

BRUNO HAMPEL

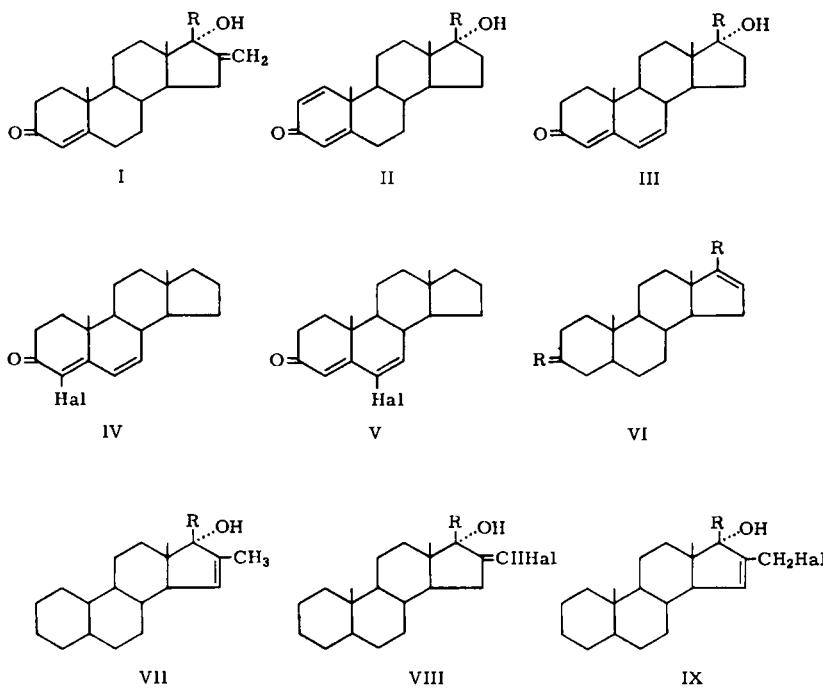
## IR-Spektren von Steroiden im Gebiet der CH-Valenzschwingungen. Deuterochloroform als Lösungsmittel in der IR-Spektroskopie

Aus dem Forschungslaboratorium der E. Merck AG, Darmstadt

(Eingegangen am 16. März 1963)

Mit einem Gitterspektrometer wurden die IR-Spektren einer größeren Zahl ungesättigter Steroide im CH-Valenzschwingungsbereich bei hoher Auflösung untersucht. Die Messung der Banden mit einer Genauigkeit von  $\pm 1/\text{cm}$  ermöglicht eine sehr feine Differenzierung der verschiedenen Doppelbindungstypen im Steroidgerüst.

In einer Reihe von Arbeiten aus unserem Laboratorium<sup>1-3)</sup> ist über verschiedene Steroidtypen berichtet worden, deren IR-Spektren dabei nicht im einzelnen besprochen werden konnten. Es handelt sich um die Strukturtypen I—IX, die sich im wesent-



<sup>1)</sup> H. J. MANNHARDT, F. v. WERDER, K.-H. BORK, H. METZ und K. BRÜCKNER, Tetrahedron Letters [London] **16**, 21 [1960].

<sup>2)</sup> K. BRÜCKNER, B. HAMPEL und U. JOHNSEN, Chem. Ber. **94**, 1225 [1961].

<sup>3)</sup> F. v. WERDER, K. BRÜCKNER, K.-H. BORK, H. METZ, B. HAMPEL und H. J. MANNHARDT, Chem. Ber. **95**, 2110 [1962].

lichen nur durch Zahl, Anordnung und Substitutionstyp der Doppelbindungen unterscheiden. Die C=C-Valenzschwingungen sind zum Nachweis und zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Doppelbindungstypen bei Steroiden nur bedingt geeignet, da sie in der Regel bei stärker substituierten Substanzen nur erkennbar sind, wenn sie einem konjugierten System angehören. Wesentlich für die richtige Zuordnung sind daher die C—H-Valenzschwingungen der olefinischen Wasserstoffatome. Für deren Registrierung ergeben sich zweierlei Schwierigkeiten:

1) Das Auflösungsvermögen der üblicherweise verwendeten Steinsalz-Monochromatoren ist nicht ausreichend, um alle Einzelheiten zu erhalten.

2) Das Lösungsvermögen der für diesen Bereich allein in Frage kommenden Lösungsmittel  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{CN}$  oder  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  ist sehr oft nicht ausreichend. Trichloracetonitril ist außerdem zu reaktionsfähig.

