

No	Produits	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
28	DL-Diphényl-1, 2-isobutyl-5-dioxo-3, 6-hexahydro-triazine-1, 2, 4	3300 <i>mf</i> , 3200 <i>mf</i> , 3030 <i>f</i> , 3070 <i>f</i> , 1700 <i>F</i> , 1685 <i>F</i> , 1595 <i>mf</i> , 1495 <i>F</i> , 1310 <i>mf</i> , 1285 <i>f</i> , 1260 <i>mf</i> , 1220 <i>f</i> , 1170 <i>mf</i> , 1125 <i>f</i> , 1100 <i>f</i> , 1075 <i>f</i> , 1030 <i>f</i> , 1020 <i>f</i> , 920 <i>f</i> , 900 <i>f</i> , 890 <i>f</i> , 830 <i>f</i> , 750 <i>F</i> , 720 <i>f</i>
29	N-Ethoxycarbonyl-DL-leucyl-(N, N'-diphényl-hydrazide)	3300 <i>mf</i> , 3290 <i>f</i> , 1675 <i>F</i> , 1665 <i>mf</i> , 1605 <i>f</i> , 1520 <i>mf</i> , 1495 <i>f</i> , 1485 <i>f</i> , 1335 <i>f</i> , 1275 <i>f</i> , 1255 <i>mf</i> , 1225 <i>f</i> , 1120 <i>f</i> , 1050 <i>mf</i> , 880 <i>f</i> , 745 <i>f</i> , 690 <i>mf</i>
30	N-(N, N'-Diphényl-hydrazido-carbonyl)-DL-alanine	3400 <i>mf</i> , 3250 <i>mf</i> , 1765 <i>F</i> , 1605 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1495 <i>F</i> , 1400 <i>f</i> , 1305 <i>f</i> , 1290 <i>f</i> , 1200 <i>f</i> , 1170 <i>F</i> , 1160 <i>mf</i> , 1035 <i>f</i> , 880 <i>f</i> , 840 <i>f</i> , 780 <i>f</i> , 745 <i>f</i> , 690 <i>F</i>
31	N-(N, N'-Diphényl-hydrazido-carbonyl)-DL-valine	3400 <i>mf</i> , 3280 <i>mf</i> , 1730 <i>F</i> , 1650 <i>mf</i> , 1610 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1490 <i>F</i> , 1315 <i>f</i> , 1290 <i>f</i> , 1225 <i>mf</i> , 1175 <i>f</i> , 1115 <i>f</i> , 1030 <i>f</i> , 890 <i>f</i> , 855 <i>f</i> , 815 <i>f</i> , 780 <i>mf</i> , 750 <i>F</i> , 695 <i>F</i>

Nous adressons l'expression de notre grande reconnaissance à la Maison F. HOFFMANN-LA ROCHE S. A. à Bâle dont l'appui a permis la réalisation de ce travail.

Nous remercions le Prof. B. SUSZ, directeur du laboratoire de chimie physique de l'Université, d'avoir bien voulu mettre le spectrophotomètre IR. PERKIN-ELMER 521 à notre disposition.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. BAUDET, M. CALIN & E. CHERBULIEZ, *Helv.* 48, 2005 (1965).
- [2] P. BAUDET & M. CALIN, non publié.
- [3] K. H. LINDENMANN & K. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 476 (1952).
- [4] P. BAUDET & M. CALIN, *Chimia* 20, 222 (1966).
- [5] P. BAUDET & M. CALIN, *Helv.* 57, 398 (1968).
- [6] V. GOLD & E. G. JEFFERSON, *J. chem. Soc.* 1953, 1406.
- [7] P. BAUDET, non publié.
- [8] P. BAUDET, M. CALIN & E. CHERBULIEZ, *Helv.* 48, 2023 (1965).
- [9] U. SCHIEDT, *Angew. Chem.* 66, 609 (1954).
- [10] J. NOGUCHI, *Nippon Kagaku Zasshi* 74, 961 (1953) [*Chem. Abstr.* 52, 26, 1b (1958)].
- [11] J. KOLLONITSCH, A. HAJOS & A. GABOR, *Chem. Ber.* 89, 2288 (1956).

