

Spectre UV. (dans l'isooctane): λ_{\max} = 240 et 277 m μ (ϵ = 6100 et 360); λ_{\min} = 226 et 270 m μ (ϵ = 4500 et 330).

Spectre IR.: 2924–2873 (b. crén., FF); 1661 (mf); 1441 (FF); 1370 (FF); 1309 (f); 1272 (f); 1232 (f); 1151 (mf); 1104 (m); 1050 (ff); 1016 (ff); 988 (m); 967 (f); 936 (f); 912 (f); 868–849–830–818 (b. crén., m); 780 (mf); 759 (mf).

Recherche de l' α -pinène. L'huile essentielle a été étudiée en CPVL à 120°, sur silicone DC 200 à 15% sur celite, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 62 ml/min. Dans ces conditions, le temps de rétention de l' α -pinène est de 9,3 min. L'enregistreur a été utilisé à l'échelle de 2 mV; le pic du linalol courant à 88% de l'échelle sous réduction de sensibilité au tiers. L'incorporation de 0,02% d' α -pinène à l'huile essentielle élevait d'un tiers le pic à 9,3 min.

SUMMARY

An authentic oil of lavender of French origin contains 0,1% β -myrcene, traces of Δ^3 -carene, 0,02% dipentene and 3% α -ocimene, and perhaps traces of α -pinene (not more than 0,06%).

Laboratoires de recherches de
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève

200. Infrarotabsorption der Wasserstoffbrücken in 1,3-Diolen

von S. Julia, D. Varech, Th. Bürer und Hs. H. Günthard

(27. VII. 60)

1. Einleitung. – Die Existenz von intramolekularen Wasserstoffbrücken gestattet interessante Rückschlüsse auf die Geometrie des Molekelbaues. Während die experimentelle Technik zum spektroskopischen Nachweis solcher Wasserstoffbrücken keine besonderen Schwierigkeiten bietet, bestehen für die Interpretation der Messresultate noch einige Probleme. Als allgemeine Grundlage wird angenommen, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung $X-H\cdots Y$ zunimmt mit abnehmendem Abstand $d_{X\cdots Y}$: dabei tritt eine Erniedrigung der Frequenz ν ($X-H$) auf. Für den uns interessierenden Fall von $O-H\cdots O$ -Brücken wurde von L. P. KUHN¹⁾ eine Relation aufgestellt zwischen dem Abstand $d_{O\cdots H}$ und der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$, definiert als

$$\Delta\nu = \nu(O-H)_{\text{frei}} - \nu(O-H\cdots O)_{\text{intern}}.$$

Diese Relation leistet gute Dienste für eine erste Beurteilung der Geometrie, obschon sie auf einer relativ schmalen experimentellen Basis beruht²⁾³⁾⁴⁾. Eine Unsicherheit besteht darin, dass die verwendeten Daten über die Molekel-Geometrie an Modellen bestimmt wurden; direkt ermittelte experimentelle Werte für $d_{O\cdots O}$ - und $d_{O\cdots H}$ liegen z. Zt. u. W. nicht vor.

In dieser Arbeit berichten wir über Messungen an 1,3-Diolen, deren Kohlenstoffgerüst als genügend starr angesehen werden darf, so dass keine grösseren Torsions-

¹⁾ L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2492 (1952).

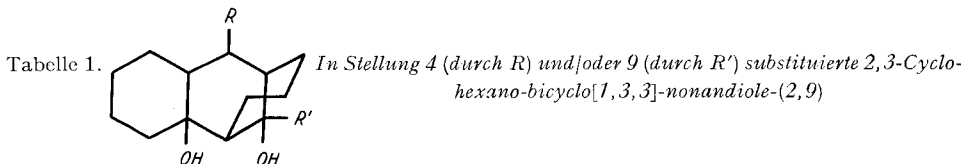
²⁾ L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4323 (1954).

³⁾ L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5950 (1958).