Mit den neuerdings leichter zugänglichen Gittermonochromatoren ist es nun möglich, IR-Spektren im 3- $\mu$ -Gebiet mit einer spektralen Spaltbreite aufzunehmen, die klein gegen die Halbwertsbreite der zu beobachtenden Banden ist.

Die Verwendung von Deuterochloroform als Lösungsmittel bietet — wegen seines größeren Lösungsvermögens — häufig die Möglichkeit, Substanzen zu untersuchen, die in unpolaren Solventien praktisch unlöslich sind. Deuterochloroform ist zuerst in der Kernresonanzspektroskopie als Lösungsmittel verwendet worden und heute im Handel erhältlich. Es verbindet das verhältnismäßig gute Lösungsvermögen des Chloroforms mit der sowohl in der Kernresonanzspektroskopie wie in der IR-Spektroskopie (im Hinblick auf den 3- $\mu$ -Bereich) notwendigen Protonenfreiheit.

Abbildung 1 zeigt das IR-Spektrum von Deuterochloroform für Spektroskopie (E. MERCK, Darmstadt) in 0.1 und 1 mm Schichtdicke. Die Bandenlagen stimmen mit den früher von R. B. BERNSTEIN, A. A. GORDUS und F. F. CLEVELAND<sup>3a)</sup> gefundenen Werten gut überein, mit Ausnahme der Banden im kurzwelligen Teil, die auf Grund der besseren Auflösung unseres Instruments mit größerer Genauigkeit vermessen werden konnten. Bei sorgfältiger Kompensation ist ohne weiteres ein Arbeiten in Schichtdicken von mehreren Millimetern möglich.

Es ist bekannt<sup>4-8)</sup>, daß Chloroform bereits beträchtliche Wechselwirkungen mit gelösten polaren Molekülen ausübt. Unter anderem äußern sich diese in geringen Bandenverschiebungen in den Spektren gelöster Substanzen beim Übergang von Chloroform zu  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel. Für das Steridgebiet sind solche Effekte besonders von R. N. JONES und F. HERLING<sup>9)</sup> untersucht worden. Man hat daher zu prüfen, ob ein entsprechender Einfluß auf die CH-Valenzschwingungen stattfindet. Wie zu erwarten war, ist in den meisten Fällen kein Unterschied zwischen den in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen Spektren erkennbar.

<sup>3a)</sup> J. chem. Physics **20**, 1979 [1952].

<sup>4)</sup> E. D. BECKER, Spectrochim. Acta [London] **1959**, 743.

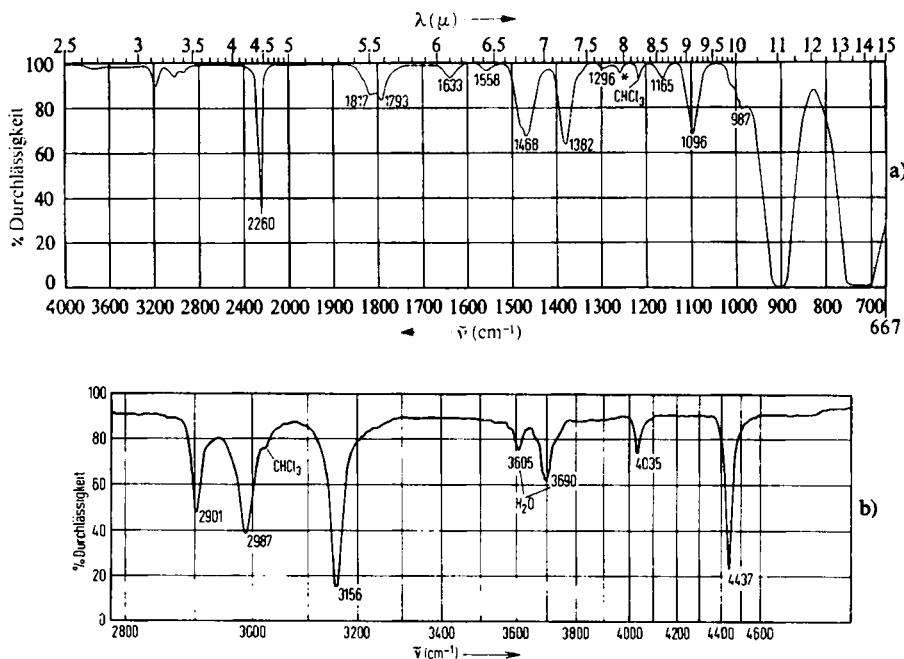
<sup>5)</sup> K. B. WHETSEL und R. E. KAGARISE, Spectrochim. Acta [London] **18**, 327 [1962].

