

- [36] M. SCHELLENBERG, «Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations», Promotionsarbeit ETH, Zürich 1963.
- [37] G. KLOPMAN, J. Amer. chem. Soc. *90*, 223 (1968).
- [38] D. F. EVANS, P. M. RIDOUT & I. WARF, J. chem. Soc. *A* 1968, 2127.
- [39] G. KORTÜM, W. VOGEL & K. ANDRUSSOW, «Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution», Butterworths, London 1961.
- [40] G. C. HOOD, O. REDLICH & C. A. REILLY, J. chem. Physics *23*, 2229 (1955).
- [41] I. P. BELETSKAYA, E. I. FEDIN, L. A. FEDOROVA, A. B. KVASOV & O. A. REUTOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 221.
- [42] O. A. REUTOV & I. P. BELETSKAYA, «Reaction Mechanismus of Organometallic Compounds», Wiley, New York 1968.
- [43] H. ERLIENMEYER & M. LEO, Helv. *15*, 1171 (1932).
- [44] F. C. WITHMORE, «Organic Compounds of Mercury», The Chemical Catalog Company Inc., New York 1921.
- [45] K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, D. SEYBOLD & J. MÜLLER, J. organometal. Chemistry *6*, 298 (1966).

## 6. Contribution à l'étude du système quaternaire KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O: I. Les isothermes de 25° des systèmes ternaires limites

par A. Merbach et J. Gonella<sup>1)</sup>

Institut de Chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(12 XI 68)

*Summary:* The three ternary limiting isotherms of the system KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O are given for 25°. The system KCl–RbCl–H<sub>2</sub>O, with only one solid phase present, belongs to the type I of the ROOZEBOOM classification. A large miscibility gap is present in the systems RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O and KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O; in the latter the incorporation is almost negligible; they belong to ROOZEBOOM's type IV.

Les auteurs qui ont établi antérieurement les systèmes ternaires KCl–RbCl–H<sub>2</sub>O [1] [2], KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O [3] et RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O [3] indiquent qu'il existe un seul type de solution solide à température ordinaire dans ces systèmes. Le chlorure de césium d'une part et les chlorures de potassium et rubidium d'autre part n'étant pas isotypes, l'existence de deux types de cristaux mixtes au moins est requise par la théorie. Nous avons donc jugé utile de reprendre l'étude de ces systèmes afin d'éclaircir ce point.

1. *Technique de travail.* – 1.1. Les produits employés étaient de qualité *p.a.* «МЕРСК». Nous avons utilisé la technique de saturation de BRUNISHOLZ [4], qui s'est révélée supérieure aux autres [5]. Afin de contrôler l'obtention des équilibres de saturation et d'homogénéisation des cristaux mixtes, nous avons effectué deux essais de solubilité en utilisant la méthode des charges à double (désignées par A et B dans les tableaux); les charges ont tourné durant cinq semaines au minimum au thermostat (25,0° ± 0,1°).

1.2. Pour le dosage des solutions saturées et des corps de fond, nous avons utilisé les méthodes suivantes. Le chlorure a été déterminé potentiométriquement (électrode indicative d'Ag, électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, appareil de titrage à arrêt automatique Combi-Titreur 3D МЕТРОНМ). Les cations alcalins ont été dosés par absorption atomique; les conditions de travail et une étude des interférences sont publiées ailleurs [6].

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de J. GONELLA, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1968.