29. Étude spectrophotométrique UV. de solutions diluées de chromate dans l'acide sulfurique concentré

par M. Marcantonatos, M. I. Bernardo et D. Monnier

Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève

(16 XI 68)

Summary. Dilute solutions ($< 1 \cdot 10^{-4}$ M) of CrO_4K_2 in concentrated sulfuric acid, were investigated spectrophotometrically. Spectral, kinetic and equilibrium studies confirm the instability of Cr^{VI} species and their conversion to Cr^{V} complexes, as proposed by MISHRA & SYMONS.

Reaction mechanisms are proposed.

Lors d'une étude que nous avons entreprise sur une réaction de fluorescence très sensible du Cr^{VI} avec la dihydroxy-2, 2'-diméthoxy-4, 4'-benzophénone¹⁾ dans l'acide

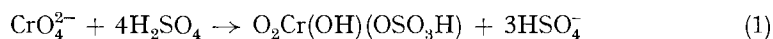
¹⁾ Ce réactif a déjà été étudié pour sa réaction de fluorescence avec l'acide borique (v. [1], p. 196).

sulfurique conc. (96%), nous avons constaté une instabilité marquée de solutions diluées de chromate dans cet acide. Cette instabilité se traduit par une évolution rapide des spectres d'absorption UV. des solutions et par des particularités quant à la cinétique de cette évolution. Nous avons également constaté qu'aux concentrations en CrO_4^{2-} inférieures à une concentration caractéristique, les solutions sulfuriques n'obéissent pas à la loi de BEER, même lorsque leur densité optique, à une longueur d'onde donnée, est mesurée aussitôt après leur préparation.

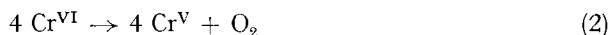
Ces observations nous ont amené à entreprendre des recherches sur le comportement du chromate en solution diluée dans l'acide sulfurique conc.

Des études sur les réactions du CrO_4^{2-} dans ce solvant, mais à 100%, ont été déjà effectuées par spectrophotométrie, conductométrie et magnétométrie, notamment par MISHRA & SYMONS [1] [2].

Il a été proposé: (i) conformément aux résultats obtenus par conductométrie ($\gamma = 3$), la formation du complexe suivant:



(ii) la réduction du Cr(VI) en Cr(V) selon:



et (iii) la présence de deux complexes du Cr^V, mis en évidence par l'analyse des spectres r.s.e.

Toutefois, ces données ne sauraient expliquer complètement toutes les particularités observées dans le cas de solutions diluées du CrO_4^{2-} .

Aussi nous sommes-nous proposé d'entreprendre une étude spectrophotométrique systématique dans l'espoir d'apporter, par les résultats obtenus, ajoutés à ceux qui sont donnés dans la littérature, des lumières sur le mécanisme des réactions du chromate en solution diluée dans l' H_2SO_4 et la structure des complexes résultant de son interaction avec le solvant.

Réactifs et appareillage. CrO_4K_2 et $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ p.a. MERCK. – Acide sulfurique ($d = 1,84$) p.a. MERCK. – Eau tridistillée dans du quartz.

Spectrophotomètres: ZEISS PMQ II et BECKMAN DB-G.

I. Formation de divers complexes du chrome avec l'acide sulfurique

A) *L'étude des spectres d'absorption UV.* des solutions sulfuriques du CrO_4^{2-} permet de mettre en évidence la formation de différents complexes du chrome. Elle permet également d'établir les facteurs dont dépend principalement la formation de ces complexes, à savoir la concentration du CrO_4^{2-} et le temps pendant lequel on laisse reposer une solution de concentration donnée.

En ce qui concerne le facteur concentration, l'examen de la fig. 1 montre que l'allure des courbes spectrales change d'une manière marquée avec la dilution. Le maximum, mal résolu (situé autour de 256 nm) de la bande d'absorption d'une solution $7,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ou $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ en CrO_4^{2-} devient plus net, tandis qu'un autre maximum apparaît à 214 nm lorsque la concentration tombe à $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Enfin, le spectre d'une solution de concentration $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ comporte deux bandes, assez distinctes, avec maximums à 256 et 214 nm.