<sup>6)</sup> C. G. CANNON, Spectrochim. Acta [London] **10**, 429 [1958].

<sup>7)</sup> W. M. TSCHULANOWSKI und M. P. BORGOWA, Optik u. Spektroskopie **2**, 330 [1957].

<sup>8)</sup> C. M. HUGGINS und G. C. PIMENTEL, J. chem. Physics **23**, 896 [1955].

<sup>9)</sup> J. org. Chemistry **19**, 1252 [1954].



Abbild. 1. IR-Spektrum von Deuterochloroform

a) von 667 bis 4000/cm in 0.1 mm Schichtdicke; NaCl-Prisma; Gehalt an  $\text{CHCl}_3$  0.45%.  
 b) von 2800 bis 5000/cm in 1 mm Schichtdicke; Gitter 150 Linien/cm; Gehalt an  $\text{CHCl}_3$  0.2%

Abbild. 2 zeigt hierzu einige Beispiele von Steroid-Spektren, die in Tetrachlor-kohlenstoff und Deuterochloroform aufgenommen wurden. Unter den 6 dargestellten Verbindungen befinden sich die beiden einzigen, bei denen signifikante Änderungen beim Übergang von  $\text{CCl}_4$  auf  $\text{CDCl}_3$  festgestellt wurden (a und f). Auf die Brauchbarkeit der beschriebenen Arbeitstechnik für Strukturzuordnungen hat dies jedoch keinen Einfluß.

Im folgenden werden die Spektren der einzelnen Verbindungsklassen diskutiert. Tabelle 2 im Versuchsteil enthält eine Zusammenstellung aller untersuchten Substanzen.

Die olefinische CH-Valenzschwingung der 3-Keto- $\Delta^4$ -en-steroide liegt bei 3034/cm. Ihre Lage ist nicht immer genau festzulegen, da sie auch bei bester Auflösung manchmal nur als Schulter der benachbarten starken aliphatischen CH-Valenzschwingung erscheint. Abbild. 2 b) und 2 d) sind typische Beispiele.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den  $\Delta^5$ -Verbindungen. Diese sind von A. M. SMITH und C. R. EDDY<sup>10)</sup> ausführlich untersucht worden, weshalb hier nur ganz wenige Beispiele angeführt werden. In Übereinstimmung mit den vorgenannten Autoren fanden wir die olefinische Valenzschwingung der  $\Delta^5$ -Verbindungen bei

<sup>10)</sup> Analytic. Chem. 31, 1539 [1959].

3033 bis 3034/cm. Die früher von JONES und Mitarbb.<sup>11)</sup> publizierten Werte für  $\Delta^5$ -En- und 3-Keto- $\Delta^4$ -en-steroide sind offensichtlich noch nicht mit hoher Auflösung gemessen und daher nicht zuverlässig.

3-Keto- $\Delta^{1,4}$ -dien-steroide sind durch eine relativ starke Bande bei 3046/cm gekennzeichnet. Ein typisches Beispiel ist die Abbild. 2c). Beim  $16\alpha,17\alpha$ -Epoxy- $\Delta^{1,4}$ -pregnadien-dion-(3.20) ist die Olefinbande durch eine Bande bei 3024 bzw. 3030/cm überlagert, die vermutlich durch den mit einem 5-Ring kondensierten Epoxyring verursacht wird. Nach HENBEST und Mitarbb.<sup>12)</sup> hat man in diesem Falle eine Bande zwischen 3020 und 3040/cm zu erwarten.

