

161. Charakterisierung einfach ungesättigter Steroide durch ihr Absorptionsspektrum im kurzwelligen Ultraviolett

von **K. Stich**, **G. Rotzler** und **T. Reichstein**

(5. VI. 59)

Die einfache C=C-Doppelbindung zeigt im kurzwelligen UV. selektive Absorption mit einem starken Maximum ($\log \epsilon = \text{ca. } 3,6\text{--}4,1$), das je nach Substitution sowie Spannung (durch Ringbildung oder Herausdrehung der Substituenten aus der ebenen Lage) und je nach Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel zwischen ca. 160 und 206 $m\mu$ liegt¹⁻²²). Kürzlich zeigte TURNER²³), dass bereits gesättigte quartäre C-Atome bei 176 $m\mu$ eine merkliche Absorption besitzen, die bei Messungen unter ca. 188 $m\mu$ zu berücksichtigen ist. Die Bestimmung der genannten Absorption ist eines der besten Hilfsmittel zur Charakterisierung isolierter Doppelbindungen in Steroiden, Terpenen usw.

Eine grössere Anzahl von Resultaten, die mit einem Vakuum-CaF₂-Monochromator erhalten wurden, sind ganz kürzlich von TURNER publiziert worden²⁴). Leider

1) E. P. CARR & M. WALKER, *J. chem. Physics* **4**, 751 (1936) (Dampf und Lösung).

2) E. P. CARR & G. WALTER, *J. chem. Physics* **4**, 756 (1936) (Dampf und Lösung).

3) E. P. CARR & H. STÜCKLEN, *J. chem. Physics* **4**, 760 (1936); **6**, 55 (1938) (Dampf und Lösung).

4) W. C. PRICE, *Annual Reports Progr. Chemistry, London* **36**, 47 (1939).

5) J. C. BOYCE, *Rev. Mod. Phys.* **13**, 1 (1941) (Übersicht).

6) H. SPOONER & E. TELLER, *Rev. Mod. Phys.* **13**, 76 (1941) (Übersicht).

7) W. C. PRICE & W. T. TUTTE, *Proc. Royal Soc. London [A]* **174**, 207 (1940).

8) G. O. BURR & E. S. MILLER, *Chem. Rev.* **29**, 419 (1941) (Fettsäuren).

9) J. R. PLATT, I. RUSOFF & H. B. KLEVENS, *J. chem. Physics* **11**, 535 (1943) (Ketone, Octen, Fettsäuren).

10) J. R. PLATT & H. B. KLEVENS, *Rev. Mod. Phys.* **16**, 182 (1944) (mit sehr guten Literaturangaben).

11) I. I. RUSOFF, J. R. PLATT, H. B. KLEVENS & G. O. BURR, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 673 (1945) (Fettsäuren).

12) W. C. PRICE, *Chem. Rev.* **41**, 257 (1947).

13) A. D. WALSH, *Annual Reports Progr. Chemistry, London* **44**, 32 (1947) (Übersicht).

14) J. R. PLATT, H. B. KLEVENS & W. C. PRICE, *J. chem. Physics* **17**, 466 (1949) (Heptan-Lösung).

15) P. G. WILKINSON & H. I. JOHNSTON, *J. chem. Physics* **18**, 190 (1950) (Äthylen).

16) L. W. PICKETT, M. MUNTZ & E. M. MCPHERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4862 (1951) (Dampf).

17) M. ZELIKOFF & K. WATANABE, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 756 (1953) (Äthylen).

18) H. B. KLEVENS & J. R. PLATT, *Techn. Report 1953-1954, Part one*, p. 145 usw., bes. 169, Office of Naval Research Project Nr. 019101 (Olefine und andere).

19) W. J. POTTS, *J. chem. Physics* **21**, 191 (1953); **23**, 65 (1955) (Olefine bei tiefer Temperatur).

20) V. J. HAMMOND & W. C. PRICE, *Trans. Farad. Soc.* **51**, 605 (1955) (Äthylen).

21) R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* **41**, 751 (1932); **43**, 297 (1933); *J. chem. Physics* **3**, 522 (1933); **7**, 29 (1939); *Rev. Mod. Phys.* **14**, 265 (1942) (Theorie und Deutung existierender Daten).

22) R. S. MULLIKEN & C. C. J. Roothaan, *Chem. Rev.* **41**, 219 (1947) (MO calculations).

23) D. W. TURNER, *Chemistry and Ind.* **1958**, 626.

24) D. W. TURNER, *J. chem. Soc.* **1959**, 30.

existieren noch keine einfachen käuflichen Apparate, die es gestatten, Messungen mit Lösungen in dem Gebiet von 170–200 $m\mu$ auszuführen²⁶⁾. Die mühsame Vakuumtechnik kommt für den Chemiker für Routinemessungen kaum in Frage. Verschiedene Forscher haben daher den Verlauf des Absorptionsabfalls von ca. 205–220 $m\mu$ (also den langwelligen Ast der Absorptionskurve) benutzt und so mit Erfolg isolierte Doppelbindungen charakterisiert^{26–29)}. Über Versuche, die wahre Lage des Maximums mit bestehenden, relativ einfachen Hilfsmitteln angenähert zu bestimmen, wurde kürzlich berichtet³⁰⁾³¹⁾. Im folgenden wird eine weitere Verbesserung der Methodik und eine Anzahl von Resultaten beschrieben.

Kürzlich hatte unser Institut die Möglichkeit, ein selbstregistrierendes Spektralphotometer BECKMAN Modell DK 2 anzuschaffen³²⁾, das vom Werk aus der laufenden Fabrikation speziell ausgesucht worden war und das im kurzwelligen Gebiet besonders gute Durchlässigkeit und sehr wenig Streulicht besass. Letzteres entsprach nach Angaben der Lieferfirma den in Tab. 1 angegebenen Werten.

Tabelle 1. *Streulicht-Charakteristik des verwendeten Spektrophotometers*

| | | | | | | | | |
|---------------------|---------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| λ in $m\mu$ | 200–196 | 195 | 194 | 193 | 192 | 191 | 190 | 189 |
| Streulicht | <0,05 | <0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,7 | 0,8 | 2,0 | 2,4% |

Das Instrument besass ein abgedichtetes Gehäuse mit den nötigen Zuführungen, um den Sauerstoff durch ein Schutzgas (N_2) ausschliessen zu können. Als Lichtquelle für das kurzwellige Gebiet diente eine Wasserstofflampe. Obgleich auch dieses Instrument keinen vollwertigen Ersatz einer Spezialkonstruktion darstellt, war es uns damit möglich, gut reproduzierbare und recht verlässliche Absorptionsspektren von Lösungen auch im Gebiet zwischen 190–220 $m\mu$ ³³⁾ aufzunehmen, wenn die im exp. Teil genannten Bedingungen eingehalten werden. Eine orientierende Prüfung war unter günstigen Umständen bis 185 $m\mu$ möglich. Als Lösungsmittel diente wo immer möglich Cyclohexan; für darin unlösliche Stoffe wurde Alkohol verwendet. Eine zuverlässige Messung war dann nur von 195 $m\mu$ an möglich. Beide Lösungsmittel wurden selbstverständlich in möglichst reiner Form verwendet. Hingegen mussten wir bisher darauf verzichten, gelösten Sauerstoff (aus der Luft) auszuschliessen, weil dies im Rahmen der Routinemessung bisher nicht möglich war.

Um die Brauchbarkeit der Apparatur und die Zuverlässigkeit der gefundenen Werte abzuschätzen, haben wir zunächst das Streulicht der mit reinstem Stickstoff gespülten Apparatur ohne Küvetten, sowie mit den mit Cyclohexan oder Alkohol

²⁶⁾ Es soll ein italienisches Gerät mit Gitter-Monochromator käuflich sein, das Messungen von 185 $m\mu$ an erlaubt. Ferner wurde uns mitgeteilt, dass demnächst ein Schweizer Instrument mit Vakuum-Monochromator speziell für den genannten Zweck auf den Markt kommen soll.

²⁶⁾ P. BLADON, H. B. HENBEST & G. W. WOOD, *Chemistry and Ind.* **1951**, 866.

²⁷⁾ T. G. HALSAL, *Chemistry and Ind.* **1951**, 867.

²⁸⁾ G. EGLINGTON, E. R. H. JONES & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* **1952**, 2873.

²⁹⁾ O. H. WHEELER & J. L. MATEOS, *J. org. Chemistry* **21**, 1110 (1956).

³⁰⁾ H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, *Helv.* **39**, 1507 (1956).

³¹⁾ A. LARDON & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 904 (1958).

³²⁾ Wir danken der HACO A.G., Gümligen, auch hier bestens, die uns dies wertvolle Instrument schenkte.

³³⁾ Dies gilt für Cyclohexan als Lösungsmittel. In Alkohol waren die Messwerte nur von 195 $m\mu$ an zuverlässig. Von uns bestimmte Banden, deren Maxima bei 190 $m\mu$ (in Cyclohexan) oder darunter liegen, dürften mit einem systematischen Fehler behaftet und in Wirklichkeit etwas kurzwelliger sein.

gefüllten Quarzküvetten (Schichtdicke 0,101 cm), nach der von GIBSON³⁴⁾ beschriebenen Näherungsmethode mit Hilfe eines Filters aus Vycorglas³⁵⁾ bestimmt. Es ergaben sich die in Tab. 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2. Messung des über 220 m μ liegenden Streulichtes, in %

Apparat mit reinstem Stickstoff gespült. a) Apparat leer (ohne Küvetten); b) und c) mit Quarzküvetten und Lösungsmittel; d = 0,101 cm. Lichtquelle: Wasserstofflampe der Fa. BECKMAN

| λ in m μ | a) Apparat leer | b) mit Küvetten + Cyclohexan | c) mit Küvetten + Alkohol |
|-------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 200 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 199 | 0,00 | 0,00 | 0,10 |
| 198 | 0,00 | 0,00 | 0,22 |
| 197 | 0,00 | 0,02 | 0,41 |
| 196 | 0,00 | 0,10 | 0,72 |
| 195 | 0,02 | 0,20 | 1,70 |
| 194 | 0,04 | 0,30 | 3,50 |
| 193 | 0,06 | 0,42 | ~8 |
| 192 | 0,10 | 0,64 | |
| 191 | 0,2 | 1,00 | |
| 190 | 0,4 | 1,50 | |
| 189 | 0,7 | 2,30 | |
| 188 | 1,3 | 3,73 | |
| 187 | 2,3 | 6,5 | |
| 186 | 4,0 | ~12 | |
| 185 | 10 | | |

Wenn man einen Streulichtanteil von 1,5% als Grenze ansieht, bis zu der man noch brauchbare Werte erwarten kann, so zeigt sich, dass unter den verwendeten Bedingungen in Cyclohexan höchstens bis ca. 190 m μ und in Alkohol höchstens bis ca. 195 m μ gemessen werden kann³⁶⁾. Für einen jeweils um 3–5 m μ kurzwelligeren Bereich ist es immerhin möglich festzustellen, ob in diesem Gebiet noch eine starke Bande liegt. Um auch in dem oben definierten zuverlässigen Bereich den immerhin auftretenden Streulichtfehler abzuschätzen und, falls gewünscht, zu eliminieren³⁷⁾,

³⁴⁾ K. S. GIBSON in M. G. MELLON, *Analytical Absorption Spectroscopy*, p. 247–249, Verlag J. Wiley, New York 1950. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. LABHART, Basel, auch hier für seine Hilfe und seine wertvollen Ratschläge.

