

rohe Säure, die mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung zeigte. Der Neutralteil (194 mg) wurde nicht weiter untersucht. Die rohe Säure wurde in 7 ml Methanol gelöst und mit 50 mg PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O hydriert. Nach der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurde dieses in Äther gelöst und mit Pentan versetzt, wobei Kristallisation einsetzte. Das so gewonnene Produkt (= XX) schmolz zwischen 155–172° und war nicht einheitlich.

*Verseifung der rohen Acetoxyssäure XX.* 255 mg der im vorangegangenen Versuch gewonnenen rohen Säure XX wurde in 10 ml Methanol gelöst, mit 1 ml 25-proz. KOH versetzt und 28 Std. bei 20° stehengelassen. Die Aufarbeitung und Methylierung der rohen Säure geschah analog wie bei den oben beschriebenen Verseifungsversuchen. Der Methylester (224 mg) wurde an 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Benzol, Benzol-Chloroform-(19:1) und -(9:1) eluierten 80 mg Material, das zwischen 130–140° schmolz. Nach Acetylierung und chromatographischer Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde 3β-Acetoxy-5β-ätiensäure-methylester (XV) vom Smp. 125–127° erhalten. Benzol-Chloroform-(4:1), -(3:2), -(3:7) und Chloroform eluierten 40 mg Substanz, die aus Aceton-Äther in flachen Prismen vom Smp. 166–170° kristallisierte; Misch-Smp. mit authentischem 3β,16β-Dihydroxy-5β-ätiensäure-methylester (XVII) vom Smp. 168–170°: 167–170°.

Die Analysen wurden im Mikrolabor (Leitung E. THOMMEN) der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

#### SUMMARY

The degradation of di-O-acetylgitoxigenin by the ozonization method and the behavior of the resulting degradation products against alkali is described.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel

## 21. Komplexe Gleichgewichte bei Deuterierungen durch wiederholten Austausch

von E. BUSER<sup>1)</sup>, T. BÜRER und HS. H. GÜNTHER

(13. XI. 59)

### 1. Einleitung

Bei der Herstellung von deuterierten Verbindungen durch Wiederholung von Austauschoperationen erhebt sich oft die Frage der Zusammensetzung der in aufeinanderfolgenden Stufen entstehenden Austauschprodukte. Von Interesse ist diese Frage beim Vorhandensein mehrerer austauschbarer Wasserstoffatome in einer Molekel. Dann besteht prinzipiell die Möglichkeit, gewisse partiell deuterierte Isotope durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen in optimaler Konzentration zu erhalten. Auch die theoretische Anzahl der benötigten Austauschoperationen zur Erreichung der Grenzkonzentrationen der Isotope im Endprodukt bei gegebenen Versuchsbedingungen ist in vielen Fällen wissenswert. Diese Zahl der erforderlichen Austauschoperationen ist abhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Wassers und vom Molverhältnis Substanz-Wasser.

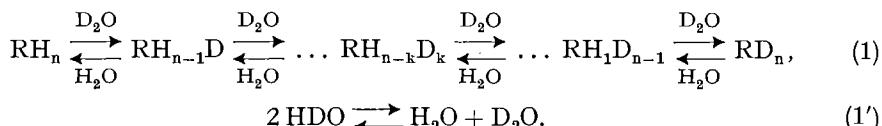
Zur Berechnung dieser Größen benötigt man die Gleichgewichtskonstanten zwischen den einzelnen Isotopen. Obgleich im Prinzip deren statistische Berechnung bei gegebenen Molekeldaten möglich wäre, betrachten wir für das folgende die Gleich-

<sup>1)</sup> Teil der Diplomarbeit ETH., Zürich 1958.

gewichtskonstanten als gegeben. Unter gewissen Annahmen berechneten wir die Konzentrationen der Isotope im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion der Anzahl Austauschoperationen. Aus den so erhaltenen Konzentrationen erhält man eine Übersicht über den Verlauf von Austauschreaktionen. Eine exakte Beschreibung solcher Experimente ist nicht zu erwarten, da meist nicht alle Voraussetzungen der Theorie erfüllt sein werden. Dennoch scheint uns die Verwendung der theoretischen Resultate bei der Anlage und Beurteilung von Austauschversuchen nützlich, weshalb wir hier darüber berichten.