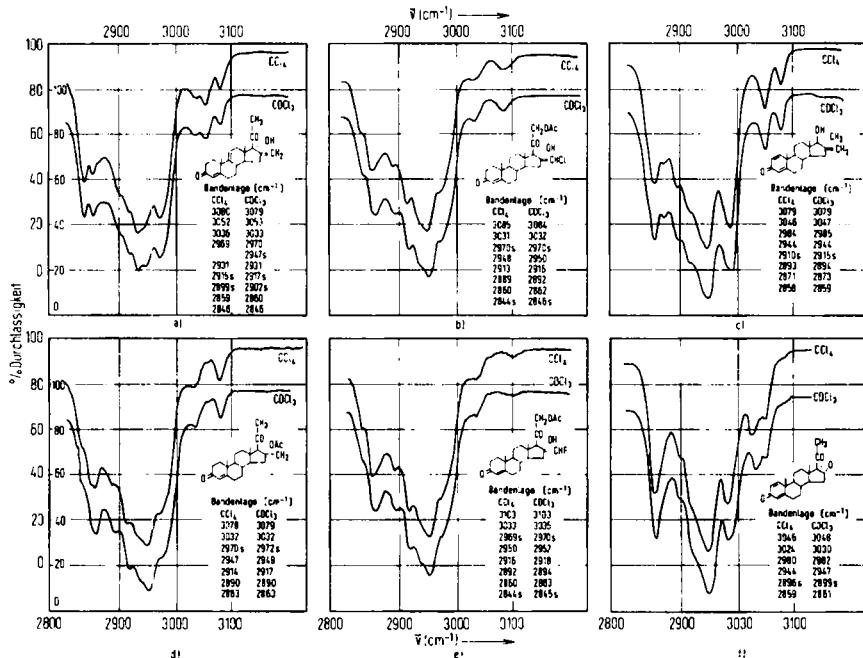


Abbildung. 2. IR-Spektren einiger Steroide im CH-Valenzschwingungsgebiet.  $c \approx 0.04 \text{ Mol/l}$  in 1 mm Schichtdicke; Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff bzw. Deuteriochloroform; Gitter mit 150 Linien/cm

Das 3-Keto- $\Delta^{4,6}$ -dien-System besitzt eine scharfe und starke Bande bei 3028/cm, die daher — im Gegensatz zu den 3-Keto- $\Delta^4$ -en-steroiden — genau vermessen werden kann. Vom 3-Keto- $\Delta^{4,6}$ -dien-System wurden auch einige an der Doppelbindung substituierte Typen untersucht. Halogensubstitution in 4-Stellung, also benachbart zur Carbonylgruppe, ergibt eine Verschiebung um etwa 10/cm nach höheren Frequenzen bei geringfügig erniedrigter Intensität. Erfolgt die Substitution in 6, so wer-

11) R. N. JONES, V. Z. WILLIAMS, M. J. WHALEN und K. DOBRINGER, J. Amer. chem. Soc. 70, 2024 [1948].

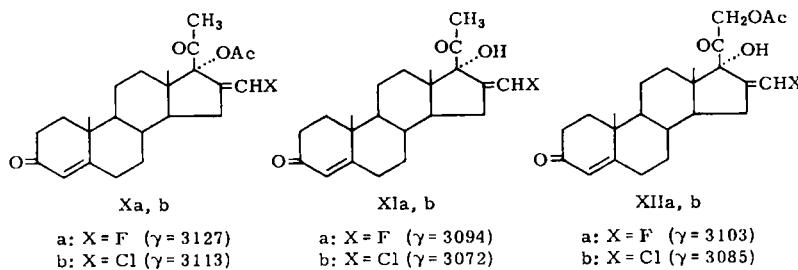
12) H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS und K. J. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 1957, 1459.

den die Effekte noch verstärkt. Bei weiterhin erniedrigter Intensität geht die Bandenverschiebung nach 3042 (Chlor) bzw. 3051/cm (Fluor). Am stärksten ist der Einfluß der Methoxygruppe.

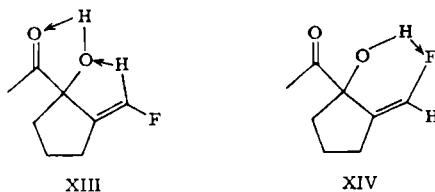
Das Verhalten der olefinischen CH-Valenzschwingungen bei der Substitution durch elektronegative Substituenten ist im wesentlichen bekannt<sup>13)</sup>, jedoch noch nicht ausführlich untersucht. Die beschriebenen Verbindungen stellen hierzu weiteres Material zur Verfügung.