⁴⁾ TH. BÜRER, E. MAEDER & HS. H. GÜNTHARD, Helv. **40**, 1823 (1957).

freiheitsgrade mehr existieren. Durch die derart begründete räumliche Fixierung der beiden Hydroxylgruppen in einer für Wasserstoffbrückenbindung günstigen Lage ergeben diese Verbindungen zuverlässige weitere Punkte einer verfeinerten KUHN'schen Relation.

2. Experimentelles. – 1. 2. Substanzen. Es wurden die I bis X untersucht (siehe Tab. 1).



	R	R'	Smp.		R	R'	Smp.
I	H	H	175°	VI	H	CH ₃	203°
II	CH ₃	H	126°	VII	CH ₃	CH ₃	157°
III	C ₆ H ₅	H	192°	VIII	C ₆ H ₅	CH ₃	225°
IV	CH ₃ OCH ₂	H	76°	IX	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	130°
V	CH ₃ CH ₂ OCH ₂	H	95°	X	CH ₃ CH ₂ OCH ₂	CH ₃	123°

Die Darstellung der Diole I bis V und VII wurde bereits früher beschrieben⁵⁾. Die übrigen Diole wurden aus den entsprechenden Ketonen nach der für die Verbindung VII angewandten Methode (vgl. ⁵⁾, Verbindung XXI jener Arbeit) erhalten. Die Ausbeuten betrugen 40–60%.

Analysen:	Diol VI R = H, R' = CH ₃	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	Ber. C 74,95	H 10,78%
	Smp. 203°		Gef. „ 75,28	„ 10,51%
	Diol VIII R = Ph, R' = CH ₃	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	Ber. C 79,95	H 9,39%
	Smp. 225°		Gef. „ 80,09	„ 9,38%
	Diol IX R = CH ₃ OCH ₂ , R' = CH ₃	C ₁₆ H ₂₈ O ₃	Ber. C 71,60	H 10,52%
	Smp. 130°		Gef. „ 71,68	„ 10,56%
	Diol X R = C ₂ H ₅ OCH ₂ , R' = CH ₃	C ₁₇ H ₃₀ O ₃	Ber. C 72,30	H 10,71%
	Smp. 123°		Gef. „ 72,44	„ 10,84%

In der Folge wurde noch versucht, mittels C₂H₅MgBr eine Äthylgruppe als Substituent R' einzuführen, die erhaltenen Produkte waren aber identisch mit den Verbindungen mit R' = H. In einer früheren Arbeit über die hier beschriebenen Diole erwähnten wir nur die Veröffentlichung von PLESEK & MUNK⁶⁾. Inzwischen erhielten wir Kenntnis von mehreren Arbeiten von BARBULESCU⁷⁾ über derartige Verbindungen.

2.2. *Lösungsmittel*: Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff verwendet (MERCK *p. a.*) (über Phosphorpentoxyd destilliert).

2.3. *Konzentration und Schichtdicke*: Es wurden je drei Messungen ausgeführt mit: $c = 0,04$ M, $l = 1$ mm; $c = 0,013$ M, $l = 3$ mm; $c = 0,002$ M, $l = 20$ mm.

2.4. *Spektrographen*: Die Aufnahmen erfolgten auf einem PERKIN-ELMER IR.-Spektrographen-Modell 21 mit Kochsalzprisma als Übersichts-Spektren. Die Details der Banden envelopes wurden hierauf auf einem PERKIN-ELMER-Modell 112 C mit LiF-Prisma untersucht. Die Eichung

⁵⁾ S. JULIA & D. VARECH, Bull. Soc. chim. France 1959, 1127.

⁶⁾ J. PLESEK & P. MUNK, Coll. czech. chem. Comm. 22, 1596 (1957).

