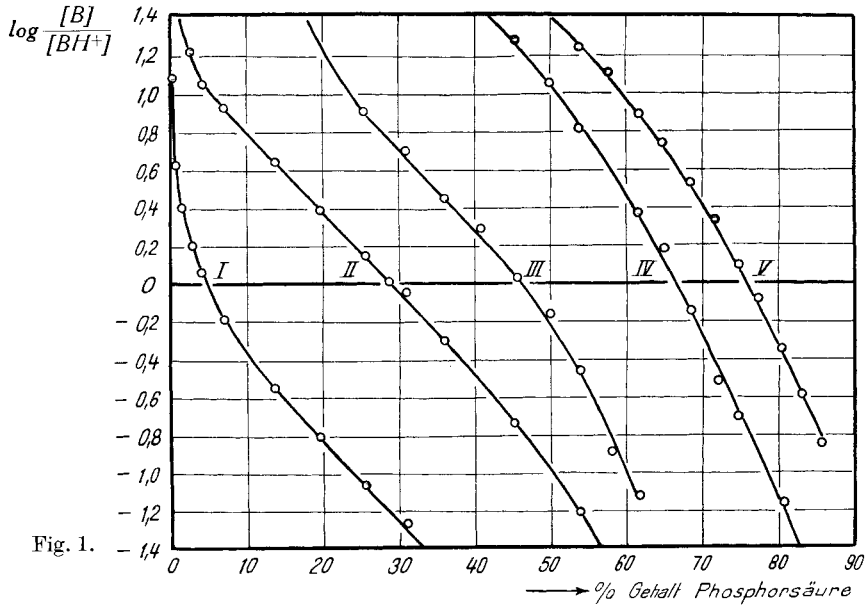


Fig. 1.

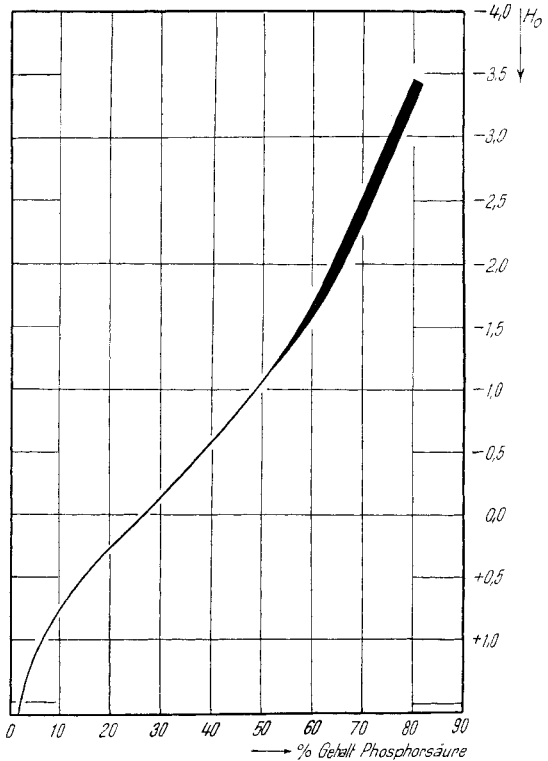


Fig. 2.

Hammett'sche Säurefunktion  
des Systems Phosphorsäure/  
Wasser.

Säurekonzentrationen von 60% aufwärts ist die Bestimmung von  $H_0$  mit einem Fehler behaftet, der sich aus den Abweichungen der in Figur 1 dargestellten Kurven von der theoretisch zu erwartenden Parallelität einander entsprechender Kurventeile ergibt.

Tabelle B.

% Phosphorsäure	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$H_0$ . . . . .	1,08	0,73	0,48	0,28	0,06	-0,16	-0,37	-0,59	-0,83	-1,05
% Phosphorsäure	55			60			65			
$H_0$ . . . . .	$-1,32 \pm 0,05$			$-1,63 \pm 0,10$			$-2,00 \pm 0,10$			
% Phosphorsäure	70			75			80			
$H_0$ . . . . .	$-2,40 \pm 0,10$			$-2,86 \pm 0,10$			$-3,34 \pm 0,10$			

### Experimenteller Teil.

1. Die verwendete Phosphorsäure, deren Gehalt elektrometrisch zu 85,45% bestimmt wurde, war ein Handelsprodukt der Firma *Siegfried* (Zofingen) (purissimum).

2. Die Indikatorbasen wurden in unseren Laboratorien hergestellt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren und wiederholte Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Die Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* auf dem Schmelzpunktmikroskop bestimmt<sup>1)</sup>.

3. Die Prozentgehalte der Phosphorsäure/Wasser-Gemische verstehen sich durchwegs in Gewichtsprozenten. Bei der Bereitung der Lösungen wurden bestimmte Gewichtsmengen titrierter Phosphorsäure und Wasser zusammengegeben und dafür gesorgt, dass die Konzentration der Indikatorbasen in diesen Gemischen für alle Verdünnungen konstant gehalten wurde.