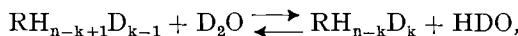
## 2. Annahmen und Theorie

2.11 Wir legen der Gleichgewichtsberechnung das komplexe homogene Gleichgewicht in idealer Mischung zugrunde:



Die Zahl  $n$  gibt die Anzahl der austauschbaren H-Atome an.

Die Zahl der Isotope der Bruttoformel  $\text{RH}_{n-k}\text{D}_k$  sei  $z_k$ . Diese zählt *alle* Isotope mit  $k$  D-Atomen, einschliesslich aller optisch aktiven Isomeren. Für jeden Austausch, welcher zwei benachbarte Isotope gemäss (1) ineinander überführt:



hat man:

$$K_{k-1,k} = x_{\text{HDO}} \cdot x_k / x_{\text{D}_2\text{O}} \cdot x_{k-1} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

und analog für (1'):

$$K_w = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{D}_2\text{O}} / (x_{\text{HDO}})^2. \quad (2')$$

Mit  $x_k$  wird der Molenbruch eines einzelnen Isomeren von  $\text{RH}_{n-k}\text{D}_k$  bezeichnet.

2.12 Man verwende ein ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )-Gemisch mit den Bruttomolenbrüchen  $x_{\text{D}_2\text{O}} = \eta$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \eta$  ( $\eta$  = Deuteriumgehalt des Wassers). Die Zahl der Mole ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) pro Mol Isotopengemisch (R) sei bei allen Austauschoperationen konstant gleich  $q$ , Laufzahl der Austauschoperationen sei  $r$ .

2.2 Die Massenwirkungsgesetze (2) und (2') zusammen mit den Massenerhaltungssätzen ergeben in üblicher Weise beim rten Austausch:

1) Die Molenbrüche aller Isotope  $\text{RH}_{n-k}\text{D}_k$  sind gleich, somit

$$\sum_{k=0}^n z_k x_k(r) = 1/(1+q). \quad (3)$$

Dabei ist benutzt, dass bei allen Reaktionen (1), (1') für die Teilchenzahlen  $\sum v_i = 0$  gilt (Massenerhaltung).

$$2) \sum_{k=0}^n (n-k) z_k x_k(r-1) + 2(1-\eta) \frac{q}{1-q} = \sum_{k=0}^n (n-k) z_k x_k(r) + 2 x_{\text{H}_2\text{O}}(r) + x_{\text{HDO}}(r). \quad (4)$$

Aus (2) und (3) folgt mit  $\alpha_k = K_{k-1,k} (x_{\text{D}_2\text{O}}/x_{\text{HDO}})$ :

$$x_k/x_{k-1} = \alpha_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (6)$$

und unter Einführung einer Konstanten  $\alpha_0(r) = 1$  erhält man:

$$x_0(r) \sum_{k=0}^n z_k \prod_{i=0}^k \alpha_i(r) = 1/(1+q) \quad \text{für } r = 1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (7)$$

Da  $x_{H_2O} + x_{HDO} + x_{D_2O} = q/(1+q)$ , folgt mit (2') und (5):

$$\begin{aligned} x_{HDO} &= (K_{k-1,k}/\alpha_k) x_{D_2O}; \quad x_{H_2O} = K_w (K_{k-1,k}^2/\alpha_k^2) x_{D_2O}; \\ x_{D_2O} [1 + (K_{k-1,k}/\alpha_k) + K_w (K_{k-1,k}^2/\alpha_k^2)] &= q/(1+q) \end{aligned} \quad (8)$$

und mit (3) die allgemeine Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\sum_{k=0}^n (n-k) z_k \prod_{i=0}^k \alpha_i(r-1)}{\sum_{k=0}^n z_k \prod_{i=0}^k \alpha_i(r-1)} + 2(1-\eta) q &= \frac{\sum_{k=0}^n (n-k) z_k \prod_{i=0}^k \alpha_i(r)}{\sum_{k=0}^n z_k \prod_{i=0}^k \alpha_i(r)} + \\ &+ q \frac{\frac{K_{k-1,k}}{\alpha_k(r)} + 2 K_w \left(\frac{K_{k-1,k}}{\alpha_k(r)}\right)^2}{1 + \frac{K_{k-1,k}}{\alpha_k(r)} + K_w \left(\frac{K_{k-1,k}}{\alpha_k(r)}\right)^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Für  $r = 1$  hat man die Anfangsbedingungen  $x_0(0) = 1$  (linke Seite der Gleichung (9)), somit  $\alpha_0(0) = 1$  nach Definition und  $\alpha_1(0) = \alpha_2(0) = \dots = \alpha_n(0) = 0$ . Gleichung (9) erlaubt die sukzessive Berechnung des Verhaltens der Isotopenkonzentrationen