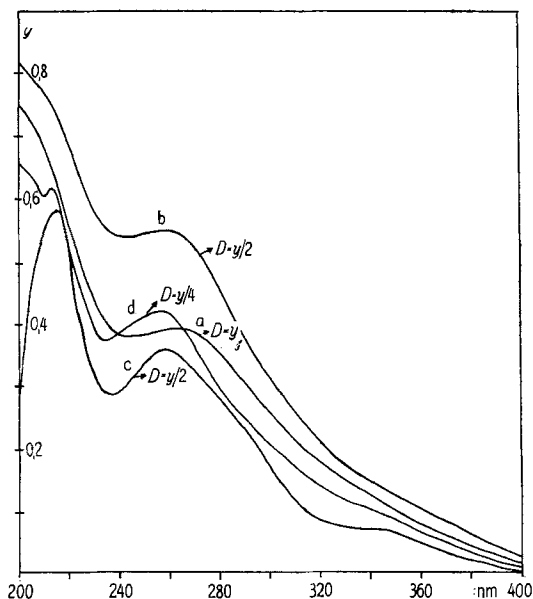


Fig. 1. Spectres d'absorption UV. des solutions sulfuriques du CrO_4^{2-} (D = densité optique)
 a: $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; courbe spectrale relevée 3 min après la préparation de la solution ($l = 1 \text{ cm}$)
 b: $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; courbe spectrale relevée 4 min après la préparation de la solution ($l = 1 \text{ cm}$)
 c: $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; courbe spectrale relevée 4 min après la préparation de la solution ($l = 4 \text{ cm}$)
 d: $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; courbe spectrale relevée 3 min après la préparation de la solution ($l = 4 \text{ cm}$)
 (l = longueur de la cuve)

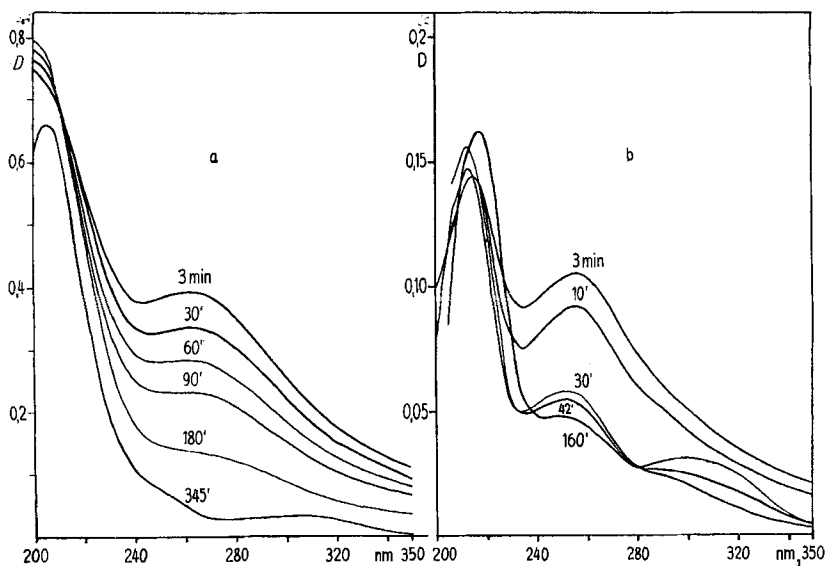


Fig. 2. Evolution de spectres de solutions sulfuriques du CrO_4^{2-} , en fonction du temps
 a: $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($l = 1 \text{ cm}$); b: $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($l = 4 \text{ cm}$)

Quant au facteur temps, on constate (fig. 2a et 2b) que les spectres de solutions fraîches présentent en fonction du temps une variation de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption. Ainsi, pour une solution $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (fig. 2b), la bande, relevée à 3 min et dont le maximum est à 256 nm, diminue en intensité avec le temps et se dédouble finalement en deux bandes situées autour de 250 nm et 305 nm. Après 160 min, l'allure générale du spectre ne se modifie plus, du moins pendant 10 heures environ. On obtient ainsi un équilibre final.

Remarquons enfin qu'il faut plus de temps pour obtenir cet équilibre pour des concentrations en chrome plus élevées. Dans une solution $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ le spectre (fig. 2a) après 345 min est à peu près le même que celui d'une solution $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ après 160 min (fig. 2b).

Les solutions diluées de CrO_4^{2-} sont donc le siège de transformations et d'équilibres entre diverses espèces absorbantes du chrome.