³⁵⁾ Es handelt sich um ein 3,3 mm dickes Plättchen, bezogen von der Firma BECKMAN INC., Fullerton, California USA. Das Material absorbiert alles Licht mit Wellenlängen unter 220 m μ ; es wird demnach nur das über 220 m μ liegende Streulicht gemessen.

³⁶⁾ Es wäre vermutlich möglich, den zuverlässigen Bereich gegen kürzere Wellen noch durch zwei einfache Massnahmen zu erweitern: 1. Die Verwendung von 0,01 cm Zellen sollte das Streulicht des Lösungsmittels 10fach verringern. Vom Gebrauch solcher Zellen mussten wir bisher absehen, da es uns nicht gelang zwei Zellen zu finden, die innerhalb 1% gleiche Dicke und Durchlässigkeit zeigten. 2. Die Entfernung von gelöstem Sauerstoff (aus der Luft aufgenommen) dürfte eine weitere merkbare Verbesserung gestatten.

³⁷⁾ Durch das Streulicht werden die gemessenen, scheinbaren Maxima gegenüber den wahren Maxima etwas gegen längere Wellen verschoben.

haben wir für die Gebiete mit einem Streulichtanteil von 0,1–1,5% die wahre Durchlässigkeit T_w nach Formel (a)³⁴⁾ berechnet:

$$(a) \quad T_w = \frac{T_g(I_{om} + I_{os}) - I_s}{I_{om}} ;$$

darin bedeuten:

T_w = wahre Durchlässigkeit = I_m/I_{om} ,

I_m = Intensität des aus der Lösung austretenden monochromatischen Lichtes,

I_{om} = Intensität des aus dem Lösungsmittel austretenden monochromatischen Lichtes,

I_s = Intensität des aus der Lösung austretenden Streulichtes,

I_{os} = Intensität des aus dem Lösungsmittel austretenden Streulichtes,

T_g = gemessene Durchlässigkeit = $(I_m + I_s)/(I_{om} + I_{os})$.

Da Vycorglas eine ähnliche Absorption zeigt wie unsere gemessenen Lösungen und das Streulicht aus längerwelligem Licht besteht, bei dem weder Vycorglas noch unsere Lösungen merklich absorbieren, können wir Formel (a) vereinfachen, indem wir $I_s = I_{os}$ setzen³⁸⁾. Die so erhaltenen korrigierten Werte wurden in Tab. 3 aufgenommen. Wie dort ersichtlich, sind diese Korrekturen für den als zuverlässig definierten Bereich recht gering.

Resultate. – In den Fig. 1 und 2 werden zunächst als Beispiele die Absorptionskurven von 3β -Acetoxy-cholesten-(5) (1) und von 3β -Acetoxy-ergosten-(8:14) (2) in % Durchlässigkeit (=T) wiedergegeben, genau wie sie vom Apparat registriert wurden³⁹⁾. Daraus errechnet sich der molare Extinktionskoeffizient ϵ nach der Formel (b)

$$(b) \quad \epsilon = -\frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{1}{T} \quad (40);$$

dabei bedeutet $T = I/I_0$ (= Durchlässigkeit)³⁹⁾.

Wie ersichtlich, wurden sehr deutliche Maxima erhalten, die jeweils auch sehr gut reproduzierbar waren⁴¹⁾. Ähnlich eindeutige Kurven erhielten wir (sofern nichts Gegenteiliges vermerkt) bei allen weiteren in Tab. 3 genannten Stoffen, so dass von einer Reproduktion dieser Kurven abgesehen werden kann.

Für die Stoffe (1) und (2) wurde die Lage des Absorptionsmaximums mit Vakuum-Ultraviolett-Monochromator durch Spezialisten auf dem Gebiet in den SHELL DEVELOPMENT LABORATORIES, Wood River, Ill. USA, ermittelt⁴²⁾. Sie fanden für (1)

³⁸⁾ Bei der Korrektur unserer Messungen wurde immer angenommen, dass $I_s = I_{os}$ sei.

³⁹⁾ Entspricht der gemessenen Durchlässigkeit T_g in Formel (a). Wir wählten zur Registrierung die Durchlässigkeit in % (und nicht die optische Dichte), weil es dann möglich ist, auch bei kleinen Substanzmengen mit derselben Verdünnung und (falls erwünscht) mit derselben Zelle Extinktionswerte zwischen 100 und 20000 zu messen. Dabei entfallen gewisse Fehler, die beim Verdünnen oder Zellenwechsel auftreten können. Um die Durchlässigkeit auch dann genau ablesen zu können, wenn sie sehr gering oder sehr hoch ist, werden jeweils noch Teile einer zweiten Kurve aufgenommen, bei der die Ordinaten durch elektrische Kompensation 10fach gedehnt werden. Der untere Teil (entspr. 0–10% Durchlässigkeit, jeweils als a bezeichnet) dient zur genauen Berechnung der starken Maxima, und der obere Teil (entspr. 90–100% Durchlässigkeit, jeweils als b bezeichnet) erlaubt die Erfassung schwacher Banden in 10facher «Vergrößerung». Zur genaueren Messung der letzteren wird aber zweckmässig die 1-cm-Zelle oder eine 10fach konzentriertere Lösung verwendet.

⁴¹⁾ Die Differenzen bei verschiedenen Messungen betragen fast stets weniger als 1 m μ , in der Regel weniger als 0,5 m μ .

⁴²⁾ Vgl. die Fussnote 29 bei A. LARDON & T. REICHSTEIN, Helv. 41, 904 (1958).

in Heptan $191\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,01$) und für (2) in demselben Lösungsmittel $206\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,05$). Die Übereinstimmung bei (2) ist vollständig, diejenige bei (1) darf als befriedigend bezeichnet werden⁴³). Wir glauben darin einen Beweis zu sehen, dass die von uns ermittelten Maxima den wahren Werten recht nahe kommen. Immerhin

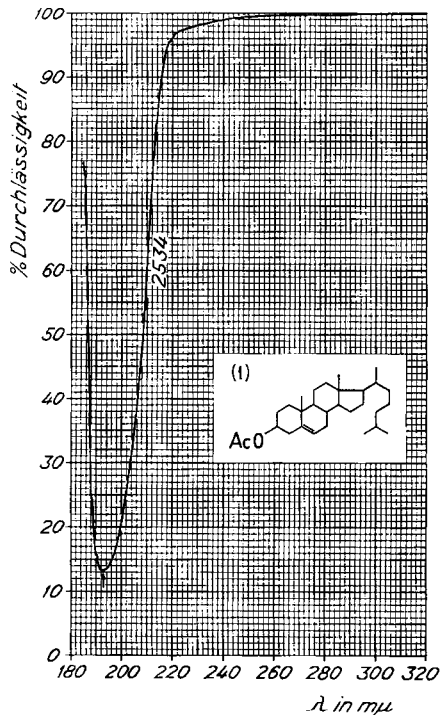


Fig. 1. Kurve 2534: UV.-Absorptionsspektrum von 3β -Acetoxy-cholesten-(5) (1) in Cyclohexan⁴⁰). Max. bei $193\text{ m}\mu$, $T = 13,3\%$ (entspr. $\log \epsilon = 3,94$, ber. auf $C_{29}H_{49}O_2 = 428,67$)

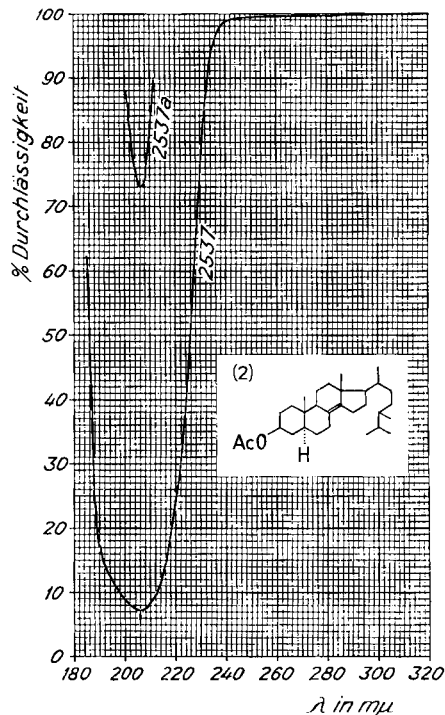


Fig. 2. Kurve 2537: UV.-Absorptionsspektrum von 3β -Acetoxy-ergosten-(8:14) (2) in Cyclohexan⁴⁰). Max. bei $206\text{ m}\mu$, $T = 7,3\%$ (entspr. $\log \epsilon = 4,05$, ber. auf $C_{30}H_{50}O_2 = 442,70$)

muss darauf hingewiesen werden, dass die Übereinstimmung mit den Werten von KLEVENS & PLATT¹⁸⁾⁴⁴) viel weniger gut ist⁴⁵). In Tab. 3 ist die von uns gefundene Lage und Höhe des Maximums für eine Anzahl verschiedener Modellsubstanzen zusammengestellt.





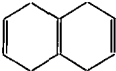
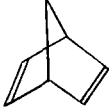
⁴⁰) Die Schichtdicke d war hier überall $0,101\text{ cm}$. Alle Stoffe mit bekanntem Molekulargewicht wurden in einer Konzentration von $c = 0,001\text{-m}$. gemessen.

⁴³) Das Maximum bei der im WOOD RIVER LABORATORY erhaltenen Kurve des O-Acetylcholesterols (1) ist sehr flach, so dass die ermittelte Lage mit einem Fehler von $\pm 1\text{ m}\mu$ behaftet sein dürfte.