Auch die Valenzschwingungen der =CH<sub>2</sub>-Gruppe bzw. der substituierten Methylengruppe, die im folgenden besprochen werden sollen, zeigen ein völlig analoges Verhalten. Die CH-Valenzschwingung der unsubstituierten =CH<sub>2</sub>-Gruppe findet man als starke bis mittelstarke Bande bei 3080/cm. Abbild. 2c) und 2d) zeigen charakteristische Beispiele. Die Substitution eines H-Atoms der =CH<sub>2</sub>-Gruppe durch Alkyl oder Aryl führt zu einer Bande im Bereich 3010 bis 3040/cm (s. weiter unten). Ist der dritte Substituent an der Doppelbindung jedoch ein Halogen, so ergibt sich wie oben eine Verschiebung nach höheren Frequenzen. Man findet die Bande nunmehr zwischen 3070 und 3130/cm.

Die Verschiebung hängt außerdem stark von der Substitution der 17 $\alpha$ -Stellung ab. Die 17 $\alpha$ -Acetoxy-16-chlormethylen- (bzw. 17 $\alpha$ -Acetoxy-16-fluormethylen-)Verbindungen (Xa b bzw. Xa) absorbieren bei 3113 bzw. 3127/cm. Die Absorption rückt aber in beiden Fällen wieder nach niedrigeren Frequenzen, wenn in 17 $\alpha$  ein Hydroxyl steht (XI, XII). Sehr wahrscheinlich muß man Wasserstoffbrücken-Effekte für diese Bandenverschiebungen verantwortlich machen.



Möglichkeiten für die Deutung derartiger Effekte ergeben sich aus den folgenden Strukturen:



Formel XIV ist die weniger wahrscheinliche, weil Fluor ein schwächerer Protonenakzeptor ist als Sauerstoff. Die Wasserstoffbrücke zwischen 17 $\alpha$ -OH und 20-Ketosauer-

<sup>13)</sup> L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of complex molecules, S. 43/44, Methuen, London 1958.

stoff ist bei den Verbindungen XI auch gut durch das Auftreten einer weiteren Carbonylbande nachweisbar, die bei 1687 (F) bzw. 1697/cm (Cl) liegt. Die Wasserstoffbindung des olefinischen Wasserstoffs zum  $17\alpha$ -Sauerstoff führt zu einer Erniedrigung der Kraftkonstanten und damit der Frequenz. Als Modell kann hier etwa die Wechselwirkung von Chloroform mit sauerstoffhaltigen polaren Molekülen dienen<sup>5)</sup>.

Durch die Veresterung der  $17\alpha$ -Hydroxygruppe wird vermutlich die günstige sterische Lage der in Wechselwirkung stehenden Molekülteile so verändert, daß eine Wasserstoffbrücke sich nicht ausbilden kann. Die 21-Acetoxy-Verbindungen XII müssen in dieser Hinsicht eine Mittelstellung einnehmen. Aus den vorstehenden Überlegungen folgt ferner die Konfiguration XIII für die 16-Halogenmethylene-sterioide.

Die Fähigkeit gewisser CH-Gruppen, Wasserstoffbrücken zu bilden, wird heute wohl nicht mehr angezweifelt<sup>14)</sup>. Wieweit dies für unsere Beispiele wirklich zutrifft, müßte einer eingehenderen Untersuchung überlassen bleiben.

Es bleiben noch die letzten beiden Gruppen zu besprechen:  $\Delta^{15}$ -En-Verbindungen mit einer gut identifizierbaren Bande bei 3041 bis 3049/cm. Es handelt sich durchweg um Verbindungen mit einem Substituenten am Kohlenstoffatom 16. Bei gleichzeitigem Vorliegen einer 3-Keto- $\Delta^4$ -en- oder einer 3-Keto- $\Delta^5$ -en-Gruppierung ist die zugehörige CH-Valenzschwingung im allgemeinen verdeckt. Im letzten Beispiel tritt eine Koinzidenz mit der Bande der 3-Keto- $\Delta^{1,4}$ -diene auf. Hier zeigen sich die normalen Grenzen der physikalisch-chemischen Verfahren.

Die  $\Delta^{16}$ -En-Verbindungen mit einer CH-Valenzschwingung bei 3034/cm sind sämtlich in 17-Stellung substituiert.

In Tab. 1 sind die Absorptionsbereiche zusammengestellt, unter Hinzufügung von Literaturdaten, die uns zuverlässig erschienen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeit von A. R. H. COLE und D. W. THORNTON<sup>15)</sup> über Triterpene verwiesen.