B) *Non validité de la loi de BEER.* Ces premières conclusions se confirment par l'analyse des courbes $D = f(c)$ (v. fig. 3). En effet, la loi de BEER ne se vérifie que pour les

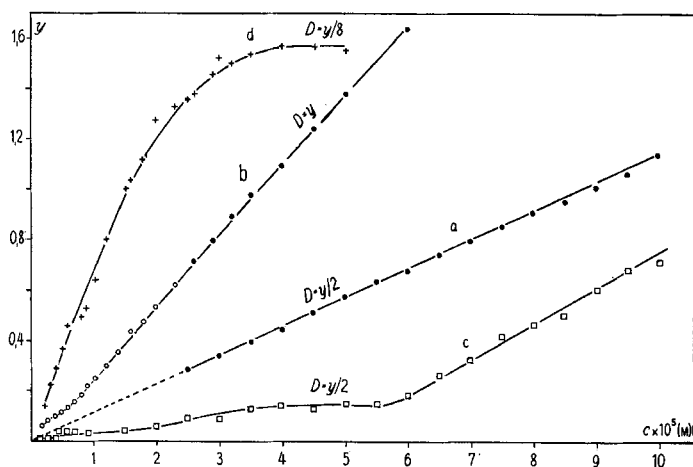


Fig. 3. Variation de la densité optique D à 256 nm en fonction de la concentration c de chromate
Mesures effectuées: a 4 min ($l = 1$ cm), b 4 min ($l = 5$ cm), c 90 min ($l = 1$ cm), d 300 min ($l = 5$ cm),
après la préparation des solutions.

solutions de CrO_4^{2-} de concentration supérieure à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (v. a et b, fig. 3) et à condition que celles-ci aient été examinées peu de temps après leur préparation (mesures effectuées après 4 min). Pour ces conditions, on peut admettre la quasi-prédominance d'un seul complexe.

Toutefois, pour des concentrations inférieures à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, la courbe b présente deux branches de pente différente, montrant ainsi la présence d'une autre ou d'autres espèces absorbantes, ce qui est en accord avec l'interprétation proposée des résultats de l'étude spectrale sur l'effet de la dilution.

Enfin, lorsque pour mettre en évidence l'influence du facteur temps, on laisse évoluer les solutions pendant 90 min, le phénomène devient plus marqué, la courbe c comportant trois parties très distinctes.

II. Etude du mécanisme des transformations du CrO_4^{2-} dans H_2SO_4 conc.
 Nous avons, d'une part, entrepris une étude cinétique de l'évolution d'une série de solutions de chromate à concentrations caractéristiques, et effectué, d'autre part, une étude statique à l'équilibre.

A) *Etude cinétique.* Nous avons mesuré au cours du temps (t) la variation de la densité optique D à 256 nm, pour différentes concentrations de chromate dans l'acide sulfurique (v. fig. 4).

La pente ($\Delta D/\Delta t$) des courbes a et b est constante, ce qui montre que pour des concentrations initiales $1 \cdot 10^{-4}$ et $7,5 \cdot 10^{-5}$ M la vitesse de décroissance de la densité optique est indépendante de la concentration de CrO_4^{2-} , indiquant ainsi une réaction d'ordre zéro.

L'examen des courbes c, d et e montre d'autre part que, pour des concentrations initiales inférieures ($1,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ M), la cinétique des transformations est régie par une loi d'ordre supérieur à zéro.

Pour ces concentrations, la substitution des données D , t dans les équations cinétiques intégrées pour le 1er, 2e et 3e ordre permet d'établir une réaction du 2e ordre (v. fig. 5).

Toutefois, après un temps de réaction qui, suivant la concentration initiale, est d'environ 90 à 150 min (fig. 4e, d, c) les densités optiques aux diverses longueurs d'onde deviennent constantes (v. fig. 2b), montrant ainsi l'établissement d'un équilibre; lorsqu'on s'en approche, le point isobestique à 280 nm indique en plus la présence de deux formes absorbantes du CrO_4^{2-} .

Pour une réaction:



du premier ordre en opposition avec une réaction du second, k_1 est donnée par l'expression [4]:

$$k_1 = \frac{x_e}{t(2a_0 - x_e)} \ln \frac{a_0 x_e + x(a_0 - x_e)}{a_0(x_e - x)} \quad (4)$$

En posant $x = a_0 - a$, $x_e = a_0 - a_e$, $D = \varepsilon_{256} \cdot l \cdot a$, où a et a_e sont respectivement la concentration de A à un instant donné et à l'équilibre et D la densité optique due à A (D_0 et D_e la densité optique au début et à l'équilibre):

$$\ln \frac{D_0^2 - D_e D}{(D - D_e) D_0} = k_1 \left(\frac{D_0 + D_e}{D_0 - D_e} \right) t, \quad (\ln Z = Kt) \quad (5)$$

En traçant $\ln Z = f(t)$ on obtient une droite représentative d'une fonction linéaire homogène, vérifiant ainsi que les transformations du CrO_4^{2-} à concentration $1,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ M sont du type de la réaction représentée par (3).