⁴⁴) Vergleiche auch die in Tab. 2 bei LARDON & REICHSTEIN³¹) zitierten Werte.

⁴⁵) Diese Forscher fanden für Cholesterols (entspr. 1) in Heptan das Maximum bei $187\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,2$.

Tabelle 3. Maxima bei verschiedenen Modells-substanzen mit isolierten Doppelbindungen
Fehlergrenze bei λ_{\max} ca. $\pm 1 \text{ m}\mu$ ^{46a)}

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁴⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|--|--------|-----------------------------------|--|--|---|------------------------------|
| | | | λ_{\max} | log ϵ | λ_{\max} | log ϵ |
| (3)  Cyclohexen ⁴⁸⁾ | — | C A | 191 194,5 | 3,84 3,64 | <190 <194 | 3,86 ⁴⁹⁾ 3,66 |
| (4)  Tetramethyläthylen ⁵⁰⁾ | — | C A | 196,5 198 | 4,06 4,12 | 196,5 198 | 4,06 ⁵¹⁾ 4,12 |
| (5)  1,2-Dimethyl-cyclohexen ⁴⁸⁾ ⁵²⁾ | — | C A | 195 197 | 3,95 3,90 | 194,5 196 | 3,95 3,91 |
| (6)  1,2-Dimethyl-cyclo- hexadien-(1,4) ⁴⁸⁾ ⁵²⁾ | — | C A | 194 196 | 3,91 3,87 | 193 195 | 3,92 3,88 |
| (7)  Isotetralin ⁵²⁾ | 54–56° | C A | 193 196,5 | 3,87 3,80 | 191,5 195 | 3,89 3,82 |
| (8)  Bicycloheptadien ⁵³⁾ | — | C A | 189,5 (202) (213) (219) (227) 194,5 | 3,78 3,41 3,24 3,01 2,41 3,53 | <189 <194 | 3,81 3,54 |

⁴⁶⁾ Maxima bei 190 $\text{m}\mu$ oder darunter in Cyclohexan sowie unter 195 $\text{m}\mu$ in Alkohol sind mit einem grösseren Fehler behaftet, die Zahlen haben nur orientierenden Charakter. Bei Schultern ist die Wellenlänge in Klammern gesetzt.

^{46a)} Nach den Resultaten von TURNER²³⁾²⁴⁾ sind die von uns registrierten Maxima bei Steroiden mit nur zweifach substituierter Doppelbindung, soweit sie in Cyclohexan unter 191 $\text{m}\mu$ liegen, vermutlich nur Schultern. Trotzdem sind die gefundenen Werte (der scheinbaren Maxima) diagnostisch brauchbar, weil gesättigte Steroide unter gleichen Bedingungen keine solchen Maxima geben. Die in Cyclohexan über 191 $\text{m}\mu$ gefundenen Maxima halten wir für reell.

⁴⁷⁾ C = Cyclohexan, A = Alkohol.

⁴⁸⁾ Frisch durch präparative Gas-Chromatographie gereinigt.

⁴⁹⁾ KLEVENS & PLATT¹⁸⁾ fanden in Heptan $\lambda_{\max} = \text{ca. } 183,5 \text{ m}\mu$, log $\epsilon = 3,87$; W. J. POTTS¹⁹⁾ fand $\lambda_{\max} = 183 \text{ m}\mu$, log $\epsilon = 3,83$.

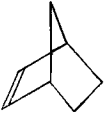

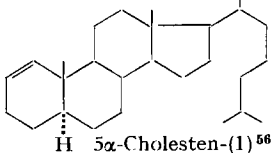
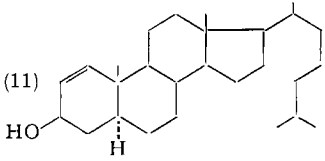
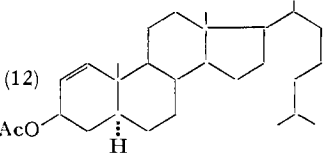
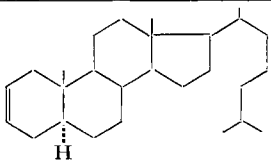
⁵⁰⁾ Ein hoch gereinigtes in Glasampulle eingeschmolzenes Präparat des NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Washington 25 D. C., das uns freundlicherweise überlassen worden war. Wir danken den Herren Dr. E. WICKERS & Dr. E. MOSETTIG auch hier für ihre Bemühungen.

⁵¹⁾ KLEVENS & PLATT¹⁸⁾⁴⁴⁾ fanden für ein genau gleiches Präparat in einer Mischung von Methylcyclohexan und Isopentan $\lambda_{\max} = \text{ca. } 189 \text{ m}\mu$ und log $\epsilon = 4,0$; W. J. POTTS¹⁹⁾ fand $\lambda_{\max} = 191,5 \text{ m}\mu$ und log $\epsilon = 4,0$.

⁵²⁾ Präparat von Herrn Prof. W. HÜCKEL, Tübingen.

⁵³⁾ Präparat der SHELL DEVELOPMENT COMP., erhalten von Herrn Prof. C. GROB, siehe Diss. A. GAGNEUX, p. 21, Basel 1957. Ob dieses Präparat völlig einheitlich war, wurde nicht geprüft.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁽⁴⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|--|------------|------------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (9)  Bicyclohepten ⁵⁴⁾ | — | C A | 196,5 197,5 | 3,95 3,88 | 196,5 197 | 3,95 ⁵⁵⁾ 3,88 |
| (9a)  <i>cis</i> -Tetramethyl- cyclobuten ^{54a)} | (Kp. 108°) | C | 193,5 | 4,00 | 193 | 4,01 |
| (10)  H 5 α -Cholesten-(1) ⁵⁶⁾ | 68–69° | C | 190,5 | 3,83 | 190 ^{46a)} | 3,84 |
| (11)  HO H 3 β -Hydroxy-5 α -cholesten-(1) ⁵⁷⁾ | 130–132° | C | 190 | 3,70 | 189 ^{46a)} | 3,72 |
| (12)  AcO H 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(1) ⁵⁷⁾ | 85,5 86° | C | 191 | 3,84 | 190,5 ^{46a)} | 3,86 |
| (13)  H 5 α -Cholesten-(2) ⁵⁶⁾ | 74–75° | C | 189,5 | 3,73 | 189,5 ^{46a)} | 3,75 |

⁵⁴⁾ Präp. von den Herren Prof. C. GROB & A. GAGNEUX.

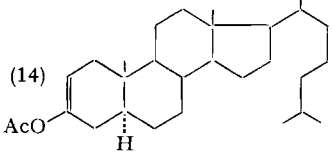
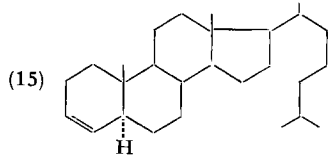
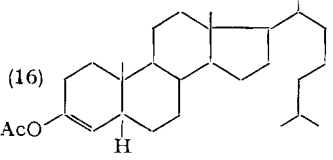
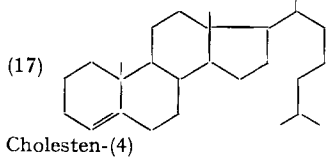
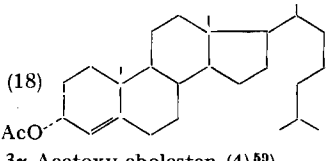
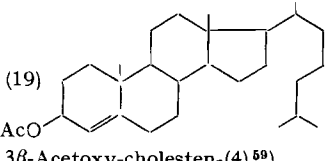
^{54a)} Präp. von Herrn Prof. R. CRIGEE, Karlsruhe.

⁵⁵⁾ S. STOKES & L. W. PICKETT, J. chem. Physics **23**, 258 (1955), fanden für den Dampf ein Maximum bei 196 m μ , $\log \epsilon = 3,73$.

⁵⁶⁾ Erhalten von Herrn Dr. R. B. TURNER, Houston, Texas. Es handelt sich hier um das von R. B. TURNER, W. R. MEADOR & R. E. WINKLER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4122 (1957), beschriebene Material.

⁵⁷⁾ Erhalten von Herrn Dr. CH. TAMM. Hergestellt nach R. ALBRECHT & CH. TAMM, Helv. **40**, 2216 (1957), und frühere Lit. daselbst.

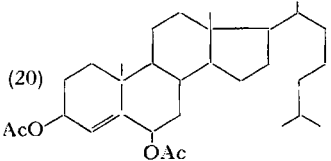
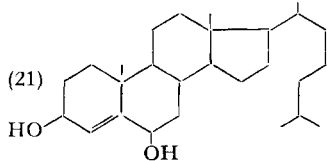
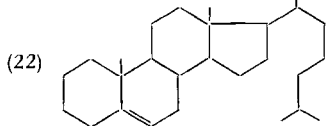
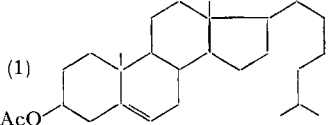
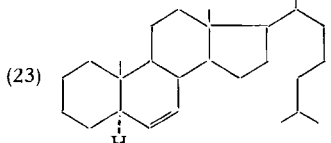
Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁵⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (14)  3-Acetoxy-5 α -cholesten-(2) ⁵⁸⁾ | 90–92° | C | 191,5 | 3,76 | 191 | 3,77 |
| (15)  5 α -Cholesten-(3) ⁵⁶⁾ | 73,5–74,5° | C | 191 | 3,84 | 190 ^{46a)} | 3,85 |
| (16)  3-Acetoxy-5 β -cholesten-(3) ⁵⁸⁾ | 88–89° | C | 192,5 | 3,78 | 191,5 | 3,79 |
| (17)  Cholesten-(4) | 80–83° | C | 194,5 | 4,00 | 194 | 4,03 |
| (18)  3 α -Acetoxy-cholesten-(4) ⁵⁹⁾ | 82–83° | C A | 197,5 200,5 | 4,15 4,20 | 197,5 200,5 | 4,15 4,20 |
| (19)  3 β -Acetoxy-cholesten-(4) ⁵⁹⁾ | 84–85° | C A | 197 199,5 | 4,12 4,14 | 197 199 | 4,12 4,14 |

⁵⁸⁾ Erhalten von Herrn Prof. W. G. DOUBEN, hergestellt nach W. G. DOUBEN, R. A. MICHELI & J. F. EASTHAM, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3852 (1952).

