

Δ^5 -17-Äthynyl-3*t*,17-dioxy-androsten erhaltenen Verbindung wurden noch die Drehwerte der folgenden Derivate unserer Dioxy-säure bestimmt:

Δ^5 -3*t*,17 α -Dioxy-ätio-cholensäure-methylester (IV):

19,47 mg Subst. in Dioxan zu 2 cm³ gelöst; $c = 0,9735$; $l = 1$ dm

$$\alpha_D^{20} = -0,49^\circ \pm 0,01^\circ; [\alpha]_D^{20} = -50,3^\circ \pm 1^\circ$$

Δ^5 -3*t*-Acetoxy-17 α -oxy-ätio-cholensäure-methylester (XII):

11,052 mg Subst. in Dioxan zu 3 cm³ gelöst; $c = 0,368$; $l = 2$ dm

$$\alpha_D^{18} = -0,40^\circ \pm 0,03^\circ; [\alpha]_D^{18} = -54^\circ \pm 4^\circ$$

Diese Drehwerte stimmen mit den von *L. Ruzicka* und *K. Hofmann*¹⁾ neuerdings angegebenen annähernd überein²⁾. Die Schmelzpunkte sind alle identisch.

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung von *Dr. Gysel* ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Ciba*
in Basel, Pharmazeutische Abteilung.

13. Absorption, par l'aldéhyde benzoïque, des radiations violettes et ultraviolettes proches du visible

par *B. Susz* et *E. Briner*.

(22. XII. 38.)

L'absorption de la lumière par l'aldéhyde benzoïque a fait l'objet de plusieurs séries de recherches qui ont porté sur le domaine ultraviolet du spectre lumineux. L'aldéhyde benzoïque à l'état de vapeur a été étudié par *Almasy*³⁾ dans l'intervalle des longueurs d'onde 2350 à 3750 Å. L'absorption des solutions alcooliques a été mesurée par *V. Henry*⁴⁾ de 2200 à 3810 Å, par *Marchlewsky* et *Mayer*⁵⁾ de 2200 à 3020 Å et par *Almasy*⁶⁾ de 2270 à 3750 Å; celle des solutions dans l'hexane, par *V. Henry* et *Castille*⁷⁾ de 2270 à 3570 Å et par *Almasy*⁶⁾ de 2270 à 3750 Å. Nous n'avons trouvé ni déterminations faites sur l'aldéhyde pur à l'état liquide, ni coefficients d'extinction, correspondant aux longueurs d'onde supérieures à 3810 Å, pour la

¹⁾ Siehe 49. Mitteilung „Über Steroide und Sexualhormone“. Abhandlung 19 im vorliegenden Heft dieser Zeitschrift.

²⁾ Die Aufklärung der kleinen Differenz in der Drehung der Dioxy-säure-methylester muss einem späteren Vergleich vorbehalten werden.

³⁾ *J. chim. phys.* **30**, 528 et 634 (1933).

⁴⁾ *Études de photochimie*, Paris, 1919, p. 147.

⁵⁾ *Bull. intern. Académie polonaise Sci. et Lettr. [A]* **1929**, 169.

⁶⁾ *J. chim. phys.* **30**, 713 (1933).

⁷⁾ *Tables annuelles de constantes*, Paris, VII, p. 805.

vapeur ou les solutions d'aldéhyde. Dans l'ultra-violet, l'aldéhyde benzoïque présente plusieurs maxima d'absorption, dont le plus marqué se trouve vers 2400 Å.

*Baeckström*¹⁾ a mesuré le rendement quantique de l'oxydation photochimique de l'aldéhyde benzoïque par les radiations ultra-violettes et, se basant sur les données de *V. Henri*, il a admis, pour les conditions de ses expériences faites aux longueurs d'onde 2540, 2800, 3130 et 3660 Å, une absorption totale de la lumière. Chaque quantum d'énergie lumineuse provoque alors l'oxydation de plusieurs milliers de molécules d'aldéhyde, ce qui prouve que cette oxydation photochimique s'accomplit selon un mécanisme de réaction en chaîne.