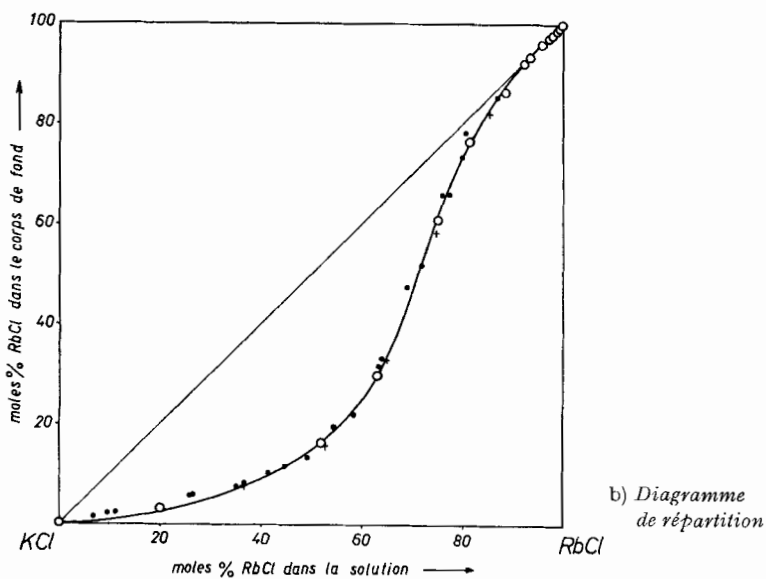
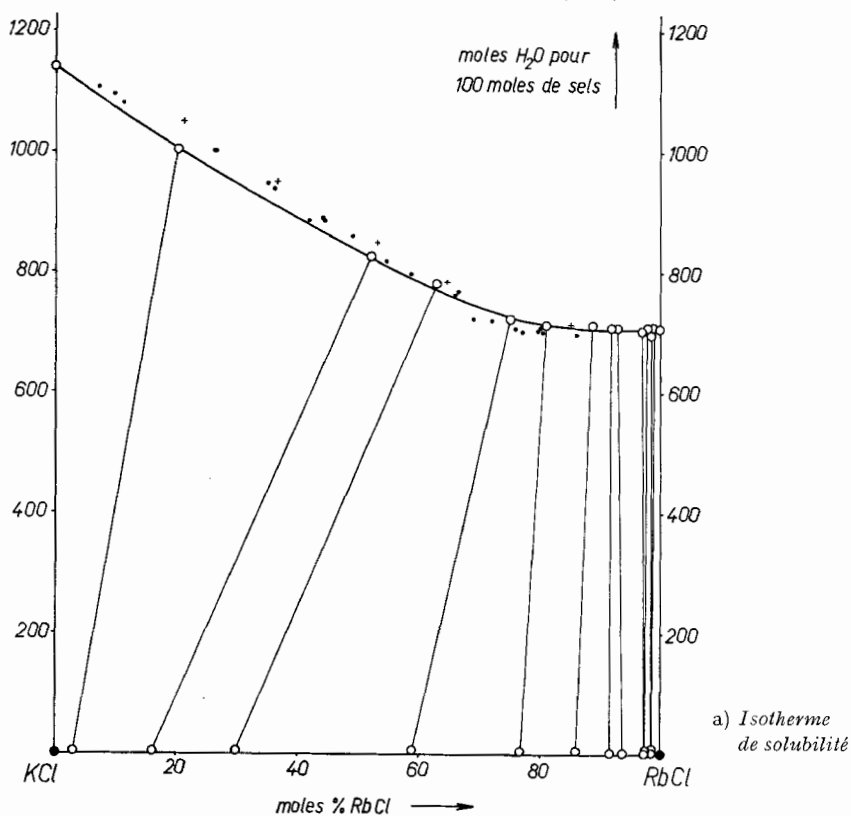


Fig. 1. Système  $KCl-RbCl-H_2O$  à  $25^\circ$   
 + Valeurs de D'ANS [1]; • Valeurs de MAKAROV [2]

1.3. On a établi le diffractogramme X de tous les corps de fond (méthode DEBYE-SCHERRER, générateur ENRAF, anode Cu, camera quadruple GUINIER-NONIUS). Lorsque la détermination précise des paramètres cristallographiques était indispensable, nous avons eu recours à un diffractomètre PHILLIPS PW 1010.