⁵⁹⁾ Präparat hergestellt von Herrn Dr. H. REICH nach R. SCHOENHEIMER & E. A. EVANS JR., J. biol. Chemistry **114**, 567 (1936).

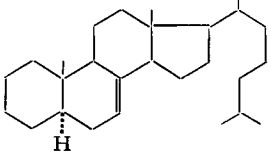
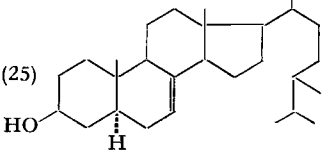
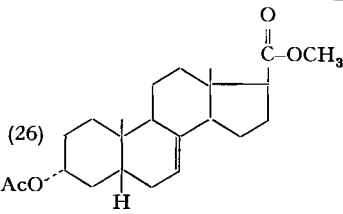
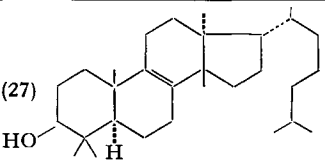
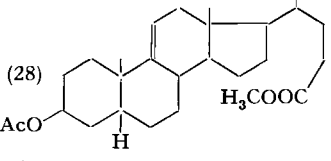
Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁽¹⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|----------|------------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (20)  3β,6β-Diacetoxy-cholesten-(4) ⁶⁰⁾ | 135–136° | C A | 196,5 198,5 | 4,08 4,04 | 196 198,5 | 4,08 4,04 |
| (21)  3β,6β-Dihydroxy-cholesten-(4) ⁶⁰⁾ | 253–256° | A | 199 | 3,96 | 199 | 3,96 |
| (22)  Cholesten-(5) ⁶⁶⁾ | 92–94° | C | 193,5 | 3,90 | 193 | 3,91 |
| (1)  3β-Acetoxy-cholesten-(5) ⁶¹⁾ | 112–113° | C A | 193 197,5 | 3,94 3,88 | 193 197 | 3,95 3,89 |
| (23)  5α-Cholesten-(6) ⁶⁶⁾ | 84–85° | C | 191,5 | 3,88 | 190,5 ^{46a)} | 3,89 |

⁶⁰⁾ Präp. der Herren Prof. C. GROB & Dr. E. SCHUMACHER, Basel. Herstellung siehe V. A. PETROW, O. ROSENHEIM & W. W. STARLING, sowie Diss. E. SCHUMACHER, Basel 1957.

⁶¹⁾ Käufliches Cholesterol wurde nach A. WINDAUS, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 518 (1906), ins Dibromid übergeführt. Das aus Äther-Eisessig kristallisierte Dibromid, Smp. 117–118°, wurde mit Zink in Essigsäure bei 20° entbromt. Das so erhaltene Cholesterol wurde mit (Ac)₂O und Pyridin acetyliert, das Acetylderivat an Al₂O₃ chromatographiert und aus Äther-Methanol kristallisiert.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ^(a) | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|--|----------|-----------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (24)  5 α -Cholesten-(7) ⁶²⁾ | 82–83° | C | 191 | 3,81 | 189,5 | 3,84 |
| (25)  3 β -Hydroxy-5 α -ergosten-(7) ⁶³⁾ | 157–161° | C A | 192 196 | 4,00 3,91 | 191 195,5 | 4,01 3,92 |
| (26)  3 α -Acetoxy-5 β -ätiën-(7)-säure- methylester ⁶⁴⁾ | 110–112° | C A | 191,5 196 | 3,90 3,79 | 190,5 195,5 | 3,92 3,80 |
| (27)  Tirucallen-(8)-ol-(3 β) ⁶⁵⁾ | 148–149° | C | 199 | 3,92 | 199 | 3,92 |
| (28)  3 β -Acetoxy-5 β -cholen-(9:11)- säure-methylester ⁶⁶⁾ | 184–186° | C A | 194,5 197,5 | 3,87 3,84 | 193,5 196,5 | 3,88 3,85 |

⁶²⁾ Dies Präparat war nach Angaben von Herrn Dr. TURNER nicht völlig rein und enthielt noch etwas Cholesten-(6).

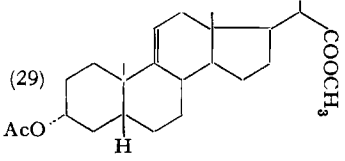
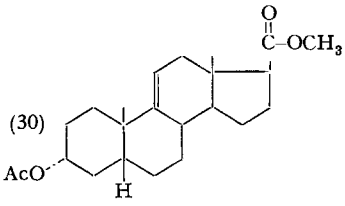
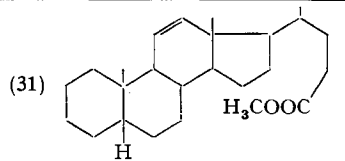
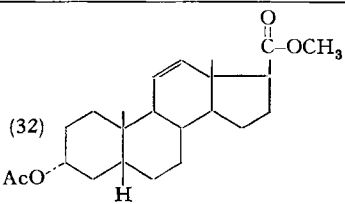
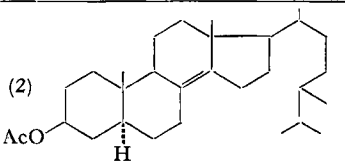
⁶³⁾ Erhalten von Herrn Prof. C. DJERASSI, Wayne University, Detroit.

⁶⁴⁾ Entspr. Präp. HPS 53 von H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, Helv. **39**, 1507 (1956).

⁶⁵⁾ Erhalten von Herrn Prof. D. H. R. BARTON, London.

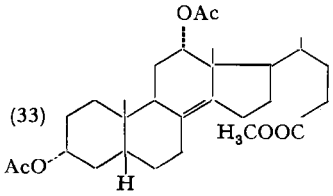
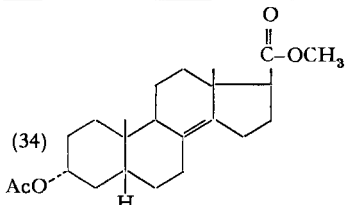
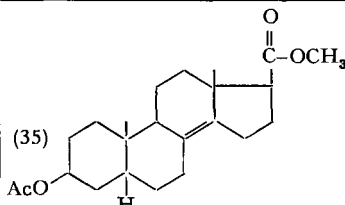
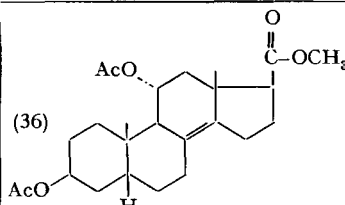
⁶⁶⁾ Präp. Dr. A. LARDON, bereitet aus 11 β -Hydroxy-Derivat mit SOCl₂ + Pyridin, nicht beschrieben. Identisch mit Präp. aus Vorversuch A. LARDON & T. REICHSTEIN, Helv. **37**, 448 (1954).

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁶⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (29)  3 α -Acetoxy-5 β -bisnorchole- (9:11)-säure-methylester ⁶⁷⁾ | 137–138° | C A | 194,5 197,5 | 3,88 3,84 | 194 196,5 | 3,88 3,85 |
| (30)  3 α -Acetoxy-5 β -ätien-(9:11)- säure-methylester ⁶⁷⁾ | 135–136° | C A | 196 197,5 | 3,84 3,81 | 195 196,5 | 3,84 3,81 |
| (31)  5 β -Cholen-(11)-säure- methylester ⁶⁸⁾ | 58–60° | C A | 193,5 197,5 | 4,03 3,95 | 193 197 | 4,03 3,96 |
| (32)  3 α -Acetoxy-5 β -ätien-(11)-säure- methylester ⁶⁹⁾ | 99–100° | C A | 192,5 196 | 4,01 3,92 | 191,5 196 | 4,02 3,92 |
| (2)  3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8:14) ⁷⁰⁾ | 110,5–112° | C A | 206 205 | 4,05 4,07 | 206 205 | 4,05 4,07 |

⁶⁷⁾ A. LARDON & T. REICHSTEIN, Helv. **28**, 1420 (1945).⁶⁸⁾ H. B. ALTHERR & T. REICHSTEIN, Helv. **25**, 805 (1942).⁶⁹⁾ A. LARDON & T. REICHSTEIN, Helv. **26**, 607 (1943).⁷⁰⁾ Hergestellt von Herrn Dr. O. SCHINDLER durch Hydrierung von O-Acetyl-ergosterol.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ^(*) | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|--|----------|-----------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (33)  3 α ,12 α -Diacetoxy-5 β -cholen- (8:14)-säure-methylester ⁷¹⁾ | 139–140° | C A | 203 202 | 4,11 4,12 | 203 202 | 4,11 4,12 |
| (34)  3 α -Acetoxy-5 β -ätien-(8:14)- säure-methylester ⁷²⁾ | 124–127° | C A | 202 201 | 3,79 3,78 | 202 201 | 3,79 3,78 |
| (35)  3 β -Acetoxy-5 β -ätien-(8:14)- säure-methylester ⁷³⁾ | 120–123° | C A | 203 201,5 | 4,10 4,08 | 203 201,5 | 4,10 4,08 |
| (36)  3 β ,11 α -Diacetoxy-5 β -ätien- (8:14)-säure-methylester ⁷⁴⁾ | 170–173° | C A | 202 201 | 4,07 4,08 | 202 201 | 4,07 4,08 |

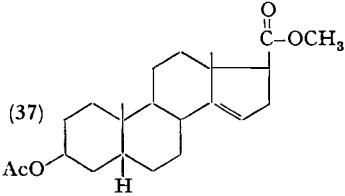
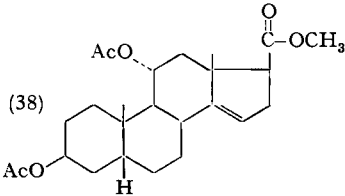
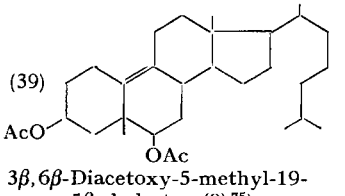
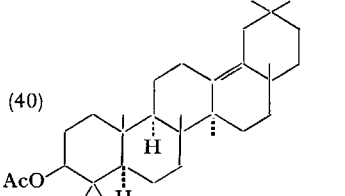
⁷¹⁾ Präp. von H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, Helv. **39**, 1507 (1956), Fussn. 61. Dort wurde mit weniger genauer Methodik in Cyclohexan ein Maximum an praktisch derselben Stelle gefunden.

⁷²⁾ Präp. HPS 54, vgl. H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, Helv. **39**, 1507 (1956), vielleicht nicht völlig rein.