⁷⁾ N. BARBULESCU, Diplomarbeit, Saratov, URSS, 1953; Rev. Chim. (Bucarest) 7, 45 (1956); Analele Univ. «C. I. Parhon» Bucuresti, Ser. Stiint. Nat. 13, 101 (1957). N. BARBULESCU & GH. APOSTOLACHE, Rev. Univ. «C. I. Parhon» si Politeh. Bucuresti 8, 101 (1955); Chim. & Industrie 76, 1087 (1956); Chem. Abstr. 51, 3470 (1957); 52, 1932 (1958); 53, 1178 (1959). N. BARBULESCU, Analele Romino-Sovietice Chimie 3, 47 (1958); Analele Univ. «C. I. Parhon» Bucuresti Ser. Stiint. Nat. 20, 79 (1958); Chem. Abstr. 53, 21715 (1959).

basiert auf den Werten von CRAWFORD und Mitarb.⁸⁾. Die spektrale Halbwertsbreite betrug ca. 3 cm⁻¹. Sämtliche Transmissionsmessungen wurden mit reinem Lösungsmittel kompensiert und bei Temperaturen zwischen 22 und 24°C ausgeführt.

3. Resultate. – Die Absorptionsfrequenzen der Verbindungen I–X im Infrarotbereich von 3700 bis 3100 cm⁻¹ sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei die Zuordnung nach den üblichen Gesichtspunkten erfolgte.

3.1. Freie OH-Gruppen: Mit abnehmender Konzentration steigt die Bandenintensität. In bezug auf die beobachteten $\nu(\text{O-H})_{\text{frei}}$ -Frequenzen sind 2 Gruppen von Verbindungen klar erkennbar: Gruppe a) R' = H (sekundäre und tertiäre Hydroxylgruppe) mit $\nu(\text{O-H}) = 3619 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$; Gruppe b) R' = CH₃ (zwei tertiäre Hydroxylgruppen) mit $\nu(\text{O-H}) = 3609 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Diese Frequenzen sind etwas tiefer als erwartet⁸⁾⁹⁾, der Unterschied zwischen den beiden Gruppen entspricht ungefähr dem Frequenzunterschied zwischen sekundären und tertiären Alkoholen. Auffallend ist weiter, dass der Substituent R keinen beobachtbaren Einfluss auf die Frequenz ausübt.

3.2. Interne Brücken (O-H...O)_{int}: Die Intensität dieser Bande ist von der Konzentration unabhängig. Die Frequenzmessung erfolgte an der verdünntesten Lösung; die $\nu(\text{O-H})\cdots\text{O})_{\text{int}}$ -Frequenz hängt merklich wiederum nur von R' ab:

R' = H; $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{int}} = 3500 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; R' = CH₃; $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{int}} = 3479 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Externe Brücken (O-H...O)_{ext}: Die Intensität dieser Bande fällt mit abnehmender Konzentration. Bei den von uns erreichten Verdünnungen war sie immer noch beobachtbar, zeigte aber keine Überlappung mehr mit der Bande der internen Brücke. Die Frequenzmessung erfolgte an der Lösung der höchsten Konzentration. Unter Berücksichtigung der Auswerte-Ungenauigkeit, die durch die grosse Halbwertsbreite dieser Bande verursacht wird, lässt sich auch hier nur ein signifikanter Einfluss der Substituenten R' erkennen:

für R' = H $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{ext}} = 3330\cdots 3308 \text{ cm}^{-1}$;

für R' = CH₃ $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{ext}} = 3280\cdots 3270 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 2. Frequenzen der Infrarotbanden im Bereich 3700–3100 cm⁻¹

Verbindung	R	R'	$\nu(\text{O-H})_{\text{frei}}$	$\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{int}}$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{ext}}$
I	H	H	3619	3500	119	3317
II	CH ₃	H	3618	3499	119	3308
III	C ₆ H ₅	H	3619	3502	117	3308
IV	CH ₃ OCH ₂	H	3620	3501	119	3325
V	CH ₃ CH ₂ OCH ₂	H	3619	3498	121	3300
VI	H	CH ₃	3607	3477	130	3273
VII	CH ₃	CH ₃	3610	3480	130	3279
VIII	C ₆ H ₅	CH ₃	3610	3479	131	3279
IX	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	3609	3479	130	3279
X	CH ₃ CH ₂ OCH ₂	CH ₃	3610	3478	132	3278

⁸⁾ A. R. DOWNIE, M. C. MAGOON, T. PURCELL & B. CRAWFORD, J. opt. Soc. America 43, 941 (1953).

