

| Jahr | Bezeichnung des Meters                                          | Unsicherheit in Metern |
|------|-----------------------------------------------------------------|------------------------|
| 1799 | «Mètre des Archives»                                            | $\pm 10^{-5}$          |
| 1889 | Internationaler Prototyp                                        | $\pm 5 \cdot 10^{-7}$  |
| 1927 | Provisorisches Meter                                            |                        |
|      | Rote Cadmiumlinie (in Luft)                                     | $\pm 2 \cdot 10^{-8}$  |
| 1960 | Lichtwellenmeter, Orange<br>$^{86}\text{Kr}$ -Linie (im Vakuum) | $\pm 2 \cdot 10^{-9}$  |

Das altehrwürdige Archivmeter war auf etwa  $\pm 0,01$  mm unsicher, ein Fehler, den man um 1800 ohne weiteres glaubte zulassen zu dürfen. Der 90 Jahre später geschaffene Internationale Prototyp ist bereits 20mal genauer. Die Einführung der Interferenzoptik bewirkt bis 1927 eine nochmalige Verbesserung um den Faktor 25, wobei man allerdings nicht ausser acht lassen darf, dass der Anschluss der roten Cadmiumlinie an den Platin-Iridiumstab von 1889 mit einer Unsicherheit von  $\pm 3 \cdot 10^{-7}$  behaftet sein dürfte. Die neue Meterdefinition von 1960 bewirkt eine nochmalige Verbesserung um den Faktor 10 und erfüllt die ursprüngliche Forderung, die Längeneinheit auf ein Naturmass zurückzuführen.

Sind wir am Ende? Sicher nicht! Wenn man auch annehmen darf, dass das neue Lichtwellenmeter den Bedürfnissen der Wissenschaft und Technik in hervorragender Weise gerecht wird, so wäre es Beschränktheit und Vermessenheit zugleich zu glauben, dass ein weiterer Fortschritt nicht möglich ist. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass dabei ein optisches Messverfahren beibehalten werden wird. Eine künftige Definition müsste dann eine Strahlung benützen, die nach Intensität, Reproduzierbarkeit und Güte der Monochromasie sich noch erheblich genauer festlegen lässt als die gegenwärtig benützte  $^{86}\text{Kr}$ -Strahlung.

**Summary.** The history of the normal meter shows distinct steps of development. The meter itself was defined by French scientists as a national unit at the beginning of the great French Revolution and realized in 1799 by a platinum rod. A better reproduction of the unit of length was given in 1889 by a 90% Pt–10% Ir platinum bar of special cross section according to an international convention. Every substantial standard, however, has many disadvantages, besides the possibility of an entire loss by an accident. The red cadmium line was therefore used in 1893 to express the meter by the number of its wave lengths in air and a provisional resolution was adopted in 1927 on this basis. Much more suitable, however, is an orange line emitted at 63° K from the isotope  $^{86}\text{Kr}$ , which can be produced in a thermal diffusion column in the state of highest purity. Since 1960, the vacuum wave length of this element has served as the fundamental unit of length.

CH. HUYGHENS, *Die Pendeluhr*. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 192.

F. A. MÉCHAIN und B. J. DELAMBRE, *Grundlagen des dezimalen metrischen Systems*. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 181.

J. CH. BORDA und J. D. CASSINI, *Versuche über die Länge des Sekundenpendels in Paris*. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 181.

L. LANGEVIN, *Die Geschichte des metrischen Systems*. Ein langer Kampf gegen das Chaos, Impact, Science et Société 40, Heft 2 (1961); s. a. Unesco Kurier 3, Heft 3, 18 (1962).

D. MCKIE, *The Origins of the Metrique System*, Endeavour 22, 24 (1963).

R. VIEWEG, *Mass und Messen in Geschichte und Gegenwart*. Sonderdruck aus «Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen», Heft 70.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (teilweise mit H. J. DEBRAY), Literatur siehe: *Great Chemists* (Interscience Publishers New York 1961), p. 622.

K. CLUSIUS und G. DICKEL, *Darstellung der Isotope  $^{84}\text{Kr}$  und  $^{86}\text{Kr}$* . Z. physikal. Chem. (B) 52, 348 (1942).

A. S. DARLING, *Iridium-Platinum Alloys*. Platinum Metals Review 4, 18 (1960).

E. ENGELHARD und R. VIEWEG, *Über die neue Definition des Meters auf Grund einer Lichtwellenlänge*. Z. angew. Phys. 13, 580 (1961).

E. ENGELHARD, Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt 12, 6 (1961).

## Brèves communications – Kurze Mitteilungen – Brevi comunicazioni – Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Total Synthesis of Oestrogenic Hormones

A recently reported<sup>1</sup> 'straightforward' synthesis of oestrone prompts us to summarise more extensive related work completed several years ago<sup>2-4</sup>.