⁷³⁾ Präp. AL. 448, siehe A. LARDON & T. REICHSTEIN, spätere Mitteilung.

⁷⁴⁾ A. LARDON & T. REICHSTEIN, Helv. **41**, 904 (1958).

Tabelle 3 (Fortsetzung)

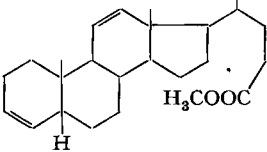
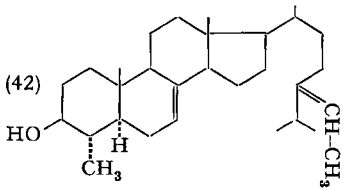
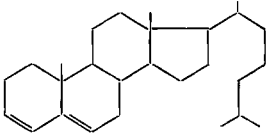
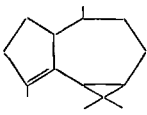
| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁷³⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|----------|-----------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (37)  3β-Acetoxy-5β-ätiën-(14)-säure- methylester ⁷³⁾ | 120–122° | C A | 194 196,5 | 3,92 3,86 | 194 196 | 3,93 3,87 |
| (38)  3β,11α-Diacetoxy-5β-ätiën-(14)- säure-methylester ⁷⁴⁾ | 102–104° | C A | 193,5 197,5 | 3,91 3,82 | 192,5 197 | 3,92 3,83 |
| (39)  3β,6β-Diacetoxy-5-methyl-19- nor-5β-cholesten-(9) ⁷⁵⁾ | 127–128° | C A | 201 200,5 | 4,19 4,14 | 201 200,5 | 4,19 4,14 |
| (40)  3-O-Acetyl-δ-amyrin ⁷⁶⁾ 77) = 3-O-Acetyl-oleanen-(13) | 205° | C A | 199 200 | 4,17 4,16 | 199 200 | 4,17 4,16 |

⁷⁵⁾ Präparat der Herren Prof. C. GROB & Dr. E. SCHUMACHER, Basel, hergestellt nach V. A. PETROW, J. chem. Soc. **1939**, 998. Vgl. TH. WESTPHALEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 1064 (1915). – J. L. D. DUNN, I. M. HEILBRON, F. F. PHIPERS, K. M. SAMANT & F. C. SPRING, J. chem. Soc. **1934**, 1576 (bes. 1580); H. LETTRÉ & M. MÜLLER, Chem. Ber. **70**, 1937 (1947). Die zwei entsprechenden Mono-O-acetyl-Derivate (vgl. Diss. E. SCHUMACHER, Basel 1957) zeigten in Cyclohexan Maximum bei 202 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,12$ und $4,14$); in Alkohol zeigte das 6-Mono-O-acetyl-Derivat ein Maximum bei 201 $m\mu$ ($4,11$) und das 3-Mono-O-acetyl-Derivat bei 202 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,14$).

⁷⁶⁾ Erhalten von Herrn Prof. O. JEGER, Zürich, vgl. L. RUZICKA & O. JEGER, Helv. **24**, 1236 (1941); L. RUZICKA, O. JEGER & J. NORZYBERSKI, Helv. **25**, 457 (1942). Mit weniger genauer Methodik wurde früher in Cyclohexan ein sehr ähnliches Max. bei 200 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,08$) gefunden³¹⁾.

⁷⁷⁾ Das Präparat war optisch nicht ganz rein.

Tabelle 3 (Schluss)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁽⁷⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|----------|------------------------------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (41)  5β-Choladien-(3,11)-säure- methylester ⁷⁸⁾ | 81–82° | C | 195 | 4,11 | 195 | 4,11 |
| (42)  Citrostadienol ⁷⁹⁾ | 159–161° | C | 193 | 4,01 | 192 | 4,03 |
| (43)  Cholestadien-(3,5) ⁸⁰⁾ | 76–77° | C | Schulter bei (ca. 188–198) (ca. 2,50) | | (ca. 188–198 2,50) | |
| | | | 228 | 4,23 | 228 | 4,23 |
| | | | 235 | 4,27 | 235 | 4,27 |
| | | | 244 | 4,07 | 244 | 4,07 |
| (44)  α-Gurjunen ⁸¹⁾ | — | C | 205 | 3,91 | 205 | 3,91 |
| | | A | 204 | 3,94 | 204 | 3,94 |

⁷⁸⁾ A. LARDON, P. GRANDJEAN, J. PRESS, H. REICH & T. REICHSTEIN, *Helv.* **25**, 1444 (1942). Die Lage der Doppelbindung im A-Ring ist nicht gesichert.

⁷⁹⁾ Präparat von Frl. Dr. A. WEIZMANN, vgl. A. WEIZMANN & Y. MAZUR, *J. org. Chemistry* **23**, 832 (1958); J. MAZUR, A. WEIZMANN & F. SONDHEIMER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6293 (1958); vgl. auch Y. MAZUR & F. SONDHEIMER, *ibid.* **80**, 6296 (1958).

⁸⁰⁾ Präp. von Herrn Dr. H. REICH, hergestellt nach R. SCHOENHEIMER & E. A. EVANS JR., *J. biol. Chemistry* **114**, 567 (1936), dort noch als Cholestadien-(2,4) formuliert. Das Präparat zeigte weitere schwache Banden bei 266 (2,74), 274,5 (2,74), 285 (2,65), 305,5 (2,48), 319 (2,29), $m\mu$ ($\log \epsilon$) die vielleicht teilweise von Verunreinigungen herrühren.

⁸¹⁾ Präparat von Herrn Prof. G. OURISSON, Strassburg. M. PALMADE & G. OURISSON, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 886, fanden das Maximum bei 204 $m\mu$ ($\epsilon = 10000$) in Methanol; das Präparat zeigte nur diese eine Bande.

Diskussion der Ergebnisse. – Bei der beschriebenen Arbeitsweise ist die Belichtungszeit kurz und die Lichtintensität sehr gering, wodurch die Gefahr der Ansammlung von Photolyseprodukten recht klein wird. Die Methode ist einfach und daher für Routinezwecke brauchbar. In der bisherigen Form erlaubt sie aber nur Messungen (in Hexan) bis ca. $190\text{ m}\mu$ auszuführen. Wie aus Tab. 3 ersichtlich, kann die Anwesenheit einer isolierten Doppelbindung (wenn keine störenden Substituenten vorhanden sind) trotzdem eindeutig ermittelt werden. Ausserdem ist es in der Regel möglich zu entscheiden, ob eine solche Doppelbindung 2, 3 oder 4 Substituenten trägt⁸²). Hingegen ist die Lage auch von Einfluss. So zeigen die vier Cholestene mit Doppelbindung an 1-, 2-, 3- und 6-Stellung recht ähnliche Maxima (in Cyclohexan bei ca. $189,5\text{--}190,5\text{ m}\mu$, also an oder bereits über der Grenze unseres als zuverlässig erachteten Messbereichs^{46a}); wir glauben, dass die kleinen Differenzen trotzdem signifikant sind, auch wenn die wahre Lage der Maxima vielleicht etwas kurzwelliger ist). Die 11-ständige Doppelbindung (Nr. 31 und 32) absorbiert aber merklich langwelliger ($191,5\text{--}193\text{ m}\mu$) und zeigt die höchste Extinktion. Es scheint von Interesse, die Lage dieser Maxima mit den von TURNER und Mitarb.⁸³) ermittelten Hydrierungswärmen zu vergleichen (Tab. 4).

Tabelle 4

Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima^{83a}) in Cyclohexan mit den molaren Hydrierungswärmen (in Eisessig bei 25°)

| Stoff | λ_{max} in Cyclohexan | $\log \epsilon$ | molare Hydrierungs- wärme in Kcal |
|--|---|----------------------|--------------------------------------|
| Cholesten-(1) (Nr. 10) | 190 | 3,84 | $27,30 \pm 0,24$ |
| Cholesten-(2) (Nr. 13) | 189,5 | 3,75 | $25,85 \pm 0,17$ |
| Cholesten-(3) (Nr. 15) | 190 | 3,85 | $27,97 \pm 0,14$ |
| Cholesten-(6) (Nr. 23) | 190 | 3,85 | $27,36 \pm 0,10$ |
| 3 α -Hydroxy-5 β -cholen-(11)-säure | 193 | 4,03 ⁸⁴) | $28,93 \pm 0,15$ |
| | 191,5 | 4,02 | |

Die 11-ständige Doppelbindung zeigt demnach auch eine besonders hohe Hydrierungswärme, und das Cholesten-(2) mit dem kurzwelligsten Maximum hat eine besonders kleine Hydrierungswärme. Als praktische Konsequenz ergibt sich, dass die 11-ständige Doppelbindung durch das UV.-Spektrum allein nicht von einer dreifach substituierten Doppelbindung unterschieden werden kann⁸⁵).

Die meisten dreifach substituierten, kernständigen Doppelbindungen bei Sterinen absorbieren bei ca. $192\text{--}195\text{ m}\mu$ (in Cyclohexan). Hier macht die 7-ständige eine

⁸²) Stoffe mit nur einfach substit. Vinylgruppe wurden noch nicht gemessen.

⁸³) R. B. TURNER, W. R. MAEDER & R. E. WINKLER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4122 (1957).

^{83a}) Die für die Stoffe 10, 13, 15 und 23 gefundenen Maxima sind evtl. nur Schultern^{46a}); trotzdem halten wir den Unterschied gegenüber der in Tab. 4 zuletzt genannten Δ^{11} -Verbindung für signifikant.

⁸⁴) Wir haben nur die Ester (31) und (32) gemessen. Die von TURNER und Mitarb.⁸³) verwendete Hydroxysäure dürfte ein sehr ähnliches Maximum zeigen.

⁸⁵) Vielleicht ist hierzu die Tetranitromethan-Methode von E. HEILBRONNER, Helv. **36**, 1121 (1953), besser geeignet, evtl. auch die Methode der Jodkomplexe von D. R. LONG & R. W. NEUZIL, Analyt. Chemistry **27**, 1110 (1955), die kürzlich von W. HÜCKEL & O. FECHTIG, Chem. Ber. **92**, 693 (1959), für Octaline benützt wurde.

Ausnahme (vgl. Nr. 24–26). Nach unseren Befunden⁸⁶⁾ absorbiert sie merklich kurzwelliger (bei ca. 190 m μ), so dass sie nicht eindeutig von einer zweifach substituierten differenziert werden kann.