Mais l'aldéhyde benzoïque doit absorber les radiations de plus grandes longueurs d'onde, puisque, comme l'ont montré en particulier *Raymond*²⁾ et *Briner et Perrotet*³⁾, son oxydation est influencée par des radiations de la région visible du spectre ou de l'ultra-violet proche. En effet, les essais de ces auteurs ont été faits dans des appareils de verre ordinaire ou de verre Pyrex, éclairés par la lumière naturelle ou par des ampoules à incandescence. Or ces verres ne laissent passer que des radiations visibles et ultra-violettes proches. Il était donc intéressant d'étudier l'absorption correspondant aux longueurs d'onde supérieures à 3810 Å.

Nous avons utilisé la méthode de comparaison de deux spectrogrammes juxtaposés, obtenus en faisant traverser par le faisceau de lumière deux cuves contenant, l'une de l'aldéhyde benzoïque, l'autre de l'eau, cette dernière recevant de la lumière d'intensité réduite par un secteur tournant.

L'aldéhyde benzoïque a été employé sans dissolvant, à cause de sa très faible absorption dans la région spectrale étudiée. L'aldéhyde dit « pur » livré par les maisons de produits chimiques contient toujours des proportions variables d'acide benzoïque, dont une série de distillations sous pression réduite de gaz inertes ne parvient pas à assurer l'élimination. Nous avons donc fait deux séries de mesures d'absorption à des concentrations différentes d'acide benzoïque.

Dans la première série, l'acidité primitive de l'aldéhyde (de 0,5 à 1,1% d'acide benzoïque) a été conservée; dans l'autre, cette concentration a été portée à 9,3% par addition d'acide benzoïque pur. Des dosages volumétriques ont permis de contrôler l'acidité de ces solutions avant et après l'exposition à la lumière.

Dans l'hypothèse que les absorptions propres de l'aldéhyde et de l'acide ne sont en rien influencées par leur présence simultanée, nous avons procédé à une extrapolation numérique pour obtenir le coefficient d'extinction de l'aldéhyde benzoïque dépourvu d'acide. La formule utilisée se déduit facilement des lois de *Beer* et de *Lambert*⁴⁾:

$$\varepsilon = \frac{\frac{E_1 k_2}{l_1} - \frac{E_2 k_1}{l_1}}{C_1 k_2 - C_2 k_1}$$

ε : coefficient moléculaire d'extinction de l'aldéhyde benzoïque,

E_1, E_2 : extinction due à une épaisseur l (en cm) de solution 1 ou 2,

C_1, C_2 : concentration moléculaire de l'aldéhyde benzoïque dans les solutions 1 ou 2,

k_1, k_2 : concentration moléculaire de l'acide benzoïque dans les solutions 1 ou 2.

¹⁾ Am. Soc. **49**, 1460 (1927).

²⁾ J. chim. phys. **28**, 316, 421 et 480 (1931).

³⁾ Helv. **20**, 451 (1937).

⁴⁾ Il n'a pas été tenu compte du coefficient correctif de Schwarzschild.

L'extinction E est donnée expérimentalement en fonction des intensités à l'entrée (I_0) et à la sortie (I) des cuves d'absorption par l'ouverture relative du secteur tournant.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{2\pi}{\text{angle d'ouverture}}$$

Le coefficient d'extinction ε obtenu de cette manière ne diffère que très peu de celui qui serait donné directement par l'étude de l'aldéhyde non purifié en négligeant l'effet de l'acide benzoïque.

Le tableau suivant contient les résultats de nos mesures, qui sont reproduites graphiquement sur la figure, ainsi que quelques points relevés sur la courbe d'absorption donnée par *V. Henri* pour une solution alcoolique d'aldéhyde.

Tableau.
Coefficient d'extinction de l'aldéhyde benzoïque.

longueur d'onde (Å)	3818	3844	3852	3892	3917	3936	3940
log ε	1,30	1,10	1,00	2,86	2,79	2,73	2,71
longueur d'onde (Å)	3966	3996	4013	4020	4036	4060	—
log ε	2,48	2,18	2,00	2,00	3,77	3,44	—