2. Le système  $KCl-RbCl-H_2O$ . Deux auteurs, D'ANS [1] et MAKAROV [2] ont étudié ce système jusqu'à 85 moles % de chlorure de rubidium. Nos résultats (tableau I et figure 1) se rapprochent le plus de ceux obtenus par D'ANS, MAKAROV, sans doute in-

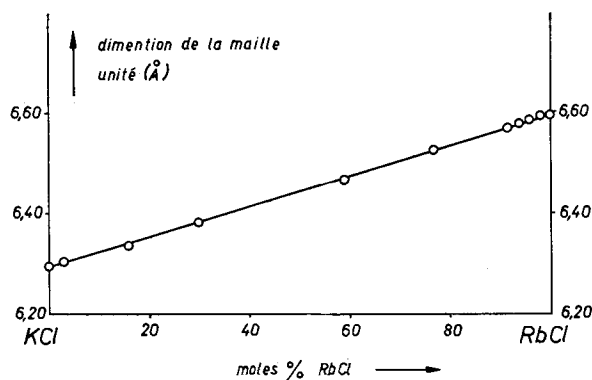


Fig. 2. Dimension des mailles cristallographiques des solutions solides (K, Rb)Cl

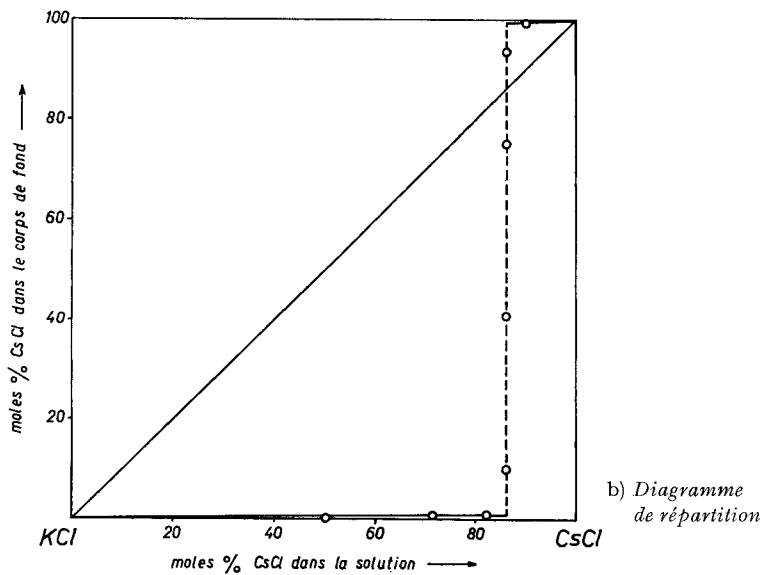
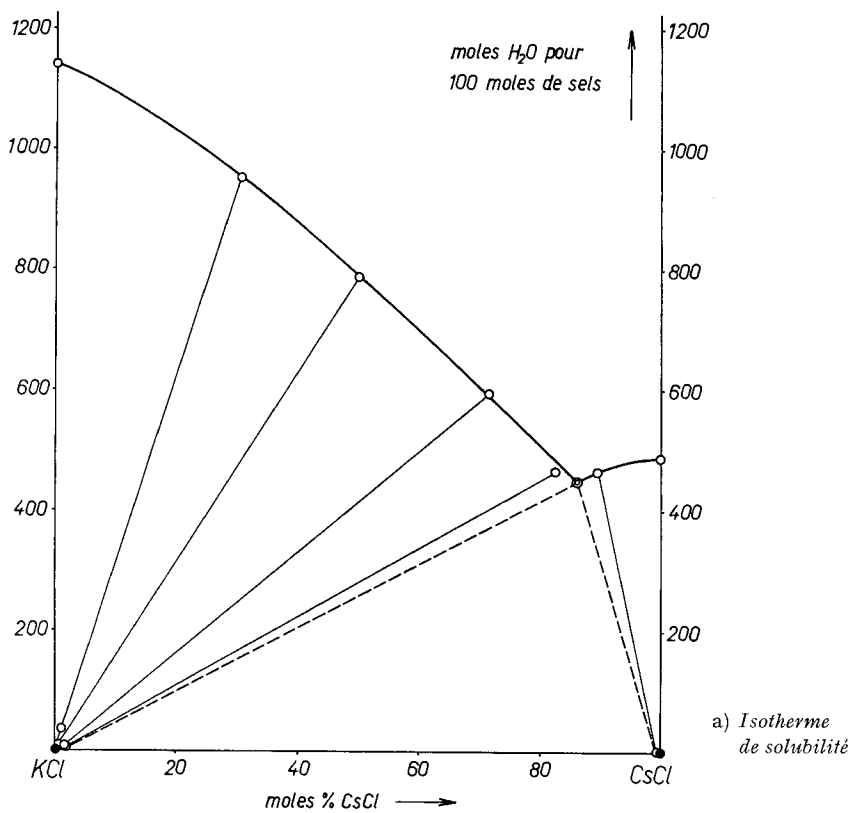
Tableau I. Isotherme de solubilité de 25°C du système  $KCl-RbCl-H_2O$