$$z_0 x_0 : z_1 x_1 : \dots : z_n x_n = z_0 : z_1 \alpha_1 : z_2 \alpha_1 \alpha_2 : \dots : z_n \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n.$$

Für den Spezialfall  $K_{0,1} = K_{1,2} = \dots = K_{n-1,n} = K$  und  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha$  wird daraus die einfachere Gleichung

$$\frac{\sum_{k=0}^n (n-k) z_k \alpha^k (r-1)}{\sum z_k \alpha^k (r-1)} + 2(1-\eta) q = \frac{\sum_{k=0}^n (n-k) z_k \alpha^k (r)}{\sum z_k \alpha^k (r)} + q \frac{\frac{K}{\alpha(r)} + 2 K_w \left(\frac{K}{\alpha(r)}\right)^2}{1 + \left(\frac{K}{\alpha(r)}\right) + K_w \left(\frac{K}{\alpha(r)}\right)^2}. \quad (9')$$

Im Grenzfall  $r \rightarrow \infty$  wird  $\alpha(r-1) = \alpha(r)$ , woraus sich gemäß (9') die einfache Formel für  $\alpha(\infty)$  ergibt:

$$\alpha^2(\infty) + \frac{K}{2} \left(\frac{1-2\eta}{1-\eta}\right) \alpha(\infty) - K_w K^2 \frac{\eta}{1-\eta} = 0. \quad (10)$$

Benutzt man als spezielle Werte für  $K$  bzw.  $K_w$  bei Zimmertemperatur <sup>2)</sup> bzw. <sup>1/4</sup><sup>3)</sup>, so wird einfach

$$\alpha(\infty) = \eta/2(1-\eta), \quad (11)$$

unabhängig von den Zahlen  $q$  und  $z_k$ . Natürlich sind die Grenzkonzentrationen  $z_k x_k (\infty)$  von den  $z_k$  abhängig.

2.3 Numerische Auswertung. Im Hinblick auf eigene Anwendungen wurde die Gleichung (9') numerisch gelöst für:

1.  $n = 4$  (d. h. für 4 austauschbare H-Atome).
2. Zwei Sätze von Isotopenzahlen  $z_k$

	$z_0$	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$z_4$
$\alpha)$	1	4	6	4	1
$\beta)$	1	2	4	2	1

<sup>2)</sup> Erfahrungsgemäß angenommen.

<sup>3)</sup> I. KIRSHENBAUM, Properties of Heavy Water, McGrawHill Book Co., New York 1951.

- Satz  $\alpha$ ) entspricht 4 H-Atomen, welche paarweise infolge der Existenz einer Spiegelebene äquivalent sind.  
 Satz  $\beta$ ) entspricht 4 äquivalenten H-Atomen in allgemeiner Lage unter der Symmetriegruppe  $C_{2v}$ .  
 3. «Wasserüberschuss-Zahlen»  $q = 10, 20, 30, 40, 50$ .  
 4. Deuteriumgehalt des Wassers  $\eta = 0,90, \dots, 0,995$ .  
 5.  $K = 1$  und  $K_w = 1/4$ .
- Wir verdanken die Ausarbeitung des benötigten Programms und die numerische Berechnung auf der ERMETH Herrn P. HUBER, Institut für angewandte Mathematik der ETH.

### 3. Resultate

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung von Gleichung (2–9') sind in folgenden Tafeln zusammengestellt. Die Numerierung derselben erfolgte nach dem Schlüssel

$$\frac{\eta //}{q // r //} \frac{z_0 z_1 z_2 z_3 z_4}{C_0 C_1 C_2 C_3 C_4}.$$

In der  $r$ -Zeile jeder Tafel stehen die nach dem rten Austausch theoretisch erreichten prozentualen Gesamtkonzentrationen  $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4$  der Isotope  $RH_4, RH_3D, RH_2D_2, RHD_3, RD_4$ . Die Anzahl der angeführten Austauschoperationen ist willkürlich beschränkt auf  $r = 1 \dots 5$ . Gemäss obigen Überlegungen (Formel 11) sind für  $r \rightarrow \infty$  alle  $C_k$  durch  $\eta$  allein bestimmt.