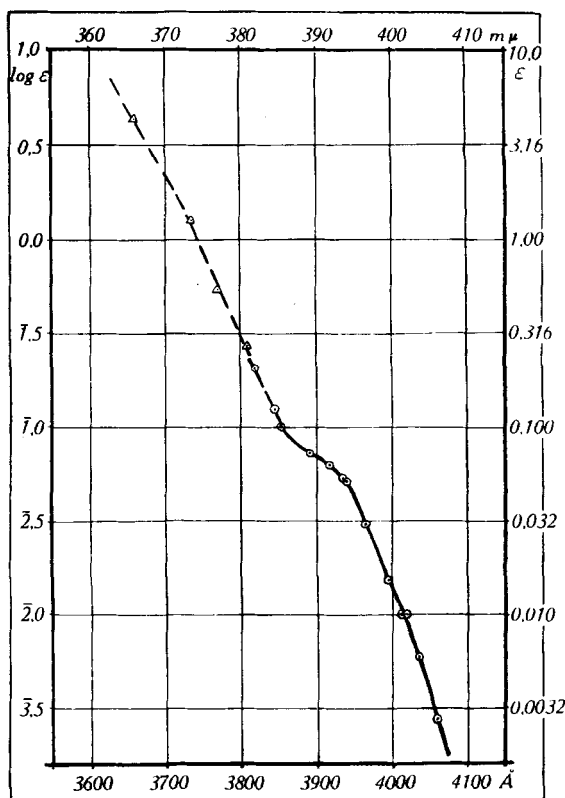


Fig. 1. Courbe d'absorption de l'aldéhyde benzoïque entre 3600 et 4100 Å.

On remarquera la parfaite concordance des valeurs extrêmes vers 3800 Å des mesures faites par *V. Henri* et par nous-mêmes.

La solution dans l'hexane étudiée par *Almasy* a une absorption plus forte pour 3750 Å que la solution alcoolique, mais la courbe est fortement descendante vers les grandes longueurs d'onde. En l'absence de valeurs pour la région que nous avons étudiée, il est impossible de faire une comparaison pour ce dernier dissolvant.

Au delà de 3800 Å, l'absorption diminue rapidement et régulièrement avec l'accroissement de la longueur d'onde, sauf dans la région 3870 à 3920 Å, où apparaît un palier peu marqué.

Ainsi, dans l'ultra-violet proche et dans le violet, l'absorption est très faible; mais elle possède cependant encore une valeur appréciable, ce qui explique les actions photochimiques observées. Pour la longueur d'onde 4080 Å, appartenant à la partie violette du spectre, l'absorption, représentée par le coefficient d'extinction, est de plus de 1000 fois inférieure à celle correspondant (d'après la courbe de *V. Henri* relative aux solutions dans l'alcool) à 3660 Å, la longueur d'onde la plus grande utilisée par *Baeckström* dans ses essais photochimiques sur l'aldéhyde benzoïque.

Les résultats de nos mesures nous seront utiles dans l'étude que nous avons entreprise sur l'oxydation photochimique, en lumière violette, de l'aldéhyde benzoïque.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Décembre 1938.

14. Steroidalkohole mit semicyclischer Doppelbindung

von **K. Miescher** und **C. Scholz**.

(23. XII. 38.)

Im Jahre 1937 wurde fast gleichzeitig von zwei Arbeitskreisen¹⁾ die interessante Mitteilung gemacht, dass es ihnen gelungen sei, an Ketone der Cyclopentano-phenanthrenreihe nach der bekannten Reaktion von *Nef*²⁾ Acetylen oder Acetylderivate anzulagern. Der erste so dargestellte Körper war das Äthynyl-androsten-diol, welches zufolge seiner dreifachen Bindung in der Seitenkette an C₁₇ zu mannigfacher Umwandlung befähigt ist. So wurden partielle und vollständige Hydrierung zur Vinyl- bzw. Äthyl-Gruppe mit Erfolg durchgeführt³⁾⁴⁾. Ebenso wurden Hydroxyl- und Oxido-Gruppen an die ungesättigte Seitenkette angelagert⁴⁾.

¹⁾ *L. Ruzicka* und *K. Hofmann*, *Helv.* **20**, 1280 (1937); *J. Kathol, H. Logemann* und *A. Serini*, *Naturwiss.* **25**, 682 (1937). ²⁾ *A.* **308**, 264 (1899).

³⁾ *L. Ruzicka, K. Hofmann* und *H. F. Meldahl*, *Helv.* **21**, 371, 597 (1938).

⁴⁾ *J. Kathol, H. Logemann* und *A. Serini*, *Naturwiss.* **25**, 682 (1937); *H. H. Inhoffen*, *Z. angew. Ch.* **51**, 173 (1938).