

Kolonne wandert. Das Resultat ist dann ebenfalls eine einzelne Zacke an der Stelle  $1/(1 - \varphi)$ , d. h. an derjenigen Stelle, die in unserer Darstellung dem korrigierten Retentionsvolumen  $V_R^0(B)$  entspricht.

E. HEILBRONNER dankt der Firma FIRMENICH & CIE., Genève, für die grosszügige Unterstützung der vorliegenden Arbeit, sowie Herrn A. REBER, Leiter der Lochkarten-Sektion der Eidg. Post-, Telephon- und Telegraphen-Verwaltung, für die Erlaubnis zur Benützung der IBM-650-Rechenanlage. Schliesslich danken wir Herrn W. DÜRIG für seine Geduld und seine tatkräftige Hilfe bei der Programmierung und der Ausführung der numerischen Berechnungen.

#### SUMMARY

The gas-chromatogram for the reacting system  $A \rightarrow B$  has been derived from the cell model of non-ideal, linear chromatography, assuming first-order kinetics.

Organisch-chemisches Laboratorium,  
Eidg. Technische Hochschule Zürich

## 65. Photochemische Reaktionen

7. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Zum photochemischen Zerfall von 3-Keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $\Delta^{1,4}$ -östradien

von R. Warszawski, K. Schaffner und O. Jeger

(19. I. 60)

Im Zuge unserer Arbeiten über lichtkatalysierte Umwandlungen von Steroiden mit homoannularer, gekreuzter Dienon-Gruppierung im Ring A<sup>2)</sup><sup>3)</sup> war es von Interesse, auch das photochemische Verhalten analoger Verbindungen zu untersuchen, die in Stellung 10 anstatt einer Methylgruppe andersartige Substituenten tragen. Zu diesem Zweck wurde 3-Keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $\Delta^{1,4}$ -östradien (I)<sup>4)</sup> in Dioxan mit weitgehend monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 m $\mu$  bestrahlt.

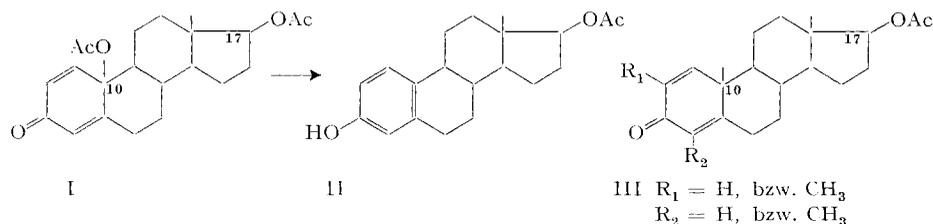
<sup>1)</sup> 6. Mitt.: Helv. 43, 367 (1960).

<sup>2)</sup> H. DUTLER, H. BOSSHARD & O. JEGER, Helv. 40, 494 (1957); E. C. UTZINGER, H. DUTLER, K. WEINBERG, D. ARIGONI & O. JEGER, Chimia 12, 332 (1958); E. C. UTZINGER, Diss. ETH. (1959); K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI & O. JEGER, Helv. 43, 236 (1960).

<sup>3)</sup> Vgl. auch D. H. R. BARTON & W. C. TAYLOR, Proc. chem. Soc. 1957, 96, 147; J. chem. Soc. 1958, 2500; J. Amer. chem. Soc. 80, 244 (1958).

<sup>4)</sup> A. M. GOLD & E. SCHWENK, J. Amer. chem. Soc. 80, 5683 (1958); E. HECKER, Chem. Ber. 92, 1386 (1959). Die erwähnten Autoren liessen die Frage der Stereochemie des 10-Acetoxy-Substituenten von I offen. Der Vergleich der Rotationsdispersions-Kurven von I und von seinem Hydrolysenprodukt 3-Keto-10-hydroxy-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^{1,4}$ -östradien mit derjenigen von O-Acetyl-1-dehydro-testosteron (III, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H) ergab eine weitgehende Übereinstimmung derselben. Auf Grund dieser Beobachtungen kann man der 10-Acetoxy-Gruppe von I die  $\beta$ -Konfiguration zuschreiben. – Wir danken Prof. C. DJERASSI sowie Dr. TH. BÜRER für die Bekanntgabe ihrer Rotationsdispersions-Messungen.

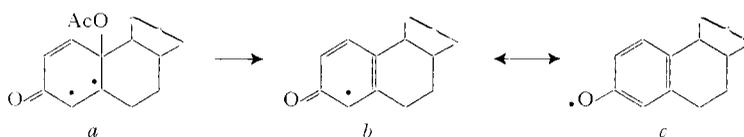
Die chromatographische Auftrennung des rohen Belichtungsgemisches lieferte als kristallines Hauptprodukt 17-O-Acetyl-östradiol (II)<sup>4</sup> in ca. 38-proz. Ausbeute.



Dieses Resultat steht in bemerkenswertem Gegensatz zu den Ergebnissen der Bestrahlung aller anderen gekreuzten Dienone vom Typus III, welche an der Ringverknüpfungsstelle A/B (C-10) eine  $\beta$ -ständige Methylgruppe tragen. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen liefern diese Verbindungen ausnahmslos ketonische und phenolische Isomere des Ausgangsmaterials III<sup>2</sup>). Insbesondere ist es bisher nicht gelungen, aus den Produkten der ultravioletten Bestrahlung von O-Acetyl-1-dehydro-testosteron (III,  $R_1 = R_2 = H$ )<sup>5</sup>) das 17-O-Acetyl-östradiol (II) zu isolieren<sup>2</sup>).