⁹⁾ G. M. BADGER, Rev. pure appl. Chemistry 7, 55 (1957); G. CHIURDOGLU & W. MASSCHELEIN, Bull. Soc. chim. belges 68, 484 (1959).

Tabelle 3. $\Delta\nu$ (OH) der internen Wasserstoffbrücken

R'	$\nu(\text{O-H})_{\text{frei}}$	$\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{int}}$	$\Delta\nu(\text{OH})$
H	sec. $3619 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ tert. (3609) ?	3500 ± 2	109
CH ₃	3609 ± 2	3479 ± 2	130

3.4. *Frequenzverschiebung durch interne H-Brücke.* Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu = \nu(\text{O-H})_{\text{frei}} - \nu(\text{O-H}\cdots\text{O})_{\text{int}}$ ist definiert als Verschiebung der $\nu(\text{O-H})$ -Absorptionsbande einer bestimmten Hydroxylgruppe bei der Bildung der internen Wasserstoffbrücke. Da eine Aufhebung dieser Brückenbindung nicht ohne Durchführung chemischer Reaktionen möglich ist, wird bei Diolen meistens der Abstand zwischen den im Spektrum auftretenden Banden als $\Delta\nu$ bezeichnet. Dieses Verfahren wird jedoch problematisch, falls für die beiden Hydroxylgruppen im freien Zustand verschiedene Frequenzen zu erwarten sind. Für unsere Verbindungen der Gruppe a) mit $\text{R}' = \text{H}$ nehmen wir an, dass der freien sekundären Hydroxylgruppe die beobachtete Frequenz $3619 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen ist, während für die gebundene tertiäre Hydroxylgruppe der etwas tiefere Wert $\nu(\text{O-H})_{\text{frei}} = 3610 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt wird¹⁰). An Stelle des beobachteten Frequenzabstandes von $119 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ dürfte somit ein $\Delta\nu \sim 110 \text{ cm}^{-1}$ wahrscheinlicher sein. Für die Verbindungen mit $\text{R}' = \text{CH}_3$ mit 2 tertiären Hydroxylgruppen erübrigt sich eine Korrektur des Wertes von $\Delta\nu = 131 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tab. 2).

3.5. *Fingerprintgebiet.* Da die Infrarotspektren des ganzen Kochsalzbereiches trotz Anwendung grosser Schichtdicken nicht ohne externe Brücken beobachtbar waren, verzichten wir im Rahmen dieser Arbeit auf eine Wiedergabe.

4. **Diskussion der Resultate.** – Die Existenz von starken internen Wasserstoffbrücken aller dieser Verbindungen ist nur erklärbar durch Annahme von axialer Stellung beider Hydroxylgruppen. Aus der Tatsache, dass der Substituent R keinen Einfluss auf die internen Wasserstoffbrückenbindungen zeigt, kann geschlossen werden, dass sich dieser in äquatorialer Lage befindet.

Auf Grund von sterischen Betrachtungen am Modell ist die wahrscheinlichste Konstellation wie folgt charakterisiert (Fig. 1).