### 4. Diskussion

1. Die Tabellen lehren, dass Wasserüberschüsse  $q \geq 20$  im allgemeinen keine wesentlichen Erhöhungen der durch fünf Austauschoperationen erzielbaren Isotopenkonzentration ergeben.

2. Zur Herstellung von  $d_4$ -Isotopen ( $C_4 \geq 95\%$ ) benötigt man Wasser von  $\eta \geq 0,995$  und mindestens 3 Austausche mit  $q \geq 10$ . Auch bei höheren Austauschzahlen erreicht man nicht mehr als  $C_4 = 98\%$ .

3. Durch einfache Austauschoperationen scheint es im allgemeinen nicht möglich, z. B. das  $d_3$ -Isotop im Fall  $z_0:z_1:z_2:z_3:z_4 = 1:2:4:2:1$  in höherer Konzentration als zu 25% herzustellen.

### Anhang

*Differentialgleichung zu (9').* Wir bemerken noch, dass die Differenzengleichung (9') für  $r = 1$  durch eine Differentialgleichung asymptotisch approximiert werden kann. Obgleich es nicht schwierig ist, die zur allgemeinen Gleichung gehörige Differentialgleichung anzuschreiben, beschränken wir uns auf den speziell einfachen Fall  $z_0:z_1:z_2:z_3:z_4 = 1:4:6:4:1$ ,  $K = 1$ ,  $K_w = 1/4$ . Die zugehörige Differenzengleichung lautet

$$\frac{1}{1 + \alpha(r-1)} + \frac{q}{2}(1-\eta) = \frac{1}{1 + \alpha(r)} + \frac{q}{2} \frac{1}{2\alpha(r)+1},$$

und mittels  $\alpha(r-1) = \alpha(r) - \Delta\alpha(r)/4r$  wird sie zur gesuchten Differentialgleichung

$$\frac{1}{(1+\alpha)^2} \frac{d\alpha}{dr} + \frac{1-\eta}{2} q = \frac{q}{2} \frac{1}{2\alpha+1}$$

oder

$$d\alpha \left\{ \frac{2-\eta}{2} \frac{1}{(\alpha+1)^2} - \frac{1}{\alpha+1} + \frac{1}{\alpha - \eta/2(1-\eta)} \right\} = -\frac{q}{4} (2-\eta)^2 dr. \quad (12)$$

Hiezu gehört die Bedingung  $\alpha(\infty) = \eta/2(1-\eta)$ , welche das Integral von (12) festlegt.

Auch im allgemeinen Fall erhält man eine Differentialgleichung, welche durch Partialbruchentwicklung integriert werden kann.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für partielle Unterstützung dieser Arbeit (Projekt 1284).