Unsere Befunde der Abspaltung des Acetat-Substituenten aus dem p-Chinolacetat-System von I finden eine Analogie in der von BARTON<sup>6</sup>) erläuterten photochemischen Umwandlung des o-Chinol-Derivates 1-Keto-2-methyl-2-acetoxy- $\Delta^{3,5}$ -hexadien in o-Kresol u. a. m.

Für den Mechanismus des Übergangs von I in II kann man eine Erklärung finden unter der *noch nicht überprüften* Annahme, dass bei der UV.-Bestrahlung vorzugsweise die  $\Delta^4$ -Doppelbindung entkoppelt wird, vgl. Diradikal *a*. Im Falle des 3-Keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $\Delta^{14}$ -östradiens (I) findet anschliessend eine Homolyse der C-O-Bindung unter Ausbildung des Radikals *b* statt, welches mit dem Phenoxy-Radikal *c* mesomer ist und als solches durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms stabilisiert wird. Dass bei der Bestrahlung von O-Acetyl-1-dehydro-testosteron (III,  $R_1 = R_2 = H$ ) kein 17-O-Acetyl-östradiol (II) nach einem derartigen Mechanismus gebildet wird,



dürfte einleuchtend sein, da die Bindungsenergien einer C–O- bzw. C–C-Bindung wohl praktisch gleich sind, die für eine Spaltung dieser beiden Bindungstypen notwendigen Aktivierungsenergien sich dagegen wesentlich unterscheiden. Es scheint nun, dass die mit dem Licht der Wellenlänge 254  $\mu$  eingestrahlte Energie lediglich für die Homolyse einer C–O-Bindung ausreicht.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>5</sup>) H. H. INHOFFEN, G. ZÜHLSDORFF & HUANG-MINLON, Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 451 (1940).

<sup>6</sup>) D. H. R. BARTON, Helv. 42, 2604 (1959).

**Experimentelles**<sup>7)</sup>. – 500 mg 3-Keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $A^{1,4}$ - $\delta$ -Stradien (I)<sup>4)</sup> wurden in 12,5 ml reinstem Dioxan 24 Std. bei Zimmertemperatur bestrahlt. Die Lösung wurde darauf im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand an einer Säule aus Silicagel chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Äther-(9:1)-Gemisch wurden insgesamt 162 mg Kristalle eluiert, die nach dreimaligem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 207–208° schmolzen. Die Mischprobe mit 17-O-Acetyl- $\delta$ -Stradiol (II)<sup>4)</sup> ergab keine Smp.-Depression, ebenso waren die UV.- und IR.-Absorptionsspektren der beiden Präparate deckungsgleich.

Aus den Methanol- und Methanol-Eisessig-(19:1)-Eluaten konnten bisher keine einheitlichen Produkte isoliert werden.

#### SUMMARY

Irradiation of 3-keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $A^{1,4}$ -estradiene (I) with monochromatic light of 254 m $\mu$  yielded 17-O-acetyl-estradiol (II) as the major product.

Organ.-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>7)</sup> Als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Niederdruckbrenner NN 15/44 (Hanau), der annähernd monochromatisches Licht der Wellenlänge 254 m $\mu$  ausstrahlt. Die Lampe war ausserhalb des aus Quarz gefertigten Belichtungsgefässes in einem Abstand von ca. 10 cm angeordnet. Die nicht korrigierten Smp. wurden in einer am Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung gemessen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden in Nujol von Frl. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER mit einem PERKIN-ELMER, Mod. 21, Spektrographen aufgenommen.

## 66. Über die quantitative Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch homogene kontraktile Systeme I

Ionen- und Wasser-Austauschgleichgewichte, sowie Abhängigkeit derselben vom Zustande mechanischer Dehnung an aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehenden Gelfäden

von **W. Kuhn, G. Ebner, H. J. Kuhn** und **D. H. Walters**

(17. XII. 59)

**1. Einleitung.** – In einer kürzlich erschienenen Arbeit von KUHN, RAMEL & WALTERS wurde ein quergestreifter künstlicher «pH-Muskel» beschrieben<sup>1)</sup>, d. h. ein quergestreiftes System, welches sich bei pH-Änderungen des Einbettungsmediums dilatiert und kontrahiert und welches bei der Kontraktion mechanische Energie erzeugt. Das quergestreifte System bestand aus zwei Arten von abwechslungsweise aufeinander gelegten und miteinander verbundenen dünnen Schichten. Die eine Art der Schichten war relativ *starr* und wenig quellbar und bestand aus stark in sich selbst vernetztem reinem Polyvinylalkohol; die zweite Art der verwendeten Schichten war pH empfindlich, stark quellbar, weniger stark vernetzt und bestand im Trockenzustande aus gleichen Teilen von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure.

<sup>1)</sup> W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, Fourth Int. Congress Biochemistry [Pergamon Press] 9, 207 (1958); *Chimia* 12, 123 (1958); *Angew. Chem.* 70, 314 (1958); W. KUHN, Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1958, 543 (2 Abhandlg.); *Angew. Chem.* 70, 58 (1958); *Nature* (London) 182, 762 (1958); *Kunststoffe-Plastics* 5, 347 (1958); *Chimia* 12, 297 (1958).