5, 6, 7, 8-Tetrahydro-8-methylindan-1, 5-dione (I;  $n = 1$ )<sup>5</sup>, on conversion to the potassium enolate by treatment with one equivalent of potassium *t*-butoxide in refluxing ben-

zene and removal of the benzene-alcohol azeotrope, and subsequent treatment with 2-*m*-methoxyphenylethyl bro-

<sup>1</sup> D. J. CRISPIN and J. S. WHITEHURST, Proc. chem. Soc. 1962, 356.

<sup>2</sup> G. A. HUGHES, M. Sc. Thesis, Manchester (1957).

<sup>3</sup> B. J. MCLOUGHLIN, Ph. D. Thesis, Manchester (1960).

<sup>4</sup> Belgian Patents 595387 and 600244 (granted March 23 and August 16, 1961, respectively).

<sup>5</sup> C. B. C. BOYCE and J. S. WHITEHURST, J. chem. Soc. 1959, 2022.

mid<sup>6</sup> gives the dione<sup>7</sup> (II;  $n = 1$ ), b.p. 180–185° (0.01 mm),  $\lambda_{\max}$  249 m $\mu$  ( $\epsilon$  9000). With polyphosphoric acid at 60° the latter is cyclised to the diene (III) which we<sup>8</sup> have previously converted to oestrone. A similar alkylation of  $\Delta^{5(10)}$ -9-methyloctalin-1,6-dione (I;  $n = 2$ )<sup>9</sup> gives the dione (II;  $n = 2$ )<sup>10</sup> (not obtained pure) since selective sodium borohydride reduction<sup>11</sup> followed by reduction with lithium and ammonium chloride in liquid ammonia, oxidation by chromium trioxide in pyridine and chromatography gives the dione (IV;  $n = 1$ ), m.p. 91–92°, previously synthesised by an unambiguous route<sup>10</sup>. Cyclisation of this dione with polyphosphoric acid at 80° gives ( $\pm$ )-D-homoequilenin methyl ether<sup>2</sup>, m.p. 209–212° (<sup>12</sup>, m.p. 212–214°),  $\lambda_{\max}$  (ethanol) 258, 268, 278, 308, 320 and 334 m $\mu$  ( $\epsilon$  4200, 5350, 5450, 1000, 1600 and 2000, respectively), semicarbazone m.p. 245° (<sup>12</sup>, m.p. 245°).

The dione (II;  $n = 1$ ) is also obtained by refluxing the trione (V)<sup>10</sup> with trimethylammonium benzoate in xylene, and is converted by sodium borohydride reduction<sup>11</sup> to the ketol (VI), m.p. 88–90°. Hydrogenation over 10% palladised charcoal in ethanol and oxidation with chromium

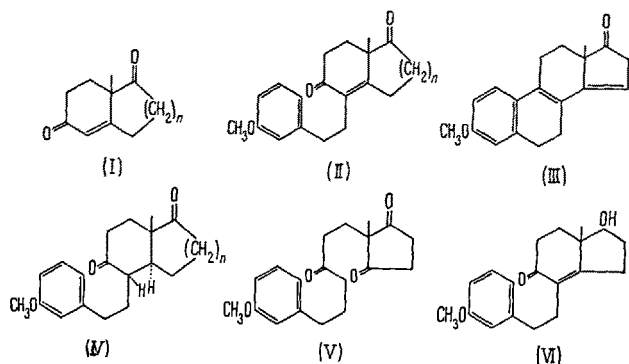
hydroindane system by catalytic hydrogenation of the ketol (VI) is notable in view of the failure<sup>13</sup> of the analogue lacking the 4-substituent to give any of the corresponding *trans*-ketol under the same conditions. Reduction of ( $\pm$ )-9(11)-dehydroestrone methyl ether with lithium or potassium and ammonium chloride in liquid ammonia or with hydrogen over palladium black in ethanol, followed by oxidation with chromium trioxide in acetone<sup>14</sup> gives ( $\pm$ )-oestrone methyl ether, m.p. 141–143° (<sup>15</sup>, m.p. 143–144°).

The trione (V) with pyridine hydrochloride at 220° for 30 min is converted to ( $\pm$ )-isoequilenin, m.p. 222–223° (<sup>16</sup>, m.p. 223–224°),  $\lambda_{\max}$  (ethanol) 267, 277, 289, 325, and 338 m $\mu$  ( $\epsilon$  6500, 6600, 4000, 2000 and 2350, respectively).

**Zusammenfassung.** Die Totalsynthesen von ( $\pm$ )-Östron, ( $\pm$ )-D-homo-Equilenin-methyläther und ( $\pm$ )-iso-Equilenin werden beschrieben.