N°	solution saturée		corps de fond				dimension de la maille-unité Å
	moles % RbCl	cote d'eau	humide		sec		
			moles % RbCl	cote d'eau	moles % RbCl	phase solide	
1	0,0	1140	—	—	—	KCl	6,293
2	20,3	1003	3,1	3	3,0	I	6,305
3A	52,3	829	16,1	3	15,9	I	6,344
3B	52,0	821	16,0	4	15,8	I	6,347
3M	52,2	825	—	—	15,9	I	6,345
4	63,1	780	29,8	5	29,6	I	6,381
5	75,2	723	58,9	6	58,8	I	6,466
6	81,1	713	76,7	5	76,7	I	6,525
7	88,7	713	86,2	7	86,2	I	—
8	91,8	707	91,6	3	91,6	I	6,571
9	93,8	708	93,7	3	93,7	I	6,578
10	95,8	707	95,7	1	95,7	I	6,586
11	97,1	703	97,4	0,5	97,4	I	—
12	97,7	711	97,4	6	97,4	I	—
13	98,4	698	98,6	8	98,6	I	6,593
14	98,9	710	98,4	3	98,4	I	—
15	100,0	708	—	—	—	RbCl	6,595

moles % RbCl = 100 – moles % KCl

phase solide I: série continue de cristaux mixtes (K, Rb)Cl; système cubique faces centrées

charges 3A: RbCl préalablement dissous; 3B: KCl préalablement dissous; 3M: moyenne des charges A et B

Fig. 3. Système  $KCl-CsCl-H_2O$  à  $25^\circ$

duit en erreur par son mode de représentation du système, admet l'existence d'un maximum de solubilité. Le système appartient au type ROOZEBOOM I [7]; il présente un grand écart vis à vis de l'idéalité, car la courbe de répartition n'est pas du tout symétrique par rapport à la deuxième diagonale non dessinée du diagramme carré. Les diffractogrammes X des corps de fond confirment l'existence d'une série continue de solutions solides à la température de 25°. La variation des dimensions de la maille-unité en fonction de la composition des cristaux mixtes prouve la validité de la loi de VEGARD [8] dans ce système (fig. 2).

3. *Le système KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O.* Les chlorures de potassium et de césium n'étant pas isotypes (systèmes de cristallisation cubique à faces centrées et cubique centré respectivement), il doit exister une lacune de miscibilité dans ce système. Contrairement à cette prévision, PEREL'MAN [3] ne trouve qu'une seule série de cristaux mixtes. Signalons que dans une monographie, cet auteur cite, sans faire de rapprochement, une étude de WOOD [9] montrant l'existence à température ordinaire de deux séries de solutions solides, Cs(Cl, Br) et K(Cl, Br) dans le système Cs, K/Cl, Br. Nos résultats (tableau II et figure 3) montrent l'existence d'une lacune de miscibilité allant de 0,6 à 99,0 moles % de CsCl. Le système appartient au type ROOZEBOOM IV, car le point invariant de l'isotherme représente une solution à saturation congruente.