Relativ eindeutig ist die Feststellung der vierfach substituierten Doppelbindung. Wenn man von den einfachsten Modellen (z. B. Nr. 5)⁸⁷⁾ absieht, liegt ihr Maximum stets über 196 m μ . Bei Sterinen liessen sich die schon früher⁸⁰⁾³¹⁾ festgestellten Unterschiede zwischen 8:9- und 8:14-ständiger Doppelbindung bestätigen (Nr. 27 und 2). Ebenso der kleine, aber merkliche Einfluss der Konfiguration an C-5 auf die Lage des Maximums der 8:14-Doppelbindung (vgl. Nr. 2 und 33–35). Zur Vorsicht in der Interpretation mahnen aber die Resultate bei den zwei- und dreifach ungesättigten Stoffen (6), (7) und (8). Die Verschiebung des Maximums bei (6) und (7) im Vergleich zu (5) gegen kürzere Wellen ist zwar verständlich, weil es sich um Überlagerung der Maxima einer vierfach mit einer bzw. zwei zweifach substituierten Doppelbindungen handeln könnte. Besonders auffallend ist aber, dass die Extinktion von (5) nach (6) und (7) nicht ansteigt, sondern eher etwas fällt. Die Stoffe (6) und (7) absorbieren so, wie wenn sie nur *eine* (und zwar eine dreifach substituierte) Doppelbindung enthielten. Zwei isolierte Doppelbindungen, die sich in der Nähe voneinander befinden, erschweren somit die praktische Deutung des Resultates beträchtlich⁸⁸⁾. Beim Ester (41) sowie beim Citrostadienol (42) gibt jede Doppelbindung wieder den ungefähr erwarteten Beitrag zur Extinktion, lediglich die Lage des Maximums ist bei (41) etwas langwelliger als erwartet⁸⁹⁾. Das auffallend langwellige Maximum des Bicycloheptens (9) wird der besonderen Spannung zugeschrieben⁵⁵⁾. Beim Bicycloheptadien (8) aber fanden wir das Hauptmaximum wieder merklich kurzwelliger und weniger intensiv als bei (9), entsprechend dem bei (6) und (7) festgestellten Effekt. Beim Vierring (9a) macht sich die Ringspannung im Gegensatz zu (9) in einer Verschiebung des Maximums gegen kürzere Wellen bemerkbar.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, stören HO-, AcO- und –COOR-Gruppen nicht⁹⁰⁾. Ein geringer Einfluss der Acetoxygruppe ist erwartungsgemäss feststellbar, wenn sie sich direkt an der Doppelbindung (vgl. die zwei Enolacetate (14) und 16)) sowie in β -Stellung dazu (vgl. (18) und (19)) befindet. Bei den Δ^1 -Derivaten ((11) und (12)) ist er jedoch kaum merklich⁹¹⁾. Eine Acetoxygruppe in γ -Stellung übt hingegen keinen merklichen Einfluss mehr aus, denn 3 β -Acetoxy-cholesten-(5) (1) absorbiert gleich wie Cholesten-(5) (22).

⁸⁶⁾ TURNER²⁴⁾ fand für die 7-ständige Doppelbindung viel langwelligere Maxima, die über 200 m μ liegen. Wir vermuten, dass eine Verwechslung vorliegen muss, da unsere Methode zwar an der Grenze ihrer Brauchbarkeit (bei 190 m μ und darunter) zu langwellige Maxima vortäuschen kann, aber kaum zu kurzwellige. Es ist bekannt, dass Steroide mit 7-ständiger Doppelbindung schwer rein zu haben sind.

⁸⁷⁾ Die kurzwelligen Maxima dieser einfachen Modelle sind nach TURNER²⁴⁾ auf die Abwesenheit der quartären C-Atome sowie auf geringere Spannung zurückzuführen.

⁸⁸⁾ Wie weit sie voneinander entfernt sein müssen, um einen ungefähr additiven Effekt zu erzeugen, muss noch festgestellt werden. Ebenso ist es unsicher, ob die Homokonjugation allein für den Effekt genügt oder ob die parallele Lage der zwei Doppelbindungen nötig ist.

⁸⁹⁾ Es handelt sich um ein sehr altes Präparat. Die Lage der Doppelbindungen ist nicht sicher bewiesen.

⁹⁰⁾ Wie stark die –COOR-Gruppe sich auswirkt, wenn sie sich in Homokonjugation zur Doppelbindung befindet, sollte noch geprüft werden.

⁹¹⁾ Das wahre Absorptionsmaximum des Cholestens-(1) (10) liegt vielleicht etwas kurzwelliger, als wir es fanden, weil hier die Grenze unseres zuverlässigen Messbereichs erreicht ist.

Wirkung von Aldehyd- und Keto-Gruppen. – Es interessierte uns, ob es möglich ist, die Absorption der isolierten Doppelbindung auch dann noch zu messen, wenn in derselben Molekel auch noch eine isolierte Aldehyd- oder Keto-Gruppe anwesend ist. Es ist bekannt, dass solche Carbonylgruppen im UV. drei Maxima bei ca. 290, 185 und 170 $m\mu$ zeigen⁹²⁾93). Von diesen ist das erste (schwache) und das letzte (starke) ausserhalb des hier interessierenden Messbereiches. Wichtig ist das zweite (mittelstarke, oft als N \rightarrow B Übergang bezeichnet). Bei Acetaldehyd liegt diese Bande bei ca. 180 $m\mu$ ⁹⁴⁾96), für andere Aldehyde konnten wir keine quantitativen Daten finden, dagegen sind eine Reihe einfacher Ketone genau gemessen⁹⁾92)93)18); sie zeigen die Bande bei ca. 185 $m\mu$. Obwohl dieses Maximum bereits kurzwelliger liegt als der von uns als zuverlässig betrachtete Messbereich, haben wir orientierungshalber auch noch einige Modellsubstanzen sowie einige Steroidketone in unserem Apparat gemessen. Die erhaltenen Zahlen (siehe Tab. 5) können für die bei 190 $m\mu$ und darunter liegenden Banden natürlich nur als grobe Orientierung dienen.

Wie aus Tab. 5 ersichtlich, liegen die Maxima der zwei geprüften Aldehyde so kurzwellig und sind zudem relativ so schwach¹¹⁶⁾, dass eine mindestens zweifach substituierte C=C-Doppelbindung daneben noch eindeutig feststellbar sein sollte¹¹⁷⁾. Hingegen werden Ketogruppen in der Regel die Bestimmung einer Äthylengruppe durch das Spektrum verunmöglichen oder erschweren¹¹⁹⁾. Immerhin ist die Extinktion der Ketogruppen deutlich geringer als diejenige der Äthylene. Bei bekanntem Molekulargewicht sollte es daher in geeigneten Fällen möglich sein, auch bei Ketonen durch das kurzwellige UV.-Spektrum wenigstens festzustellen, ob eine C=C-Doppelbindung anwesend ist oder nicht. Vierfach substituierte Äthylene sollten auch neben Ketogruppen in der Regel noch erkennbar sein. Für eine genauere Charakterisierung dürfte es sich empfehlen, die Ketogruppe zuerst mit LiAlH_4 zu reduzieren. Auch eine α,β -ungesättigte Ketogruppe (vgl. Nr. 52–55) wird in den meisten Fällen die eindeutige Erkennung einer zusätzlichen, isolierten Doppelbindung verunmöglichen⁸⁵⁾. Etwas weniger stark scheint die α,β -ungesättigte Estergruppe (z. B. Nr. 57) sowie die Diengruppierung (Nr. 43) zu stören.

Durch eine Doppelbindung in β,γ -Stellung (Homokonjugation) wird bekanntlich die Extinktion der schwachen Ketobande im 280–310 $m\mu$ Gebiet stark erhöht. Dies ist auch in den zwei hier gemessenen Beispielen (Nr. 58 und 59) feststellbar. Die Absorption der Äthylengruppe scheint dagegen wenig beeinflusst zu werden¹²⁰⁾.

⁹²⁾ J. R. PLATT & H. B. KLEVEN, *Rev. mod. Phys.* **16**, 202 (1944).

⁹³⁾ R. S. HOLDSWORTH & B. F. DUNCAN, *Chem. Reviews* **41**, 311 (1947).

⁹⁴⁾ B. PULLMAN & A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Masson & Cie, Paris 1952, p. 508. Zitiert nach WHELAND⁹⁵⁾.

⁹⁵⁾ G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, New York-London 1955, p. 280.

⁹⁶⁾ A. D. WALSH, *Proc. Royal Soc. London [A]* **185**, 176 (1946).

¹¹⁸⁾ Der starke Abfall der Extinktion bei der Messung in Alkohol dürfte vermutlich auf Bildung des Halbacetals beruhen.

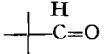
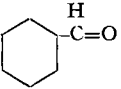
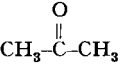
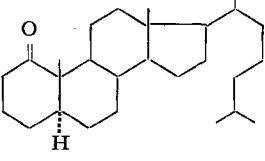
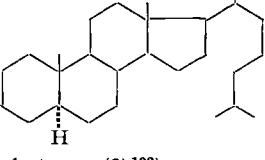
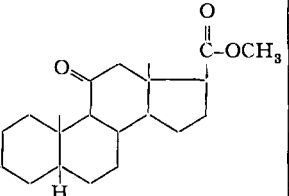
¹¹⁷⁾ Kürzlich wurde gezeigt¹¹⁸⁾, dass eine dreifach substituierte Doppelbindung in einem Steroid neben einer Aldehydgruppe und sogar neben einem gleichzeitig anwesenden Butenolidring im Spektrum noch eindeutig erkannt werden kann.

¹¹⁹⁾ W. SCHMID, H. P. UEHLINGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 72 (1959).

¹²⁰⁾ Auch bei den von TURNER²⁴⁾ aufgenommenen Ketonen mit isolierter Doppelbindung scheint der Einfluss der Ketogruppe teilweise in den Kurven sichtbar zu sein.

¹²⁰⁾ Die Maxima liegen alle etwas kurzwelliger als bei den analogen Derivaten ohne Ketogruppen (22 und 37), und die Extinktion ist merklich kleiner. Zur Deutung dieser Bande ist vermutlich das ganze homokonjugierte System in Betracht zu ziehen. Hier sollte nur auf die praktische Konsequenz aufmerksam gemacht werden.