H. SMITH<sup>17</sup>, G. A. HUGHES<sup>17,18</sup>,  
and B. J. McLOUGHLIN<sup>18,19</sup>

Chemistry Department, Manchester University, Manchester (England), January 11, 1963.



trioxide in pyridine then gives the dione (IV;  $n = 1$ ) cyclised by methanolic hydrochloric acid to ( $\pm$ )-9(11)-dehydroestrone methyl ether, m.p. 136–140°,  $\lambda_{\max}$  264 m $\mu$  ( $\epsilon$  18,800) in 60% overall yield from the dione (II;  $n = 1$ ). Direct catalytic hydrogenation of the dione (II;  $n = 1$ ) is less stereoscopic since acid cyclisation gives ( $\pm$ )-9(11)-dehydroestrone methyl ether in only 30–40% overall yield. The stereoselective production of a *trans*-hexa-

<sup>6</sup> J. F. COLLINS and H. SMITH, J. chem. Soc. 1956, 3441.

<sup>7</sup> Satisfactory elemental analyses have been obtained for this and other compounds described herein.

<sup>8</sup> G. A. HUGHES and H. SMITH, Chem. and Ind. 1960, 1022.

<sup>9</sup> S. SWAMINATHAN and M. S. NEWMAN, Tetrahedron 2, 88 (1958).

<sup>10</sup> G. A. HUGHES and H. SMITH, Proc. chem. Soc. 1960, 74.

<sup>11</sup> J. D. COCKER and T. G. HALSALL, J. chem. Soc. 1957, 3441.

<sup>12</sup> V. C. E. BURNOP, G. H. ELLIOT, and R. P. LINSTED, J. chem. Soc. 1940, 727.

<sup>13</sup> C. B. C. BOYCE and J. S. WHITEHURST, J. chem. Soc. 1960, 4547.

<sup>14</sup> A. BOWERS, T. G. HALSALL, E. R. H. JONES, and A. J. LEMIN, J. chem. Soc. 1953, 2555.

<sup>15</sup> W. S. JOHNSON, I. A. DAVID, H. C. DEHN, R. J. HIGHET, E. W. WARNHOFF, W. D. WOOD, and E. T. JONES, J. Amer. chem. Soc. 80, 661 (1958).

<sup>16</sup> W. E. BACHMANN, W. COLE, and A. L. WILDS, J. Amer. chem. Soc. 62, 824 (1940).

<sup>17</sup> Present address: Wyeth Laboratories Inc., Philadelphia (Pa., U.S.A.).

<sup>18</sup> Acknowledgments. We thank the Department of Scientific and Industrial Research for the award of maintenance grants.

<sup>19</sup> Present address: Imperial Chemical Industries Ltd., Macclesfield (Cheshire, England).

## Molekül-Massenspektrographie von Naturstoffen. Steroide<sup>1</sup>

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Verbindungen sowie der Molekulargewichtsverteilung in Substanzgemischen hat die Methode der Molekül-Massenspektrographie<sup>2,3</sup> mit Ionenbildung durch Anlagerung energiearmer negativer Ladungsträger neue Möglichkeiten erschlossen. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurde bisher bei Untersuchung von Paraffinen<sup>4</sup>, höheren Alkoholen und Fettsäuren<sup>5</sup>, kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>6</sup> und einigen weiteren Verbindungen unter Beweis gestellt, wobei Molekulargewichtsbestimmungen bis etwa  $M = 2000$  auf eine Masseneinheit genau durchgeführt wurden. Im Gegensatz zur herkömmlichen Massenspektrometrie, bei der normalerweise durch Elektronenstoß erzeugte, positiv geladene Bruchstückionen

der Ausgangsmoleküle untersucht werden<sup>3,7</sup>, tritt bei der Molekül-Massenspektrographie praktisch keine Molekülaufspaltung in Erscheinung.

<sup>1</sup> I. Mitteilung.

<sup>2</sup> M. V. ARDENNE, Kernenergie 1, 1029 (1958); Z. angew. Physik 11, 121 (1959).

<sup>3</sup> M. V. ARDENNE, Tabellen zur angewandten Physik, 2. Aufl. (Berlin 1962), Bd. 1, S. 606, 611, 725.

<sup>4</sup> M. V. ARDENNE, K. STEINFELDER und R. TÜMLER, Z. phys. Chem. 220, 240 (1962).

<sup>5</sup> M. V. ARDENNE, K. STEINFELDER und R. TÜMLER, Z. phys. Chem. 220, 105 (1962).

<sup>6</sup> M. V. ARDENNE, K. STEINFELDER und R. TÜMLER, Angew. Chem. 73, 136 (1961).

<sup>7</sup> J. H. BEYNON, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry (Amsterdam, London, New York, Princeton 1960).