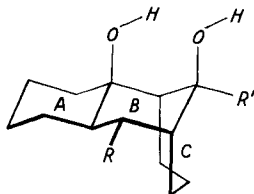


Fig. 1

Ring A	Verknüpfung	Ring B	Ring C
Sesselform	<i>trans</i>	Sesselform	Wannenform (ev. Sessel)

¹⁰) Bisher scheint es nicht eindeutig möglich zu sein, primäre, sekundäre und tertiäre Hydroxylgruppen anhand der $\nu(\text{OH})_{\text{frei}}$ -Bande zu unterscheiden, s. I. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London 1954, p. 85. Aus RAMAN-Spektren scheint dagegen für sekundäre bzw. tertiäre $\nu(\text{O-H})_{\text{frei}} \approx 3622 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 3615 cm^{-1} zu folgen, s. BATEUR & MALVEEVA, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.* 1957, 448.

Immerhin ist eine *cis*-Verknüpfung der Ringe A/B denkbar. In der Folge setzen wir nur voraus, dass der Ring B in starrer Sesselform vorliegt. Bei Annahme der folgenden Abstände und Winkel:

$$d_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}; d_{C-O} = 1,42 \text{ \AA}; d_{O-H} = 0,96 \text{ \AA} \\ \angle C-C-C = 109^{\circ}28'; \angle C-C-O = 109^{\circ}28'; \angle C-O-H = 108^{\circ}$$

folgt:

$$d_{O\cdots O} = 2,52 \text{ \AA}; d_{O\cdots H} = 1,63 \text{ \AA}; \angle O-H\cdots O = 151^{\circ}$$

Die direkte Anwendung der KUHN'schen Relation

$$\Delta\nu = \frac{250}{d_{O\cdots H}} - 74 \quad \text{in cm}^{-1}, d_{O\cdots H} \text{ in \AA}$$

ergibt für $d_{O\cdots H} = 1,63 \text{ \AA}$ eine Frequenzverschiebung $\Delta\nu = 79 \text{ cm}^{-1}$, während den experimentell ermittelten Werten von $\Delta\nu = 109$ bis 131 cm^{-1} Abstände $d_{O\cdots H} = 1,37$ bis $1,22 \text{ \AA}$ entsprechen.

Es ist nicht anzunehmen, dass durch den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung eine derart starke Deformation des Kohlenstoffgerüsts erklärt werden kann. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass KWART¹¹⁾ in bicyclischen Diolen (Norbornandiole) ebenfalls Frequenzverschiebungen festgestellt hat, die mit den numerischen Werten der KUHN'schen Relation unvereinbar sind. Diese experimentellen Befunde führen zur Annahme, dass zur Charakterisierung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in Diolen der Abstand $d_{O\cdots H}$ nicht genügt, sondern dass z. B. auch der Winkel $\angle O-H\cdots O$ berücksichtigt werden muss. Angesichts des geringen Tatsachenmaterials kann man versuchsweise den 1,3-Diolen mit Winkeln $\angle O-H\cdots O$ in der Grösse von 150° im allgemeinen stärkere Brückenbindungen zuordnen als den 1,2-Diolen mit Winkeln $\angle O-H\cdots O$ in der Grössenordnung 120° .

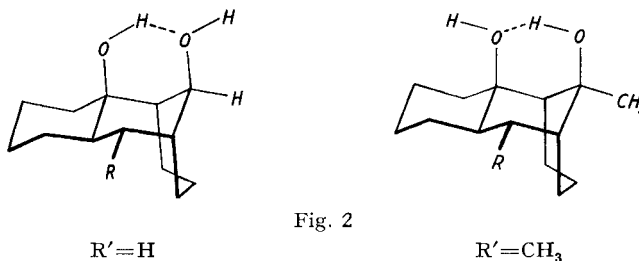


Fig. 2

Die signifikante Vergrösserung des Frequenzunterschiedes der tertiär-tertiären Dirole ($R' = CH_3$) gegenüber den sekundär-tertiären Diolen ($R' = H$) kann erklärt werden durch 1,4-Abstossung im Ring C (Wannenform), die zu einer Winkeldeformation im Ring B führt. Für diese Annahme spricht das Misslingen des Versuches, eine Äthylgruppe als R' einzuführen (vgl. exper. Teil). Eine Verstärkung dieses Effektes lässt sich zudem herleiten bei Annahme eines verschiedenen Aufbaues der Brückenbindung nach Fig. 2, womit auch der Unterschied der Frequenz $\nu(O-H)_{\text{frei}}$ befriedigend interpretiert werden kann.