Tableau II. *Isotherme de solubilité de 25° C du système KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O*

N°	solution saturée		corps de fond humide		sec	
	moles % CsCl	cote d'eau	moles % CsCl	cote d'eau	moles % CsCl	phases solides
1	0,0	1140	–	–	–	KCl
2	30,5	952	1,1	36	0,0	I
3	50,1	787	0,4	8	0,0	I
4	71,5	595	1,4	8	0,4	I
5	82,4	465	1,7	6	0,7	I
6a	86,2	446	13,8	2	13,8	I + II
6b	86,4	450	41,2	1	41,2	I + II
6c	86,2	449	74,9	1	74,9	I + II
6d	86,2	456	93,4	1	93,4	I + II
7	89,5	464	99,4	0	99,4	II
8	100,0	487	–	–	–	CsCl

moles % KCl = 100 – moles % CsCl

point invariant de l'isotherme (moyenne des essais 6a, 6b, 6c et 6d) : 86,3 moles % CsCl, cote d'eau 450

limites d'incorporation:

phase solide I (système cubique faces centrées), (K, Cs)Cl: 0,6 moles % CsCl

phase solide II (système cubique centré), (K, Cs)Cl: 99,0 moles % CsCl

4. *Le système RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O.* Pour les mêmes raisons qu'indiqué sous 3., ce système doit également présenter une lacune de miscibilité. Nos résultats (tableau III et figure 4) confirment l'existence de cette lacune, mais elle n'est cependant pas aussi importante, car la différence des rayons ioniques des cations alcalins est plus faible. Les

limites d'incorporation ont été obtenues une première fois à l'aide du diagramme de répartition, par l'intersection des courbes de répartition avec la verticale correspondant à la concentration de la solution en équilibre avec les deux phases limites. La deuxième méthode est basée sur la connaissance des paramètres cristallographiques des solutions solides. La composition des cristaux mixtes en équilibre avec la solution

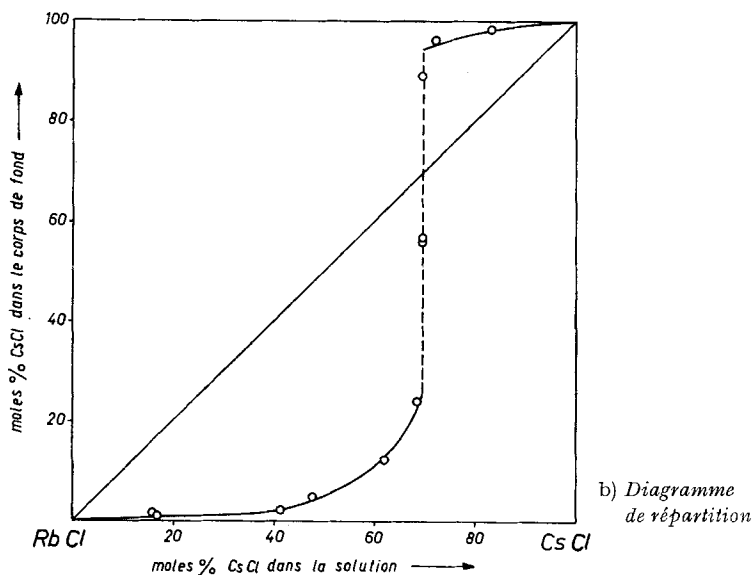
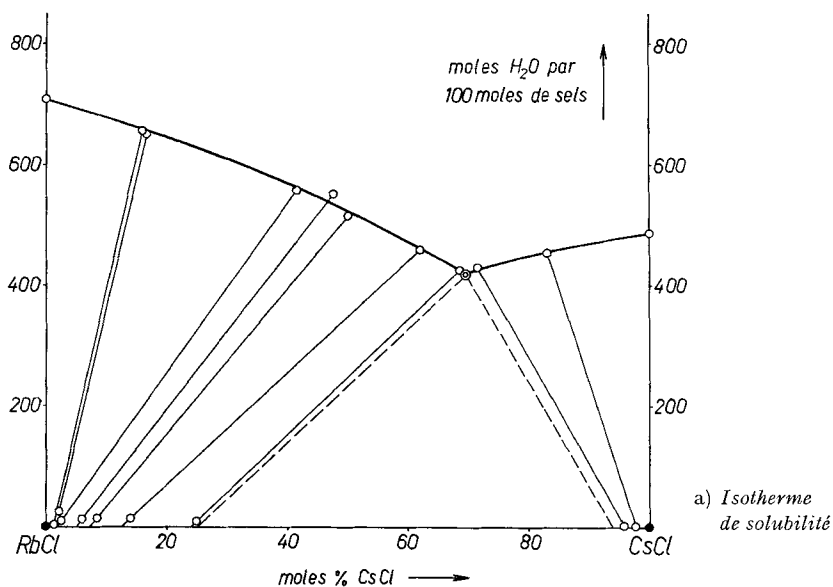