Proposition d'interprétation des données cinétiques. Les transformations d'ordre zéro, établies au début de l'évolution des solutions de chromate de concentration $1 \cdot 10^{-4}$ et $7,5 \cdot 10^{-5}$ M semblent devoir traduire la réduction du Cr^{VI} en Cr^{V} , déjà établie par MISHRA & SYMONS par des mesures de l'oxygène libéré (v. (2) p. 292) et par l'analyse de spectres électroniques et de r. s. e. [1]. Ces auteurs ont formulé schématiquement et globalement cette réduction (v. (2)) sans donner la forme des complexes respectivement du Cr^{VI} et du Cr^{V} impliqués dans cette transformation. Ils mettent néanmoins en évidence la présence de deux complexes monomères du Cr^{V} [2]

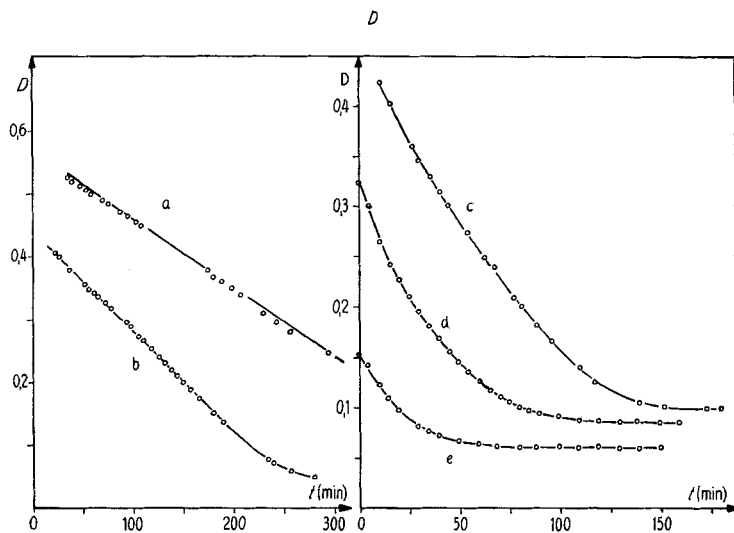


Fig. 4. Variation de la densité optique à 256 nm en fonction du temps CrO_4^{2-} a $1 \cdot 10^{-4}$ M, b $7,5 \cdot 10^{-5}$ M ($l = 1$ cm), c $1,5 \cdot 10^{-5}$ M, d $1 \cdot 10^{-5}$ M, e $5 \cdot 10^{-6}$ M ($l = 5$ cm)

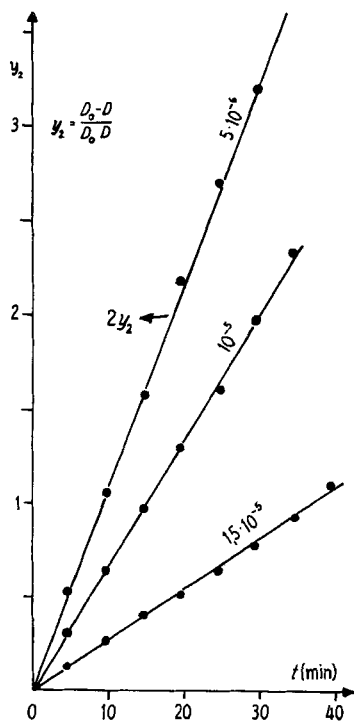


Fig. 5. Détermination de l'ordre de réactions du CrO_4^{2-} en solution très diluée dans H_2SO_4

et dans un travail antérieur [1], ils proposent le complexe $O_2Cr(OH)(OSO_3H)$ du Cr^{VI} comme produit principal de l'interaction du chromate avec H_2SO_4 .

Quant à nous, l'ensemble des déterminations spectrales et cinétiques nous conduit à envisager comme interprétation la plus simple, la formation d'un complexe dimère du Cr^{VI} comme produit principal de la réaction du chromate avec l' H_2SO_4 , ce complexe se réduisant en dimère du Cr^V suivant :



Cette hypothèse, en accord avec la réaction globale (2), traduit bien la loi cinétique régissant la réduction et explique, si on admet, selon les conditions, la scission ultérieure du dimère D du Cr^V en deux monomères M ($D_{(Cr^V)} = 2 M_{(Cr^V)}$), le changement et le type du mécanisme de réaction (v. équations (3) et (5), p. 295) établi pour les solutions très diluées de CrO_4^{2-} . Elle est compatible d'ailleurs avec d'autres résultats obtenus par nous.