		0,96					0,98				
		1 4 6 4 1					1 4 6 4 1				
10	1	00,85	07,82	26,86	41,00	23,47	10	1	00,63	06,40	24,53
	2	00,04	00,88	08,37	35,20	55,52		2	00,01	00,41	05,28
	3	00,01	00,29	04,27	27,75	67,68		3	00,00	00,07	01,75
	4	00,00	00,20	03,34	25,21	71,25		4	00,00	00,03	01,07
	5	00,00	00,18	03,11	24,48	72,24		5	00,00	00,03	00,91
20	1	00,20	03,02	16,78	41,50	38,49	20	1	00,12	02,05	13,57
	2	00,01	00,34	04,68	28,74	66,24		2	00,00	00,09	02,05
	3	00,00	00,19	03,26	24,96	71,58		3	00,00	00,03	01,01
	4	00,00	00,17	03,06	24,32	72,44		4	00,00	00,02	00,88
	5	00,00	00,17	03,03	24,22	72,58		5	00,00	00,02	00,86
30	1	00,09	01,73	12,36	39,20	46,63	30	1	00,04	01,01	09,03
	2	00,01	00,24	03,82	26,59	69,34		2	00,00	00,05	01,40
	3	00,00	00,18	03,11	24,47	72,24		3	00,00	00,03	00,91
	4	00,00	00,17	03,03	24,23	72,56		4	00,00	00,02	00,86
	5	00,00	00,17	03,03	24,20	72,60		5	00,00	00,02	00,85
40	1	00,05	01,20	09,99	37,10	51,65	40	1	00,02	00,61	06,72
	2	00,00	00,21	03,50	25,66	70,62		2	00,00	00,04	01,17
	3	00,00	00,17	03,06	24,33	72,43		3	00,00	00,02	00,88
	4	00,00	00,17	03,03	24,21	72,59		4	00,00	00,02	00,85
	5	00,00	00,17	03,03	24,20	72,60		5	00,00	00,02	00,85
50	1	00,04	00,92	08,55	35,43	55,06	50	1	00,01	00,42	05,36
	2	00,00	00,20	03,34	25,18	71,28		2	00,00	00,03	01,06
	3	00,00	00,17	03,05	24,27	72,51		3	00,00	00,02	00,87
	4	00,00	00,17	03,03	24,21	72,60		4	00,00	00,02	00,85
	5	00,00	00,17	03,03	24,20	72,60		5	00,00	00,02	00,85
		0,995					0,90				
		1 4 6 4 1					1 2 4 2 1				
10	1	00,49	05,42	22,67	42,10	29,32	10	1	03,05	10,22	34,19
	2	00,00	00,19	03,27	24,97	71,57		2	00,42	02,75	18,10
	3	00,00	00,01	00,50	10,87	88,62		3	00,20	01,62	13,38
	4	00,00	00,00	00,14	05,94	93,92		4	00,16	01,39	12,23
	5	00,00	00,00	00,08	04,46	95,46		5	00,15	01,33	11,94
20	1	00,07	01,45	11,16	38,23	49,09	20	1	01,15	05,47	25,98
	2	00,00	00,02	00,68	12,57	86,73		2	00,21	01,73	13,89
	3	00,00	00,00	00,12	05,40	94,49		3	00,15	01,37	12,14
	4	00,00	00,00	00,07	04,12	95,81		4	00,15	01,32	11,89
	5	00,00	00,00	00,06	03,90	96,04		5	00,15	01,32	11,86
30	1	00,02	00,60	06,67	32,67	60,04	30	1	00,70	03,93	21,94
	2	00,00	00,00	00,29	08,47	91,23		2	00,18	01,51	12,84
	3	00,00	00,00	00,08	04,42	95,50		3	00,15	01,34	11,95
	4	00,00	00,00	00,06	03,93	96,01		4	00,15	01,32	11,86
	5	00,00	00,00	00,06	03,87	96,07		5	00,15	01,32	11,85
40	1	00,01	00,32	04,49	28,29	66,89	40	1	00,52	03,19	19,64
	2	00,00	00,00	00,18	06,69	93,13		2	00,16	01,43	12,44
	3	00,00	00,00	00,07	04,12	95,81		3	00,15	01,33	11,90
	4	00,00	00,00	00,06	03,89	96,05		4	00,15	01,32	11,86
	5	00,00	00,00	00,06	03,86	96,08		5	00,15	01,32	11,85
50	1	00,00	00,19	03,27	24,97	71,57	50	1	00,42	02,77	18,19
	2	00,00	00,00	00,13	05,77	94,10		2	00,16	01,39	12,24
	3	00,00	00,00	00,06	04,00	95,93		3	00,15	01,32	11,88
	4	00,00	00,00	00,06	03,87	96,07		4	00,15	01,32	11,86
	5	00,00	00,00	00,06	03,86	96,08		5	00,15	01,32	11,85

		0,92				
		1	2	4	2	1
10	1	02,42	08,84	32,29	29,50	26,95
	2	00,24	01,85	14,44	28,24	55,24
3	00,09	00,93	09,63	24,91	64,44	
4	00,07	00,76	08,52	23,85	66,80	
5	00,06	00,72	08,25	23,58	67,38	
20	1	00,79	04,26	22,89	30,75	41,31
	2	00,10	01,01	10,13	25,35	63,41
3	00,07	00,75	08,43	23,77	66,98	
4	00,06	00,72	08,21	23,53	67,48	
5	00,06	00,71	08,18	23,50	67,55	
30	1	00,44	02,85	18,47	29,88	48,36
	2	00,08	00,85	09,11	24,43	65,53
3	00,06	00,72	08,26	23,59	67,36	
4	00,06	00,71	08,18	23,51	67,54	
5	00,06	00,71	08,17	23,50	67,55	
40	1	00,31	02,21	16,02	28,99	52,46
	2	00,07	00,79	08,72	24,06	66,36
3	00,06	00,72	08,21	23,54	67,47	
4	00,06	00,71	08,18	23,50	67,55	
5	00,06	00,71	08,17	23,50	67,56	
50	1	00,24	01,86	14,50	28,27	55,14
	2	00,07	00,76	08,53	23,87	66,77
3	00,06	00,71	08,19	23,52	67,51	
4	00,06	00,71	08,17	23,50	67,56	
5	00,06	00,71	08,17	23,50	67,56	