Fig. 4. Système  $RbCl-CsCl-H_2O$  à  $25^\circ$

invariante se lit sur la figure 5 si l'on connaît la dimension des mailles-unités des phases limites. Par les deux méthodes on obtient une lacune s'étendant de 25 à 95 moles % de CsCl.

Tableau III. Isotherme de solubilité de 25° C du système RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O

N°	solution saturée		corps de fond humide		sec		dimension de la maille-unité Å
	moles % CsCl	cote d'eau	moles % CsCl	cote d'eau	moles % CsCl	phases solides	
1	0,0	707	–	–	–	RbCl	6,596
2	16,0	656	2,2	25	1,6	I	–
3	16,8	650	1,3	4	1,2	I	6,598
4	41,5	557	2,4	9	2,2	I	–
5	47,6	533	5,9	13	4,9	I	6,608
6	49,8	515	8,4	15	6,9	I	–
7	62,1	459	14,0	14	12,4	I	6,630
8	68,5	425	24,8	9	24,1	I	6,646
9aA	69,5	421	56,3	3	56,2	I+II	–
9aB	69,6	420	56,8	6	56,6	I+II	6,647 4,119
9b	69,8	422	88,8	9	89,2	I+II	–
10	71,6	430	95,8	3	96,0	II	4,120
11	83,2	453	97,7	2	98,2	II	4,124
12	100,0	487	–	–	–	CsCl	4,125

moles % RbCl = 100 – moles % CsCl

point invariant de l'isotherme (moyenne des essais 9aA, 9aB, 9b): 69,6 moles % CsCl, cote d'eau 422

limites d'incorporation:

phase solide I (système cubique faces centrées), (Rb, Cs)Cl: 25 moles % CsCl

phase solide II (système cubique centré), (Rb, Cs)Cl: 94 moles % CsCl

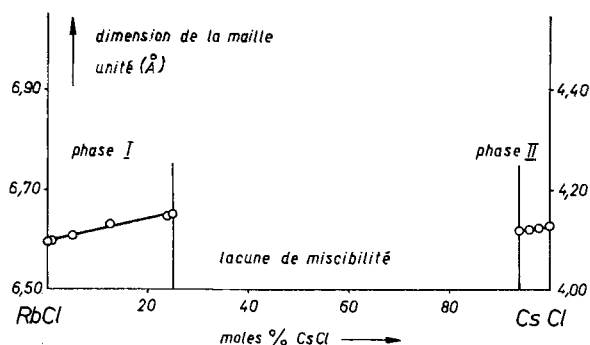


Fig. 5. Dimension des mailles cristallographiques des solutions solides (Rb, Cs)Cl et (Rb, Cs)Cl