Tab. 1. Absorptionsbereiche verschiedener Doppelbindungstypen im Steroidgerüst (CH-Valenzschwingung)

| Verbindungs-Typ               | Lage der CH-Valenzschwingung<br>(in $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|--|
| 3-Keto- $\Delta^4$ -ene       | 3032—3035  |
| $\Delta^5$ -Ene               | 3033—3036  |
| 3-Keto- $\Delta^{1,4}$ -diene | 3045—3047  |
| 3-Keto- $\Delta^{4,6}$ -diene | 3026—3029 *)   |
| 16-Methylenverbindungen       | 3077—3084 *)   |
| $\Delta^{15}$ -Ene            | 3042—3049  |
| $\Delta^{16}$ -Ene            | 3034—3035  |
| $\Delta^{11}$ -Ene            | 3043—3050 <sup>16)</sup>                               |

\*) Halogensubstitution verschiebt zu höheren Frequenzen.

<sup>14)</sup> G. C. PIMENTEL und A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman and Comp., San Francisco und London 1960.

<sup>15)</sup> J. chem. Soc. [London] 1957, 1332.

<sup>16)</sup> H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS und G. W. WOOD, J. chem. Soc. [London] 1954, 800.

Tab. 2. Zusammenstellung der charakteristischen Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  aller untersuchten Substanzen. S = Schulter, st = stark, m = mittel, w = schwach, v = verdeckt  
*Δ<sup>4</sup>- und Δ<sup>5</sup>-En-steroide*

|   | Lösungsmittel     | Δ <sup>4</sup> | Δ <sup>5</sup> |
|---|-------------------|----------------|----------------|
| 16α,17α-Epoxy-16β-chlormethyl-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnen-dion-(3.20) | CCl <sub>4</sub>  | 3034 S         |                |
| 17α-Acetoxy-Δ <sup>4</sup> -pregnen-<br>dion-(3.20)                   | CCl <sub>4</sub>  | 3032 S         |                |
| 16α,17α-Epoxy-16β-fluormethyl-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnen-dion-(3.20) | CDCl <sub>3</sub> | 3034 w         |                |
| Diosgenin   | CCl <sub>4</sub>  |                | 3034 w         |
| Δ <sup>5</sup> -Androstenol-(3β)-on-(17)                              | CDCl <sub>3</sub> |                | 3036 m         |
| 3β-Acetoxy-Δ <sup>5</sup> -pregnenon-(20)                             | CDCl <sub>3</sub> |                | 3035 S         |
| Δ <sup>5</sup> -Cholestenol-(3β)                                      | CDCl <sub>3</sub> |                | 3035 w         |
| 3β-Acetoxy-16β-methyl-<br>Δ <sup>5</sup> -pregnenon-(20)              | CDCl <sub>3</sub> |                | 3034 S         |

*16-Methylen- und 16-Halogenmethylene-Δ<sup>4</sup>-en-steroide*

|   | Lösungsmittel     | Δ <sup>4</sup> | 16-(=CH <sub>2</sub> ) | 16-(=CHHal) | Andere       |
|---|-------------------|----------------|------------------------|-------------|--------------|
| 6-Methyl-16-methylen-Δ <sup>5</sup> -<br>pregnendiol-(3β,17α)-on-(20)       | CDCl <sub>3</sub> |                | 3077 st                |             |              |
| 21-Acetoxy-16-methylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20)      | CDCl <sub>3</sub> | 3033 S         | 3084 st                |             |              |
| 21-Acetoxy-16-methylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20)      | CCl <sub>4</sub>  | 3033 S         | 3082 st                |             |              |
| 17α-Acetoxy-16-methylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20)     | CDCl <sub>3</sub> | 3032 S         | 3079 st                |             |              |
| 17α-Acetoxy-16-methylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20)     | CCl <sub>4</sub>  | 3032 S         | 3078 st                |             |              |
| 16-Methylen-Δ <sup>4,9(11)</sup> -pregna-<br>dienol-(17α)-dion-(3.20)       | CDCl <sub>3</sub> | 3033           | 3079 st                |             | 3053 (11) st |
| 16-Methylen-Δ <sup>4,9(11)</sup> -pregna-<br>dienol-(17α)-dion-(3.20)       | CCl <sub>4</sub>  | 3036           | 3080 st                |             | 3052 (11) st |
| 17α-Acetoxy-16-chlormethylen-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnendion-(3.20)         | CCl <sub>4</sub>  | 3033           |                        | 3113 m      |              |
| 16-Chlormethylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20)            | CDCl <sub>3</sub> | 3032 S         |                        | 3072 m      |              |
| 21-Acetoxy-16-chlormethylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20) | CDCl <sub>3</sub> | 3032           |                        | 3084 m      |              |
| 21-Acetoxy-16-chlormethylen-Δ <sup>4</sup> -<br>pregnenol-(17α)-dion-(3.20) | CCl <sub>4</sub>  | 3031 S         |                        | 3085 m      |              |
| 17α-Acetoxy-16-fluormethylen-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnendion-(3.20)         | CDCl <sub>3</sub> | 3033 S         |                        | 3127 w      |              |
| 17α-Acetoxy-16-fluormethylen-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnendion-(3.20)         | CCl <sub>4</sub>  | 3032 S         |                        | 3127 w      |              |
| 16-Fluormethylen-Δ <sup>4</sup> -pregnenol-<br>(17α)-dion-(3.20)            | CDCl <sub>3</sub> | 3035           |                        | 3094 w      |              |
| 21-Acetoxy-16-fluormethylen-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnenol-(17α)-dion-(3.20) | CDCl <sub>3</sub> | 3035           |                        | 3103 w      |              |
| 21-Acetoxy-16-fluormethylen-<br>Δ <sup>4</sup> -pregnenol-(17α)-dion-(3.20) | CCl <sub>4</sub>  | 3033 S         |                        | 3103 w      |              |