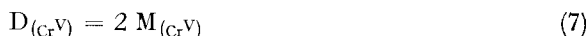
En effet, nous avons trouvé que les spectres d'absorption UV. et visibles de solutions sulfuriques de $Cr_2O_7^{2-}$ $1 \cdot 10^{-4} M$ et $5 \cdot 10^{-5} M$, relevés 4 min après la préparation de ces dernières, sont identiques, aussi bien par leur forme que par leur intensité, à ceux de solutions de CrO_4^{2-} $2 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-4} M$, relevés dans les mêmes conditions.

Or, ces solutions de dichromate suivent, au cours du temps, la même évolution que celles de chromate.

Le parallélisme entre le comportement de CrO_4^{2-} et celui de $Cr_2O_7^{2-}$ est encore plus marqué par leur réaction avec la dihydroxy-2,2'-diméthoxy-4,4'-benzophénone (DHDMB) (v. p. 291) dans l' H_2SO_4 , cette réaction se traduisant par les mêmes modifications spectrales quantitatives dans les deux cas.

Enfin, nous avons trouvé²⁾ que pour les concentrations en CrO_4^{2-} pour lesquelles nous envisageons la prédominance de l'un ou l'autre de deux complexes dimères du Cr, la réaction avec le DHDMB fait intervenir deux Cr pour deux DHDMB.

En ce qui concerne la cinétique de réactions du chromate quand celui-ci est en concentration inférieure à $2 \cdot 10^{-5} M$, nous l'attribuons, en accord avec le mécanisme établi (3) et avec la proposition de MISHRA & SYMONS sur la présence de complexes monomères du Cr^V , à la décomposition du dimère du Cr^V en deux monomères suivant :



Ce dimère semble en effet être la forme prédominante en solution très diluée résultant, dans ces conditions, d'une réduction très rapide du Cr^{VI} et il est, à ce propos, intéressant de remarquer la forme différente (fig. 1) du spectre d'absorption d'une solution $1 \cdot 10^{-5} M$ par rapport à celui d'une solution $1 \cdot 10^{-4} M$, ces spectres ayant été relevés aussitôt après la préparation des solutions.

B) *Etude à l'équilibre.* Pour vérifier ce dernier mécanisme, compatible avec nos données cinétiques, nous avons laissé évoluer, pendant 300 min, une série de solutions de chromate de concentration allant de $2 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-5} M$, et effectué une étude à l'équilibre.

Pour une transformation :



²⁾ Résultats à publier ultérieurement.

Valeurs de D à 256 nm obtenues 300 min après la préparation des solutions (v. aussi Fig. 3 d)

c_t $\times 10^6$	D	c_t $\times 10^6$	D
2	0,013; 0,010; 0,007; 0,023; 0,036	15	0,127; 0,126; 0,125
3	0,025; 0,029; 0,031	16	0,115; 0,141; 0,130; 0,130
4	0,041; 0,033; 0,032; 0,030; 0,040; 0,042	18	0,136; 0,142; 0,140
5	0,037; 0,051; 0,052	20	0,166; 0,160; 0,164; 0,161; 0,158; 0,162
8	0,064; 0,068; 0,060; 0,056; 0,059	23	0,160; 0,168; 0,170
9	0,068; 0,065	25	0,166; 0,169; 0,172
10	0,082; 0,080; 0,079; 0,085; 0,080	26	0,170; 0,172; 0,178; 0,185
12	0,098; 0,090; 0,108; 0,112	29	0,180; 0,182; 0,184; 0,188
14	0,100; 0,096	30	0,185; 0,199