Nous remercions M. ROCHAIX, Directeur de la Station fédérale d'essais agricoles de Lausanne, d'avoir aimablement mis à notre disposition le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 303, et M. J. P. QUINCHE de ses conseils judicieux. Nos remerciements vont également au Prof. R. WOODTLI pour

la mise à disposition du diffractomètre PHILIPS PW. 1010 de l'Institut de Minéralogie de l'Université de Lausanne. Les auteurs remercient sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière accordée pour ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. D'ANS & F. BUSCH, Z. anorg. allg. Chem. 232, 5337 (1937).
- [2] L. L. MAKAROV & A. P. RATNER, Zhur. fiz. Khim. 32, 1809 (1958).
- [3] F. M. PEREL'MAN, Rubidium and Caesium, Pergamon Press, Oxford 1965.
- [4] G. BRUNISHOLZ, J. P. QUINCHE & A. M. KALO, Helv. 47, 14 (1964).
- [5] A. MERBACH, Thèse, Faculté des sciences de l'Université de Lausanne, 1964.
- [6] A. MERBACH & J. GONELLA, Chimia 22, [1] n° 1, sous presse (1969).
- [7] B. ROOZEBOOM, Z. physikal. Chem. 8, 521 (1891).
- [8] L. VEGARD, Z. Physik. 5, 17 (1921).
- [9] L. J. WOOD & J. W. VOGT, J. Amer. chem. Soc. 66, 1259 (1944).

## 7. Ein neuer Abbau des Indolalkaloids Kopsin; chemische Korrelierung der Alkaloide vom Kopsin- und Pleiocarpin-Typ mit Minovincin<sup>1)</sup>

von A. Guggisberg, A. A. Gorman, B. W. Bycroft und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(19. XI. 68)

*Summary.* A new chemical degradation of (–)-kopsine is described which completely confirms the structure of this alkaloid. Correlation of (–)-aspidofractinine, (–)-pleiocarpine and (–)-kopsine with (–)-minovincine establishes the absolute stereochemistry of these bases. It appears that, in contrast to the aspidospermine group, all alkaloids containing the aspidofractinine skeleton possess the same absolute stereochemistry.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel ausgeführt, die Struktur **1** des heptacyclischen Alkaloids (–)-Kopsin [2] [3] durch einen weiteren chemischen Abbau zu beweisen. Dieser Abbau sollte gleichzeitig eine Verknüpfung von Kopsin mit den Alkaloiden der Aspidospermin-Gruppe erbringen; die absolute Konfiguration der letzteren ist bekannt [4] [5].

Der Kopsin-Abbau sollte mit der oxydativen Öffnung der  $\alpha$ -Ketol-Gruppierung (C(3)–C(22)) beginnen. Natriummetaperjodat in Wasser oder verdünnter Essigsäure griff das Alkaloid nur sehr langsam an; die Oxydationsprodukte bestanden zum grossen Teil aus Lactamen. In 2N schwefelsaurer Lösung, in der das N(b) vollständig protoniert ist, bewirkte Perjodsäure eine glatte Öffnung der Ketolgruppierung. Allerdings resultierte nicht die erwartete Ketocarbonsäure, sondern ihre  $\psi$ -Form, Kopsin-pseudosäure der Formel **2** (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Wichtige spektrale Daten von **2** sind: IR.<sup>2)</sup>: 3215 cm<sup>-1</sup> (OH, chel.), 1727 cm<sup>-1</sup> (Sechsring-Lacton) und 1681 cm<sup>-1</sup> (>N–COOCH<sub>3</sub>, chel.); NMR.<sup>3)</sup>: Singulette bei 9,03 ppm (OH, chel.) und 3,93

<sup>1)</sup> 133. Mitteilung über Alkaloide; 132. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Alle Infrarotspektren in Chloroform.

<sup>3)</sup> Alle NMR.-Spektren in CDCl<sub>3</sub>. Chemische Verschiebungen relativ zu internem Tetramethylsilan = 0 ppm.