¹¹⁾ H. KWART & W. G. VOSBURGH, J. Amer. chem. Soc. 76, 5400 (1954); H. KWART & G. C. GATES, *ibid.* 80, 881 (1958)

SUMMARY

For two series of tricyclic 1,3-diols (with tertiary-secondary and tertiary-tertiary hydroxy-groups) the existence of strong internal hydrogen bonding of the $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ type has been established by infrared spectrometry. The frequency shift $\Delta\nu = \nu(\text{O}-\text{H})_{\text{free}} - \nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{intern}}$ shows values in the range $110\text{--}130\text{ cm}^{-1}$. The influence of conformation of neighbouring groups and ring conformation on the frequency shift is discussed.

By assumption of usual bond lengths and bond angles the observed large $\Delta\nu$ values cannot be explained by KUNN's relation; the introduction of a second parameter, as *e.g.* the angle $\angle \text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, seems to be appropriate.

Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

201. Steroide und andere Inhaltsstoffe aus Stierhoden

Über Steroide, 171. Mitteilung¹⁾

von **R. Neher** und **A. Wettstein**

(28. VII. 60)

Seit der ersten Isolierung von Testosteron aus Stierhoden durch DAVID, DINGEMANSE, FREUD & LAQUEUR²⁾ im Jahre 1935 wurden die männlichen Keimdrüsen wiederholt untersucht (s. Literaturangaben in Tab. 1). Von physiologischer und pathophysiologischer Seite sind zahlreiche Hinweise gegeben worden für das mögliche Vorkommen eines sogenannten zweiten Testikelhormones, welches man sich als oestrogenen oder oestrogenartigen Stoff vorstellt. Es sei hier nur auf die zusammenfassenden Darstellungen von FORBES³⁾ und von SOHVAL⁴⁾ hingewiesen.

Diese und andere Gründe haben uns veranlasst, die verschiedenen Inhaltsstoffe von Hoden, insbesondere deren Steroide, mit modernen Methoden chemisch und biologisch zu überprüfen. Über ein erstes, im Hinblick auf die Biogenese der Testes-Steroide überraschendes Ergebnis, die Isolierung von 3β -Hydroxy-17-keto- Δ^5 -androst-4-en (DHA, Androst-4-en-17-one), wurde bereits berichtet⁵⁾. Im folgenden beschreiben wir die übrigen *Neutralstoffe*, die wir in Ergänzung zu den bisher bekannten aus Extrakten von *Stierhoden* isolieren und identifizieren konnten.

Extraktion und Auftrennung. Als Ausgangsmaterial dienten 2000 kg tiefgefrorene Hoden von etwa $1\text{--}1\frac{1}{2}$ Jahre alten Jungstieren. Die Lagerung in gefrorenem Zustand erstreckte sich über ca. 4–5 Monate. Die Extraktion und Entfettung erfolgte analog derjenigen von gefrorenen Schweine-Nebennieren, wie wir sie früher (Schemata 1

¹⁾ 170. Mitt. vgl. E. VISCHER & A. WETTSTEIN, *Experientia* **16**, 355 (1960).

²⁾ K. DAVID, E. DINGEMANSE, J. FREUD & E. LAQUEUR, *Z. physiol. Chem.* **233**, 281 (1935).

³⁾ A. P. FORBES, in *La Fonction endocrine du testicule*, Masson, Paris 1957, p. 109.

⁴⁾ A. R. SOHVAL, in VELARDO, ed., *The endocrinology of reproduction*, Oxford Univ. Press, New York 1958, p. 289.

⁵⁾ R. NEHER & A. WETTSTEIN, *Acta endocrinol.* **35**, 1 (1960).