$\Delta^{1.4}$ -Dien-, 16-Methylen- $\Delta^{1.4}$ -dien- und  $\Delta^{4.6}$ -Dien-steroide

|  | Lösungsmittel     | $\Delta^{1.4}$ | 16-(=CH <sub>2</sub> ) | $\Delta^{4.6}$ |
|--|-------------------|----------------|------------------------|----------------|
| $\Delta^{1.4}$ -Androstadiendion-(3.17)  | CCl <sub>4</sub>  | 3047 st        |                        |                |
| $\Delta^{1.4}$ -Androstadienol-(17 $\beta$ )-on-(3)                                  | CCl <sub>4</sub>  | 3046 st        |                        |                |
| 16 $\alpha$ .17 $\alpha$ -Epoxy- $\Delta^{1.4}$ -pregna-dien-dion-(3.20)             | CDCl <sub>3</sub> | 3046 st        |                        | 3029 (epoxy)   |
| 16 $\alpha$ .17 $\alpha$ -Epoxy- $\Delta^{1.4}$ -pregna-dien-dion-(3.20)             | CCl <sub>4</sub>  | 3045 st        |                        | 3023 (epoxy)   |
| 17 $\alpha$ -Methyl-16-methylen- $\Delta^{1.4}$ -androstanediol-(17 $\beta$ )-on-(3) | CDCl <sub>3</sub> | 3047 st        | 3079                   |                |
| 17 $\alpha$ -Methyl-16-methylen- $\Delta^{1.4}$ -androstanediol-(17 $\beta$ )-on-(3) | CCl <sub>4</sub>  | 3046 st        | 3079                   |                |
| 16-Methyl- $\Delta^{4.6.16}$ -pregnatrien-dion-(3.20)                                | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3029 st        |
| 17 $\alpha$ -Acetoxy- $\Delta^{4.6}$ -pregnadien-dion-(3.20)                         | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3029 st        |
| 2-Chlor-3.17 $\alpha$ -diacetoxy- $\Delta^{2.4.6}$ -pregnatrienon-(20)               | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3026 st        |
| 2 $\alpha$ -Chlor-17 $\alpha$ -acetoxy- $\Delta^{4.6}$ -pregnadien-dion-(3.20)       | CS <sub>2</sub>   |                |                        | 3028 st        |
| 4-Chlor-17 $\alpha$ -acetoxy- $\Delta^{4.6}$ -pregnadien-dion-(3.20)                 | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3036 m         |
| 4-Brom-17 $\beta$ -propionyloxy- $\Delta^{4.6}$ -androstanedion-(3)                  | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3037 m         |
| 6-Chlor-17 $\alpha$ -acetoxy- $\Delta^{4.6}$ -pregnadien-dion-(3.20)                 | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3042 m         |
| 6-Fluor-17 $\alpha$ -acetoxy- $\Delta^{4.6}$ -pregnadien-dion-(3.20)                 | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3051 m         |
| 6-Methoxy- $\Delta^{4.6}$ -androstanediol-(17 $\beta$ )-on-(3)                       | CCl <sub>4</sub>  |                |                        | 3061 st        |