4. Die optische Dichte  $D$  der Lösungen wurde mit einem *Beckmann*-Quarz-Spektrophotometer Modell DU gemessen, wobei eine Säure gleicher Konzentration als Vergleichslösung diente. Die Messungen wurden jeweils bei derjenigen Wellenlänge durchgeführt, bei der die freien Basen ihr langwelligstes Absorptionsmaximum aufweisen. An dieser Stelle ist die Absorption der konjugierten Säuren um 2,0 bis 2,8 Einheiten in  $\log \epsilon$  tiefer als die der freien Basen.

Die verwendete Spaltbreite betrug im Mittel 0,3 mm entsprechend einer Bandbreite von 5  $m\mu$ .

5. Als optische Dichte derjenigen Lösung, die nur die freie Base und keine konjugierte Säure enthält, wurde jeweils der Scheitelwert  $D_s$  gewählt, den die optische Dichte als Funktion der Säurekonzentration durchläuft. Dieser Scheitelwert fällt für die Indikatoren I, II, III und V mit der Säurekonzentration 0% zusammen, da diese Indikatoren keinen Lösungsmittelleffekt zeigen<sup>2)</sup>.

Aus den gemessenen optischen Dichten  $D$  der Indikatoren in den verschiedenen konzentrierten Phosphorsäuren und aus dem Scheitelwert  $D_s$ , den diese optischen Dichten als Funktion der Säurekonzentration durchlaufen, errechnet sich:

$$\log \frac{[B]}{[BH^+]} = \log D - \log (D_s - D).$$

Die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, betrug  $19^0 \pm 2^0$  C.

Eine Fehlerabschätzung ergibt einen Fehler von 3% für die Werte von  $\log [B]/[BH^+]$ .

<sup>1)</sup> Die Mikro-F. ( $K$ ) sind in der Tabelle A angeführt. Alle Mikro-F. ( $K$ ) sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Vgl. *L. P. Hammett* und *A. J. Deyrup*, loc. cit.

## Zusammenfassung.

Die *Hammett*'sche Säurefunktion  $H_0$  wurde für das System Phosphorsäure/Wasser innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 0–85 % (Gewichtsprozent) Phosphorsäure bestimmt.

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

## 202. Progesteron- und Desoxycorticosteron-Derivate aus Periplogenin.

### Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

83. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **A. Lardon.**

(16. VI. 49.)

Der Abbau digitaloider Lactone zu Ketolen vom Typus der Corticosteroide ist bereits an mehreren Beispielen beschrieben worden<sup>2)a)3)c)4)</sup> und gelingt oft mit guten Ausbeuten. Der Abbau von Periplogenin-acetat (V) zum Monoacetat XIV nach dieser Methode ist von *Speiser* und *Reichstein*<sup>c)</sup> durchgeführt worden. Jetzt wurde auch freies Periplogenin (IV) zum freien Tetraoxyketon XI abgebaut. XI und XIV konnten weiter durch die im folgenden beschriebenen Reaktionen in Progesteron (XXVIII), Desoxycorticosteron-acetat (XXXII), sowie einige Derivate dieser Stoffe übergeführt werden.

Bei der Acetylierung mit überschüssigem Acetanhydrid in Pyridin lieferte XI erwartungsgemäss dasselbe Diacetat XIII wie XIV, hingegen liess sich durch partielle Acetylierung auch leicht das 21-Monoacetat XII gewinnen. Dieses gab nach Dehydrierung mit  $\text{CrO}_3$  und kurzem Kochen mit Eisessig das 14-Oxy-14-iso-11-desoxy-corticosteron-acetat VI, das sich nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Farbreaktion mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als identisch erwies mit einem Präparat, das von *Meyer* und *Reichstein*<sup>a)</sup> in schlechter Ausbeute aus Digitoxigenin bereitet und dem unter Vorbehalt diese Formel VI zuerteilt worden war. Der Beweis konnte jetzt erbracht werden. Durch milde Verseifung, Abbau mit  $\text{HJO}_4$  und Methylierung der erhaltenen Säure wurde der Methylester I erhalten, der sich mit einem von *Meyer* und *Reichstein*<sup>a)</sup> auf eindeutigem Weg bereiteten

<sup>1)</sup> 82. Mitt. vgl. *J. Salamon*, Helv. **32**, 1306 (1949).

<sup>2)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 1520.

<sup>3)</sup> *K. Meyer* und *T. Reichstein*, Helv. **30**, 1976 (1947).

<sup>4)</sup> *A. Buzas* und *T. Reichstein*, Helv. **31**, 84 (1948).