Tabelle 5. Absorption einiger Aldehyde und Ketone⁹⁷⁾

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁹⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|----------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (45)  Trimethylacetaldehyd ⁹⁸⁾ ⁴⁸⁾ | — | C A | 187,5 194 | 2,43 1,60 | <187 193 | 2,45 1,65 |
| (46)  Cyclohexylaldehyd ⁹⁸⁾ ⁴⁸⁾ | — | C | 187 | 2,91 | <186 | >2,98 |
| (47)  Aceton ⁹⁹⁾ | — | C | 191 275 | 3,02 1,34 | 190 275 | 3,04 ¹⁰⁰⁾ 1,34 |
| (48)  5 α -Cholestanon-(1) ¹⁰¹⁾ | 86–87° | C A | 189,5 296 195,5 292 | 3,37 1,42 3,17 1,54 | 189 296 195,5 292 | 3,38 1,42 3,18 1,54 |
| (49)  5 α -Cholestanon-(3) ¹⁰²⁾ | 128–129° | C A | 188,5 195 279 | 3,34 3,21 1,48 | 187 194 279 | 3,36 3,22 1,48 |
| (50)  3 β -Acetoxy-11-keto-5 β -ätian- säure-methylester ¹⁰³⁾ | 130–132° | C A | 189,5 195 | 3,43 3,20 | 189 193 | 3,44 3,22 |

⁹⁷⁾ Die bekannte langwellige, schwache Bande wurde nicht überall gemessen.

⁹⁸⁾ Erhalten von Herrn Prof. H. DAHN, Basel.

⁹⁹⁾ Frisch destillierte Probe.

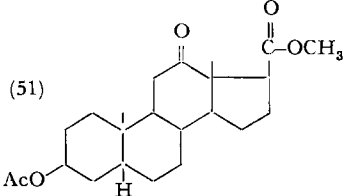
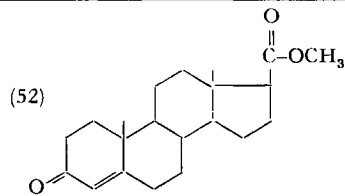
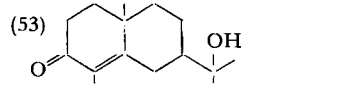
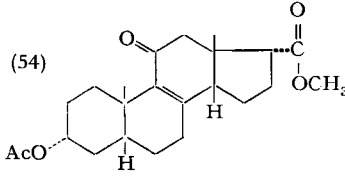
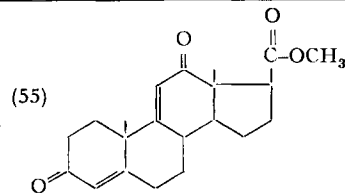
¹⁰⁰⁾ Aceton zeigt nach KLEVENS & PLATT¹⁸⁾, p. 156 Fig. 6, in Heptan ein Maximum bei ca. 186 m μ , $\log \epsilon = 2,76$.

¹⁰¹⁾ Erhalten von Herrn Dr. CH. TAMM, vgl. P. STRIEBEL & CH. TAMM, *Helv.* **37**, 1094 (1954).

¹⁰²⁾ Erhalten von Herrn Dr. O. SCHINDLER, vgl. O. DIELS & E. ABDERHALDEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 889 (1906).

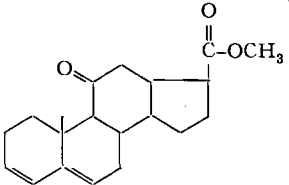
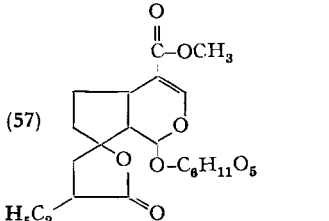
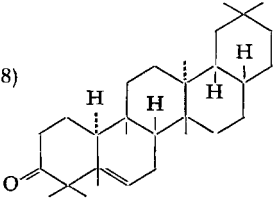
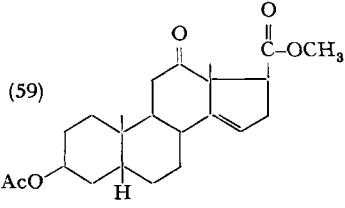
¹⁰³⁾ A. LARDON & T. REICHSTEIN, *Helv.* **26**, 705 (1943).

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ^(*) | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|----------|-----------------------------------|--|--|---|--|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (51)  3β-Acetoxy-12-keto-5β-ätien- säure-methylester ¹⁰⁴⁾ | 153–155° | C | 189 | 3,46 | 189 | 3,48 |
| (52)  3-Keto-ätien-(4)-säure- methylester ¹⁰⁵⁾ | 131–132° | C A | 188 231 271 330 | 3,55 4,31 2,41 1,65 | <186 231 271 330 | >3,60 4,31 2,41 1,65 |
| (53)  Carisson ^{106) 107)} | 78–79° | C | 187 239,5 | 3,49 4,18 | 186,5 239,5 | 3,54 4,18 |
| (54)  3α-Acetoxy-11-keto-5β,14β,17α- ätien-(8)-säure-methylester ¹⁰⁸⁾ | 108–110° | C A | 187,5 241 327 194 248 318 | 3,64 3,94 1,32 3,48 3,93 1,59 | ca. 186 241 327 193 248 318 | 3,70 3,94 1,32 3,50 3,93 1,59 |
| (55)  3,12-Diketo-ätiadien-(4,9:11)- säure-methylester ¹⁰⁹⁾ | 176–178° | C A | 188 232 ca. 332 239,5 318 | 4,00 4,42 1,98 4,41 2,07 | 187 232 ca. 332 239,5 318 | 4,02 4,42 1,98 4,41 2,07 |

¹⁰⁴⁾ S. PATAKI, K. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 1295 (1953).¹⁰⁵⁾ M. STEIGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **20**, 1040 (1937).¹⁰⁶⁾ K. MOHR, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 462 (1954).¹⁰⁷⁾ D. H. R. BARTON & E. J. TARLTON, *J. chem. Soc.* **1954**, 3492.¹⁰⁸⁾ Präparat AL 465, siehe spätere Publikation von A. LARDON & T. REICHSTEIN.¹⁰⁹⁾ J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **29**, 667 (1946).

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel) | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | | |
|---|----------|---------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|---------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | |
| (56)  11-Keto-ätadien-(3,5)-säure- methylester ¹¹⁰⁾ | 117–118° | C | 188,5 | 3,64 | 187 | 3,67 | |
| | | | 227 | 4,28 | 227 | 4,28 | |
| | | | | 234 | 4,31 | 234 | 4,31 |
| | | | | (243) | 4,07 | (243) | 4,07 |
| | | | A | (197) | 3,62 | (197) | 3,62 |
| | | | | 226 | 4,27 | 226 | 4,27 |
| | | | | 233 | 4,29 | 233 | 4,29 |
| | | | | (241) | 4,08 | (241) | 4,08 |
| (57)  Tetrahydro-desoxy-plumierid ¹¹¹⁾ | 167–168° | A | 192,5 | 3,42 | <192 | >3,49 | |
| | | | | | 235 | 4,06 | 235 |
| (58)  Alnusenolon ¹¹²⁾ | 243–244° | C | 191,5 | 3,83 | 191 | 3,84 | |
| | | | | | ca. 294 | 1,71 | ca. 294 |
| (59)  3β-Acetoxy-12-keto-5β-ätien-(14)- säure-methylester ¹¹³⁾ | 104–105° | C | 192 | 3,75 | 191 | 3,76 | |
| | | | | 292 | 2,08 | 292 | 2,08 |
| | | | A | 195,5 | 3,80 | 195 | 3,82 |
| | | | 289,5 | 2,16 | 289,5 | 2,16 | |

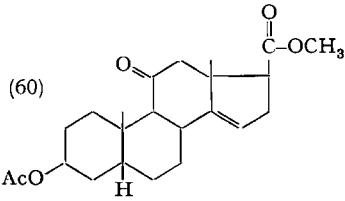
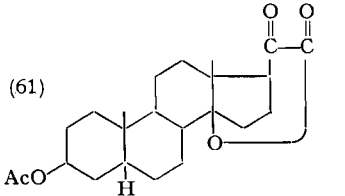
¹¹⁰⁾ Präparat TR 736, als Nebenprodukt entstanden bei der Pyrolyse von 3-Succinyloxy-6β-hydroxy-11-keto-5α-ätiansäure-methylester, *Helv.* **29**, 1913 (1946), nicht beschrieben. Das Präparat zeigte noch weitere schwache Banden; in Cyclohexan lagen sie bei 275 (1,98), 285 (1,90), 305 (1,80) und Schulter bei 323 (1,55) $m\mu$ ($\log \epsilon$).

¹¹¹⁾ Erhalten von Herrn Prof. H. SCHMID, Zürich, entspricht Formel X in *Helv.* **41**, 1109 (1958).

¹¹²⁾ Präparat von Herrn Prof. F. S. SPRING, vgl. J. M. BARTON, F. S. SPRING, R. STEVENSON & J. L. STEWART, *Tetrahedron* **2**, 246 (1958).

¹¹³⁾ Präparat von Herrn H. TOBIAS, vgl. O. SCHINDLER, *Helv.* **39**, 1698 (1956).

Tabelle 5 (Schluss)

| Stoff | Smp. | Lösungs- mittel ⁽⁷⁾ | Registriert | | Korrigiert für Streulicht nach Formel (a) | |
|---|----------|-----------------------------------|------------------|-----------------|---|-----------------|
| | | | λ_{\max} | $\log \epsilon$ | λ_{\max} | $\log \epsilon$ |
| (60)  3β-Acetoxy-11-keto-5β-ätiene-(14)- säure-methylester ¹¹⁴⁾ | 152–154° | C | 191,5 | 3,91 | 191 | 3,92 |
| | | | 296 | 1,43 | 296 | 1,43 |
| | | A | 196 | 3,80 | 195 | 3,82 |
| | | | 293 | 1,51 | 293 | 1,51 |
| (61)  3β-Acetoxy-14-hydroxy-20-keto- 5β-pregnan-21-säure-lacton- (21 → 14) ¹¹⁵⁾ | 235–239° | C | 192 | 3,45 | 192 | 3,45 |
| | | A | 202 | 3,44 | 202 | 3,44 |

Soweit wir feststellen können, stehen die hier erhaltenen Resultate im allgemeinen in Übereinstimmung mit denjenigen von TURNER²⁴⁾, insbesondere gilt dies für die Steroide mit 3- und 4-fach substituierter Doppelbindung. Lediglich für die Δ^7 -Steroide besteht eine starke Diskrepanz⁸⁶⁾¹²¹⁾. Von den Steroiden mit nur zweifach substituierter Doppelbindung ist das Pregnen-(2)-on-(20) wegen störender Ketogruppe für einen Vergleich ungeeignet. Für Cholesten-(2) fand TURNER erst nach Abzug der Absorption des Cholestans ein Maximum, das merklich kurzweiliger lag als unser Wert (Nr. 13 in Tab. 3). Vermutlich ist unser Wert zu hoch, da hier die Grenze unseres zuverlässigen Messbereichs erreicht ist.