 $\Delta^{4.15}$ - und  $\Delta^{5.15}$ -Dien-steroide

|  | Lösungsmittel     | $\Delta^4$ | $\Delta^{15}$ | $\Delta^5$ |          |
|--|-------------------|------------|---------------|------------|----------|
| 16-Methyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnadienol-(17 $\alpha$ .21)-dion-(3.20)                           | CDCl <sub>3</sub> | v          | 3048 st       | 3024 S     |          |
| 21-Acetoxy-16-methyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnadien-dion-(3.20)                                    | CCl <sub>4</sub>  | v          | 3042 st       |            |          |
| 21-Acetoxy-6 $\alpha$ .16-dimethyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnadienol-(17 $\alpha$ )-dion-(3.20)     | CDCl <sub>3</sub> | v          | 3047 st       |            |          |
| 6 $\alpha$ .16-Dimethyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnadienol-(17 $\alpha$ )-dion-(3.20)                | CDCl <sub>3</sub> | v          | 3046 st       |            |          |
| 16-Chlormethyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnadienol-(17 $\alpha$ )-dion-(3.20)                         | CDCl <sub>3</sub> | 3034       | 3049 m        |            |          |
| 16-Fluormethyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnadienol-(17 $\alpha$ )-dion-(3.20)                         | CDCl <sub>3</sub> | 3034 S     | 3049 m        |            |          |
| 21-Acetoxy-16-methyl- $\Delta^{5.15}$ -pregnadienol-(17 $\alpha$ )-dion-(3.20)                   | CDCl <sub>3</sub> |            | 3041 st       | v          |          |
| 21-Acetoxy-16-methyl- $\Delta^{5.15}$ -pregnadienol-(3 $\beta$ .17 $\alpha$ )-on-(20)            | CDCl <sub>3</sub> |            | 3042 st       | v          | 3023 S   |
| 6.16-Dimethyl- $\Delta^{5.15}$ -pregnadienol-(3 $\beta$ .17 $\alpha$ )-on-(20)                   | CDCl <sub>3</sub> |            | 3043 m        | v          |          |
| 6.16-Dimethyl- $\Delta^{5.15}$ -pregnadien-triol-(3 $\beta$ .17 $\alpha$ .21)-on-(20)            | CDCl <sub>3</sub> |            | 3047 st       | v          |          |
| 21-Acetoxy-16-fluormethyl- $\Delta^{4.15}$ -pregnatrienol-(11 $\beta$ .17 $\alpha$ )-dion-(3.20) | CDCl <sub>3</sub> |            | 3048 m        |            | 3019 (?) |

*$\Delta^{16}$ -En-steroide*

|   | Lösungsmittel     | $\Delta^4$ | $\Delta^{16}$ |
|---|-------------------|------------|---------------|
| 20-Amino- $\Delta^{16}$ -pregnenol-(3 $\beta$ )                                   | CCl <sub>4</sub>  |            | 3035 w        |
| 20-Trifluoracetamino- $\Delta^{16}$ -5 $\alpha$ -pregnenol-(3 $\beta$ )           | CCl <sub>4</sub>  |            | 3034 m        |
| 9 $\alpha$ -Fluor-17-methyl- $\Delta^{4,16}$ -androstadienol-(11 $\beta$ )-on-(3) | CDCl <sub>3</sub> | v          | 3034 w        |

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Unter Mitarbeit von F. MATLOK)

Die Messungen wurden mit einem IR-Spektrographen der Fa. E. Leitz, Wetzlar, ausgeführt. Für das Gebiet der CH-Valenzschwingungen oberhalb von 2500/cm wurde ein Gitter mit 150 Linien/cm und Glanz-Wellenlänge von 4  $\mu$  eingesetzt, im längerwelligen Spektralbereich wurde mit dem NaCl-Prisma gearbeitet. Normalerweise wurden die Lösungen in 1 mm Schichtdicke untersucht, in einigen Fällen aber auch in 1 cm Schichtdicke, was mit den Löslichkeitsverhältnissen zusammenhängt. Die entsprechenden Konzentrationen waren 15 mg/ccm bzw. 15 mg/10 ccm Lösungsmittel. Die Eichung der Wellenlängenskala erfolgte mit Polystyrol, das auf jeden Registrierstreifen zusätzlich aufgenommen wurde.