		0,94				
		1	2	4	2	1
10	1	01,88	07,52	30,15	30,20	30,25
	2	00,12	01,13	10,83	25,91	62,02
3	00,03	00,45	06,19	21,14	72,19	
4	00,02	00,34	05,20	19,72	74,72	
5	00,02	00,32	04,98	19,37	75,30	
20	1	00,52	03,19	19,62	30,20	46,48
	2	00,04	00,51	06,66	21,75	71,05
3	00,02	00,34	05,14	19,61	74,90	
4	00,02	00,34	04,95	19,31	75,40	
5	00,02	00,31	04,92	19,28	75,47	
30	1	00,26	01,95	14,92	28,49	54,38
	2	00,03	00,40	05,73	20,50	73,34
3	00,02	00,32	04,99	19,38	75,28	
4	00,02	00,31	04,93	19,28	75,46	
5	00,02	00,31	04,92	19,27	75,47	
40	1	00,16	01,42	12,41	27,05	58,95
	2	00,02	00,36	05,39	20,00	74,23
3	00,02	00,32	04,95	19,32	75,39	
4	00,02	00,31	04,92	19,27	75,47	
5	00,02	00,31	04,92	19,27	75,48	
50	1	00,12	01,14	10,88	25,95	61,92
	2	00,02	00,35	05,22	19,75	74,66
3	00,02	00,32	04,94	19,30	75,43	
4	00,02	00,31	04,92	19,27	75,47	
5	00,02	00,31	04,92	19,27	75,48	

		0,96				
		1	2	4	2	1
10	1	01,42	06,29	27,77	30,66	33,86
	2	00,05	00,61	07,42	22,66	69,26
3	00,01	00,17	03,28	16,23	80,31	
4	00,00	00,11	02,52	14,45	82,92	
5	00,00	00,10	02,36	14,05	83,48	
20	1	00,32	02,27	16,26	29,09	52,06
	2	00,01	00,20	03,68	17,05	79,06
3	00,00	00,11	02,47	14,34	83,08	
4	00,00	00,10	02,34	13,99	83,57	
5	00,00	00,10	02,33	13,95	83,63	
30	1	00,13	01,24	11,43	26,37	60,84
	2	00,01	00,14	02,93	15,46	81,47
3	00,00	00,10	02,37	14,07	83,46	
4	00,00	00,10	02,33	13,95	83,62	
5	00,00	00,10	02,32	13,94	83,64	
40	1	00,08	00,82	08,95	24,28	65,87
	2	00,01	00,12	02,67	14,83	82,38
3	00,00	00,10	02,34	14,00	83,56	
4	00,00	00,10	02,32	13,94	83,63	
5	00,00	00,10	02,32	13,94	83,64	
50	1	00,05	00,62	07,49	22,74	69,10
	2	00,00	00,11	02,54	14,52	82,82
3	00,00	00,10	02,33	13,97	83,59	
4	00,00	00,10	02,32	13,94	83,63	
5	00,00	00,10	02,32	13,94	83,64	