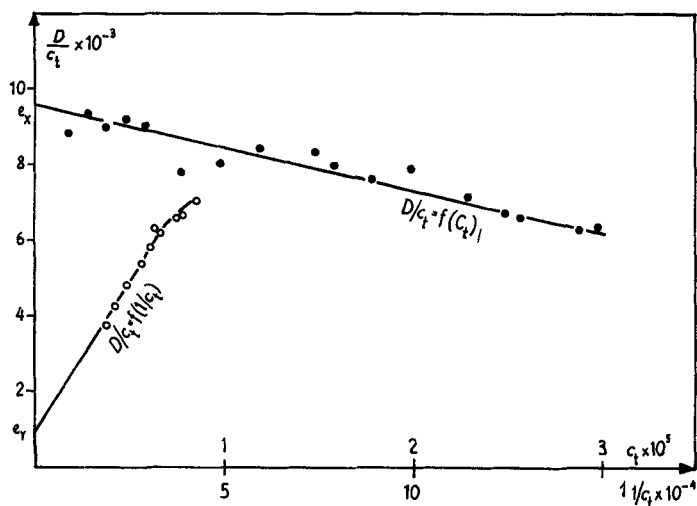


Fig. 6. Détermination de e_X et e_Y pour l'évaluation de la fraction de c_t combinée au dimère X

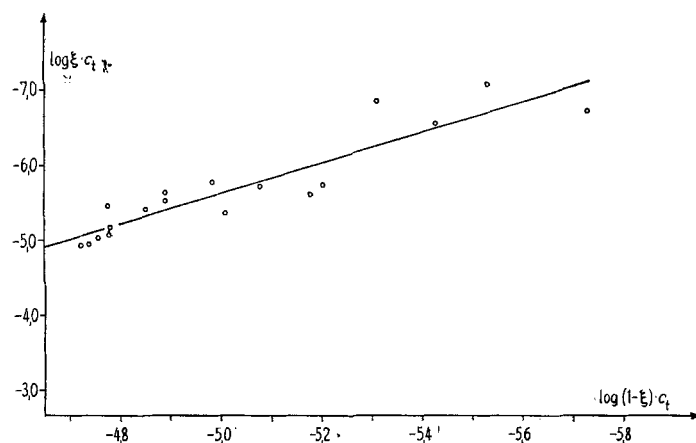


Fig. 7. Représentation graphique de $\log \xi c_t = f(\log(1 - \xi) c_t)$

où X est le monomère, S le solvant et Y le dimère,

$$Y = k[S]^n [X]^i = k'[X]^i \quad (9)$$

et [5]

$$\log \xi c_t = \log \beta' + i \log(1 - \xi) c_t, \quad (10)$$

où c_t est la concentration totale de Cr et ξ , la fraction de cette concentration combinée au dimère.

Pour faire usage de la relation (10) dans le but de déterminer i , il faut connaître ξ pour chaque valeur de c_t .

A cette fin, nous avons mesuré la densité optique à 256 nm (v. tableau) et calculé ξ à l'aide de la relation :

$$\xi = \frac{D/c_t - e_X}{e_Y - e_X}, \quad (11)$$

où e_X et e_Y sont les valeurs des ordonnées obtenues par extrapolation, respectivement de $D/c_t = f(c_t)$ et $D/c_t = f(1/c_t)$.

Nous avons utilisé la relation (11) pour calculer ξ^3 et exprimé $\log \xi c_t = f(\log(1 - \xi) c_t)$. La figure 7 montre les moyennes de différentes valeurs et la droite de régression. Son équation est $y = 4,68 + 2,06 x$. La valeur du coefficient de corrélation r est 0,913 ($P < 0,001$ affirmant que les coefficients de régression ne sont pas différents de zéro). La bonne corrélation linéaire et la valeur de la pente sont ainsi en accord avec le mécanisme proposé (8).

III. Discussion. - L'ensemble de nos résultats permet d'envisager des mécanismes de réaction différents suivant la concentration initiale du chromate.

Pour des concentrations initiales $1 \cdot 10^{-4}$ et $7,5 \cdot 10^{-5} M$, la loi cinétique (ordre zéro) que nous avons trouvé régir les transformations - attribuées (v. p. 297 et (6)) à la réduction d'un complexe dimère du Cr^{VI} - peut s'interpréter selon notre hypothèse comme suit: ce dernier est, au commencement et durant un certain temps de réaction, en grand excès et de ce fait la vitesse de réaction est pratiquement indépendante de sa concentration. Les spectres des solutions $1 \cdot 10^{-4}$ et $7,5 \cdot 10^{-5} M$, avec des maximums mal résolus à environ 256 et 214 nm, seraient, ainsi, principalement dus à un mélange de deux dimères avec celui du Cr^{VI} en prépondérance, et la diminution indicatrice de la densité optique à 256 nm traduirait alors la décomposition du dimère du Cr^V selon (7). A ce propos, remarquons (fig. 4b) qu'après environ 200 min, le complexe dimère du Cr^{VI} ne serait plus en grand excès, ce qui explique que l'ordre de réaction change et devient supérieur à zéro.