Wir möchten allen Donatoren für die uns freundlichst überlassenen Substanzproben auch hier unsern besten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel: Cyclohexan *puriss.*¹²²⁾ (aus einer Reihe von Proben wurde die beste ausgewählt) entsprach der Qualität «Cyclohexan *puriss.* für UV.-Spektroskopie» der Firma MERCK & Co., Darmstadt. Es wurde durch eine Spiralkolonne nach WIDMER von 30 cm Länge destilliert und unter N_2 aufbewahrt. – **Alkohol:** Feinsprit von 96% (bezogen von der EIDG. ALKOHOLVERWALTUNG, Bern) wurde einmal aus einer Glasapparatur destilliert, wobei 10% Vorlauf sowie 10% Rückstand abgetrennt wurden. Das Destillat wurde unter N_2 aufbewahrt. – Die Durchlässigkeit der zwei Lösungsmittel entsprach den in Tab. 6 angegebenen Werten.

¹¹⁴⁾ Präparat AL 464, vgl. A. LARDON & J. v. EUW, Helv. **41**, 50 (1958). Das Präparat zeigte ausserdem noch eine deutliche Schulter bei ca. 212–218 $m\mu$.

¹¹⁵⁾ K. MEYER, Helv. **37**, 1238 (1954).

¹²¹⁾ Wir werden versuchen, die Diskrepanz durch Austausch von Substanzproben abzuklären.

¹²²⁾ Bezogen von der Firma FLUKA AG., Buchs SG, Schweiz.

Tabelle 6. Durchlässigkeit der zwei Lösungsmittel, gegen N_2 gemessen, in %

| λ | Cyclohexan | | Alkohol | |
|-----------|------------|------------|----------|------------|
| | d = 1 cm | d = 0,1 cm | d = 1 cm | d = 0,1 cm |
| 250 | 98 | 100 | 86 | 99 |
| 240 | 96 | 100 | 76 | 97 |
| 230 | 90 | 99 | 69 | 96 |
| 220 | 68 | 94 | 64 | 95 |
| 210 | | 76 | 42 | 90 |
| 200 | 23 | 72 | 2 | 64 |
| 190 | 20 | 65 | 0 | 4 |

Abdichtung der Apparatur und Spülung mit Stickstoff. Das verwendete Spektrophotometer war mit den handelsüblichen Zusätzen zum Arbeiten mit Schutzgasspülung ausgerüstet. Um den Gasverbrauch in erträglichem Rahmen zu halten, mussten einige Abdichtungen verbessert werden.

Am Lampengehäuse wurden Boden, Rückwand und Deckel mit Gummifolien und zusätzlichen Halteschrauben versehen. Am Probenraum wurden einige Durchführungen mit Lederbalg ausgerüstet. Verschiedene Öffnungen im Gehäuse des Sekundärelektronen-Vervielfachers (Photomultiplier) wurden mittels Teflonplatten und Schaumgummi abgedichtet.

Zur Spülung verwendeten wir Glühlampenstickstoff (> 99,995%), bezogen von der Firma CARBA AG., Basel. Er wurde aus dem Zylinder mit Druckreduzierventil zur Entfernung von festen Partikeln durch eine Säule mit Watte (Länge ca. 20 cm und Durchmesser ca. 1 cm) geleitet; anschliessend wurde in einem Rotameter mit einstellbarem Nebenschluss die Durchflussmenge gemessen. Zur Inbetriebnahme wird das Spektrophotometer zunächst 15–20 Min. mit ca. 200 l N_2 pro Std. gespült, wobei die Abnahme der SCHUMANN-Banden des Sauerstoffs im Bereich von 208–185 $m\mu$ im Einstrahlbetrieb (Energiesmessung) kontrolliert wird. Sobald sich nur noch geringe Banden bei 188 und 186 $m\mu$ zeigen, kann mit der Messung begonnen und die Spülgeschwindigkeit auf ca. 30–40 l pro Std. reduziert werden.

Küvetten: Wir verwendeten zwei Küvetten von 0,101 cm Schichtdicke aus Quarzglas «Ultra-sil», bezogen von der Firma BECKMAN (Vertr. Ing. SCHELLER, Zürich), die wir aus zwei ausgemessenen Sätzen zu je vier Stück in Bezug auf möglichst gleiche Schichtdicke und Eigenabsorption des Quarzes ausgesucht haben. Es wurde darauf geachtet, dass immer dieselbe Küvette für die zu messende Lösung gebraucht wird und dass der Lichtstrahl die Zellen in gleicher Richtung durchläuft. Um den üblichen Zellenhalter für diese 0,1-cm-Zellen verwenden zu können, wurde aus geschwärztem Messing ein spezielles Paßstück angefertigt, bei dem die Küvette nur am Rand aufliegen darf.

Die Aussenseiten der Fenster wurden zur Reinigung kurz vor der Messung mit einem gereinigten Hirschleder abgerieben. Das Leder wurde vorher durch mehrmalige Extraktion mit reinem Petroläther völlig entfettet; nur so gelang es, reproduzierbare Extinktionen zu erhalten.

Einwaage und Herstellung der Lösungen: Die Substanzen wurden auf einer METTLER-Waage (Halbmikro-Ausführung, Reproduzierbarkeit 0,02 mg) in 10-ml-Messkolben eingewogen. Die Mengen betragen 1,5 bis 3,5 mg (im Mittel 2,5 mg). Der Wägefehler betrug somit ca. 2%. Hierauf wurde aus schlauchlosen Kolbenbüretten der Firma METROHM AG., Herisau, die so berechnete Menge des Lösungsmittels zugegeben, dass eine genau 0,001-m. Lösung entstand. Bei durchschnittlich 5 ml Lösungsmittelentnahme beträgt die Messgenauigkeit der Kolbenbürette $\pm 0,1\%$. Bei schwer löslichen Stoffen wurden die verschlossenen Kolben anschliessend leicht erwärmt. Bei sehr stark absorbierenden Substanzen wurde eine weitere Verdünnung auf 0,0001-m. hergestellt. Bei unbekanntem Molekulargewicht wurden ähnliche Lösungen hergestellt und wie üblich auf 1% Gehalt umgerechnet (s. u.).

Umrechnung der Resultate: Um für Routinemessungen mit einem Minimum an Zeitaufwand aus der registrierten Kurve die Extinktionskurve zeichnen zu können, wurde eine Tabelle angefertigt (die ca. 4 Seiten umfasst), von der hier willkürlich drei Zeilen mit den Durchlässigkeiten von 87 bis 89,9% reproduziert werden. Bei Verwendung von 0,001-m. Lösungen und 0,101 cm Schichtdicke können aus der Tabelle direkt die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ abgelesen werden.

| T% | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 87 | 599 | 594 | 589 | 584 | 579 | 575 | 570 | 565 | 560 | 555 |
| 88 | 550 | 545 | 540 | 535 | 530 | 526 | 521 | 516 | 511 | 506 |
| 89 | 501 | 496 | 491 | 487 | 482 | 477 | 472 | 467 | 463 | 458 |

So ergibt sich beispielsweise für einen gefundenen Wert von 88,4% ein $\epsilon = 530$. Bei Stoffen mit unbekanntem Molekulargewicht wird wie üblich die Extinktion für eine 1-proz. Lösung nach folgender Formel berechnet:

$$\epsilon_{1\%} = \frac{V \cdot 10}{E \cdot d} \cdot \log \frac{100}{T \text{ (in \%)}},$$

wobei V = Volumen in ml und E = Einwage in mg bedeuten.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, routinemässig UV.-Spektren im kurzwelligem Gebiet aufzunehmen. Bei Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel konnten von 190 $m\mu$ an brauchbare Werte erhalten werden; in Alkohol konnten wir in den bisherigen Zellen erst von 195 $m\mu$ an messen. – Wenn keine störenden Substituenten vorhanden sind, lässt sich in Steroiden eine isolierte Doppelbindung durch das kurzwellige UV. sehr gut charakterisieren. In den meisten Fällen ist eine Aussage über den Grad der Substitution möglich, doch ist auch die Lage der Doppelbindung zu berücksichtigen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

162. 3-epi-Uzarigenin und 3-epi-17 α -Uzarigenin¹⁾

Glykoside und Aglykone, 207. Mitteilung²⁾

von A. Kuritzkes, J. v. Euw und T. Reichstein

(6. VI. 59)

3-epi-Uzarigenin (I) ist von TSCHESCHE u. Mitarb.³⁾ in kleiner Menge aus Uzarigenon (VIII) mit NaBH₄ erhalten worden. Hauptprodukt war Uzarigenin (III). SCHMID & Mitarb.⁴⁾ erhielten bei der Reduktion von VIII nach MEERWEIN-PONNDORF ein Gemisch aus dem sie 14% der 3 α -Verbindung (I) isolieren konnten. Aus technischem «Uzaron» ist von TSCHESCHE & BRATHGE⁵⁾) nach fermentativem Abbau u. a. ein Genin C₂₃H₃₄O₄ isoliert worden, das sie Urezigenin nannten. TSCHESCHE & Mitarb.³⁾ hielten es für identisch mit 3-epi-Uzarigenin (I). In den Wurzeln von *Xysmalobium undulatum*⁶⁾ sowie von *Pachycarpus schinzianus*⁴⁾, die von den Eingeborenen Südafrikas zur Herstellung der «Uzara-Medizin» dienten, konnten wir 3-epi-Uzarigenin nicht nachweisen.

¹⁾ Teilweiser Auszug aus Diss. A. KURITZKES, Basel 1959.

²⁾ 206. Mitteilung: B. FECHTIG, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 1448 (1959).

³⁾ R. TSCHESCHE, MARIA-ELISABETH RÜHSEN & G. SNATZKE, Chem. Ber. **88**, 686 (1955).

⁴⁾ W. SCHMID, H. P. UEHLINGER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 72 (1959).

⁵⁾ R. TSCHESCHE & K. H. BRATHGE, Chem. Ber. **85**, 1042 (1952).

⁶⁾ Diss. A. KURITZKES, sowie spätere Mitteilung.