		0,98				
		1	2	4	2	1
10	1	01,05	05,14	25,19	30,85	37,77
	2	00,02	00,26	04,40	18,40	76,93
3	00,00	00,03	01,16	10,13	88,68	
4	00,00	00,02	00,71	08,03	91,25	
5	00,00	00,01	00,63	07,60	91,75	
20	1	00,18	01,52	12,89	27,36	58,05
	2	00,00	00,05	01,43	11,19	87,32
3	00,00	00,01	00,69	07,92	91,38	
4	00,00	00,01	00,62	07,55	91,82	
5	00,00	00,01	00,61	07,50	91,87	
30	1	00,06	00,70	08,11	23,44	67,69
	2	00,00	00,02	00,95	09,26	89,77
3	00,00	00,01	00,64	07,63	91,72	
4	00,00	00,01	00,61	07,51	91,86	
5	00,00	00,01	00,61	07,50	91,87	
40	1	00,03	00,41	05,81	20,61	73,15
	2	00,00	00,02	00,80	08,51	90,67
3	00,00	00,01	00,62	07,56	91,81	
4	00,00	00,01	00,61	07,50	91,87	
5	00,00	00,01	00,61	07,50	91,87	
50	1	00,02	00,27	04,50	18,58	76,63
	2	00,00	00,02	00,73	08,15	91,10
3	00,00	00,01	00,62	07,53	91,84	
4	00,00	00,01	00,61	07,50	91,87	
5	00,00	00,01	00,61	07,50	91,87	

0,995		1 2 4 2 1					0,995		1 2 4 2 1				
10	1	00,82	04,35	23,15	30,77	40,91	40	1	00,01	00,21	03,77	17,23	78,79
	2	00,00	00,11	02,52	14,46	82,91		2	00,00	00,00	00,10	03,04	96,87
	3	00,00	00,00	00,24	04,74	95,02		3	00,00	00,00	00,04	02,02	97,93
	4	00,00	00,00	00,06	02,48	97,46		4	00,00	00,00	00,04	01,97	97,99
	5	00,00	00,00	00,04	02,06	97,90		5	00,00	00,00	00,04	01,97	97,99
20	1	00,11	01,06	10,43	25,60	62,80	50	1	00,01	00,12	02,66	14,80	82,42
	2	00,00	00,01	00,39	06,02	93,59		2	00,00	00,00	00,07	02,65	97,28
	3	00,00	00,00	00,06	02,39	97,56		3	00,00	00,00	00,04	02,00	97,96
	4	00,00	00,00	00,04	02,01	97,95		4	00,00	00,00	00,04	01,97	97,99
	5	00,00	00,00	00,04	01,97	97,99		5	00,00	00,00	00,04	01,97	97,99
30	1	00,03	00,41	05,85	20,66	73,05							
	2	00,00	00,00	00,15	03,85	95,99							
	3	00,00	00,00	00,04	02,10	97,86							
	4	00,00	00,00	00,04	01,98	97,98							
	5	00,00	00,00	00,04	01,97	97,99							

## SUMMARY

The equilibrium concentrations of isotopic species, which occur in deuterium-hydrogen exchange experiments with molecules containing n hydrogen atoms exchangeable with deuterium from deuterium oxide, are discussed. It is shown that the equilibrium concentrations of the isotopic species may be obtained from one equation, by which the composition of the product in consecutive exchange operations may also be calculated. The equation is used for the computation of tables of isotopic composition, as a function of number of exchange steps, purity of heavy water and molal ratio deuterium oxide/compound, for molecules with four exchangeable hydrogen atoms. A few practical rules resulting from the tables are formulated.

Laboratorium für physikalische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

**22.  $17\alpha$ -Corotoxygenin,  $17\alpha$ -Coroglaucigenin,  $17\alpha$ -Gitoxigenin,  
sowie vereinfachte Methode  
zur Herstellung von 16-Anhydro-gitoxigenin<sup>1)</sup>**

Glykoside und Aglycone, 211. Mitteilung<sup>2)</sup>

von J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN

(18. XI. 59)

Für Vergleichszwecke benötigten wir die drei erstgenannten der im Titel erwähnten Stoffe. Wir haben sie nach der kürzlich beschriebenen Methode<sup>3)</sup> bereit. FRÈREJAQUE<sup>4)</sup> hat kürzlich  $17\alpha$ -Digitoxigenin auf ähnlichem Weg hergestellt. Nach

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. J. H. RUSSEL, Basel 1960.

<sup>2)</sup> 210. Mitt.: L. F. FIESER, T. GOLAB, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, Helv. 43, 102 (1960).

<sup>3)</sup> A. KURITZKES, J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 1502 (1959).

<sup>4)</sup> M. FRÈREJAQUE, C. r. hebdo. Séances Acad. Sci. 248, 3027 (1959); siehe auch *ibid.* 248, 2382 (1959).