Enfin, quant aux solutions $1,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-6} M$, nous attribuons les réactions que nous avons établies comme étant du type (3), à la scission du dimère du Cr^V en deux monomères selon (7).

On peut donc, en conclusion, proposer les réactions ci-dessous.

La réaction 1. serait conforme aux résultats obtenus par MISHRA & SYMONS par conductométrie ($\gamma = 3$), et la réaction 2. serait en accord avec la réduction (2) proposée par ces mêmes auteurs. Enfin, la réaction 3. expliquerait la présence de deux monomères du Cr^V mis en évidence également par ces auteurs et qui attribuent à ces

³⁾ Les extrapolations ont été effectuées par la méthode des moindres carrés. Tous les calculs concernant cette partie du travail ont été faits à l'ordinateur avec la collaboration de Mme R. BUFFLE que nous tenons à remercier ici.

complexes soit une structure à trois ligands hydrogénosulfate soit à un hydroxy et deux hydrogénosulfates.

1. $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2\text{Cr}(\text{HSO}_4)\text{—O—}(\text{HSO}_4)_2\text{.O.CrO}^- + 4\text{K}^+ + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{HSO}_3^-$
2. $\text{O}_2\text{Cr}(\text{HSO}_4)\text{—O—}(\text{HSO}_4)_2\text{.O.CrO}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{OCr}(\text{OH})(\text{HSO}_4)\text{—O—}(\text{HSO}_4)_2\text{CrO} + [\text{O}]$
3. $\text{OCr}(\text{OH})(\text{HSO}_4)\text{—O—}(\text{HSO}_4)_2\text{CrO} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} 2\text{OCr}(\text{OH})(\text{HSO}_4)_2$

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE et le FONDS NATIONAL ESPAGNOL grâce auxquels nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. & A. MARCANTONATOS & D. MONNIER, *Helv.* 48, 194 (1965).
- [2] H. C. MISHRA & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* 1962, 4411.
- [3] H. C. MISHRA & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* 1963, 4490.
- [4] S. GLASSTONE, "Textbook of Physical Chemistry", 2d ed., p. 1071, van Nostrand.
- [5] M. H. FLETCHER, *Analyt. Chemistry* 37, 550 (1965).

30. Zur Synthese von 3-Desoxy-aldulosensäuren

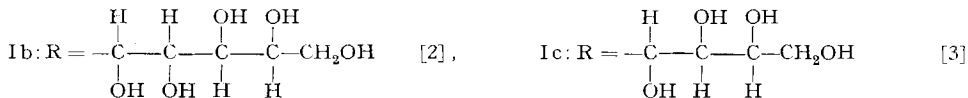
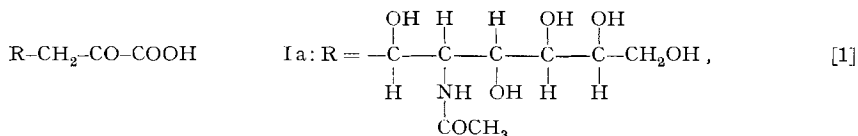
von Gerhard Baschang und Hans Fritz

Forschung Pharma und Zentrale Forschung, J. R. GEIGY A.G., Basel

(20. XII. 68)

Summary. The condensation of 2.4-ethylidene-erythrose with the sodium salt of diethylphosphono-piperidino-ethylacetate yields an enamino-lacton V which is converted under mild conditions into an α -keto ester, 2-oxo-3-desoxy-gluconic acid, and its quinoxaline derivative.

Eine allgemeine, schonende Synthese für 2-Oxo-3-desoxy-aldonsäuren ist bisher nicht bekannt geworden. Zu diesem Typ gehören die Verbindungen Ia–c [1–3], die in der Natur weit verbreitet sind.



Besonderes Interesse besitzt die N-Acetylneuraminsäure (Ia). Sie ist sowohl in der Wärme als auch unter alkalischen und sauren Bedingungen instabil. Für ihre Synthese kommen nur sehr schonende Verfahren in Frage, bei denen möglichst keine Stereoisomeren auftreten. Da ein früher beschriebenes Verfahren [4] zur Synthese von N-