

CIRCULARDICHROISMUS—VI

TIEFTEMPERATURMESSUNGEN AN NITROSTEROIDEN¹

G. SNATZKE,* D. BECHER* und J. R. BULL†

(Received 6 July 1964)

Zusammenfassung—Die Abhängigkeit des Circular dichroismus einiger Mononitro-, *gem*-Halogen-nitro- und *gem*-Dinitro-steroiden in Methylcyclohexan-Isopentan (1:3)-Lösung von der Temperatur lässt sich allein durch Annahme von Konformationsgleichgewichten erklären, Solvationseffekte scheinen keine grosse Rolle zu spielen. Das 7 α -Chlor-7 β -nitro-5 α -cholestan zeigt als einzige der untersuchten Verbindungen eine Vorzeichenumkehr von $\Delta\epsilon_{\max}$ beim Abkühlen. Eine Küvette zur Messung des Circular dichroismus bei Temperaturen bis zu -188° wird beschrieben.

Abstract—The variation of the circular dichroism of several mono nitro, *gem*-halogen nitro and *gem*-dinitro steroids in methylcyclohexane-isopentane (1:3) solution with temperature can be explained merely by assuming equilibria of different conformations; solvation does not seem to play an important role. 7 α -Chloro-7 β -nitro-5 α -cholestane is the only compound of the investigated ones which shows inversion of the sign of $\Delta\epsilon_{\max}$ by cooling. A cell for measuring the circular dichroism at temperatures as low as -188° is described.

IN DER vorigen Mitteilung¹ haben wir über die Beziehung zwischen der Konformation von Nitrosteroiden und deren bei Zimmertemperatur in Dioxanlösung gemessenem CD² berichtet. Von den meisten der dort beschriebenen Verbindungen^{1,3} wurde nun auch die Abhängigkeit des Cotton-Effektes von der Temperatur untersucht, da bei Substanzen mit Konformationsbeweglichkeit des Chromophors auf diese Weise ein besserer Einblick in diesen Zusammenhang gewonnen werden kann.⁴

Die von uns verwendete Tieftemperaturküvette wurde in Anlehnung an die von Lippert *et al.*⁵ beschriebene Küvette zur Aufnahme von UV-Spektren bei tiefer Temperatur konstruiert (Experimenteller Teil) und kann anstelle des serienmässigen Küvettenhalters in den Dichrographen von Roussel-Jouan eingesetzt werden. Sie gestattet Aufnahmen bis bei -188° vorzunehmen. Die untersuchten Verbindungen wurden in einem Gemisch von Methylcyclohexan-Isopentan im Volumenverhältnis 1:3 gelöst; die Lösungsmittelkontraktion beim Abkühlen lässt sich rechnerisch⁶ mithilfe der kubischen Ausdehnungskoeffizienten oder durch direktes Ausmessen des Volumens bei tiefer Temperatur⁷⁻¹⁰ bestimmen. Beide Verfahren können beim Übergang in den

* Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn.

† The Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford.

¹ V. Mitteilung: G. Snatzke, *J. Chem. Soc.* im Druck. Für alle hier nicht näher ausgeführten Einzelheiten, wie z.B. Konformationsanalysen etc., vergleiche man diese Arbeit.

² CD = Circular dichroismus.

³ J. R. Bull, Sir Ewart R. H. Jones und G. D. Meakins, *J. Chem. Soc.* im Druck.

⁴ Eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Tieftemperaturmessungen des CD findet sich bei G. Snatzke und D. Becher, *Tetrahedron* **20**, 1921 (1964).

⁵ E. Lippert, W. Lüder und F. Moll, *Spektrochim. Acta* **15**, 378 (1959).

⁶ G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun, *Z. Phys. Chem. N.F.* **2**, 179 (1954).

⁷ K. W. Hausser, R. Kuhn und G. Seitz, *Z. Phys. Chem. (B)* **29**, 391 (1935).

⁸ R. L. Sinsheimer, J. F. Scott und J. R. Loofbourow, *J. Biol. Chem.* **187**, 299 (1950).

⁹ V. Zanker, *Z. Phys. Chem.* **200**, 250 (1952).

¹⁰ J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre und R. Glier, *Z. Elektrochem.* **61**, 537 (1957).

glasig erstarrten Zustand nur Näherungswerte liefern; wir haben die erste Methode gewählt, weil sie in einfacher Weise die Dichte bei jeder gewünschten Temperatur zu errechnen gestattet. Die Kontraktion des Kupferblocks, der die Lösung aufnimmt, kann vernachlässigt werden. Mithilfe der der Literatur¹¹ entnommenen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 1.18 \times 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ für Methylcyclohexan und $\alpha = 1.54 \times 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ für Isopentan erhält man beim Übergang von 22° auf -188° eine Dichteerhöhung von 0.655 g/ml auf 0.939 g/ml, also um den Faktor 1.42; direkte Messungen nach der zweiten Methode liefern einen Wert von etwa 1.30. Da beim glasartigen Erstarren der Ausdehnungskoeffizient abnimmt,⁹ stellt der Wert von 1.42 den oberen Grenzwert dar; andererseits können bei der Verfestigung des Lösungsmittels leicht Hohlräume eingeschlossen werden, wodurch der Korrekturfaktor 1.30 zu klein ausfällt. Die angegebenen $\Delta\epsilon$ -Werte können demnach bis zu höchstens 8.5% nach oben abweichen; solange die Volumenkontraktion nicht völlig exakt bekannt ist, schlagen wir vor, die derart gefundenen Werte als $\Delta\epsilon'$ bzw. $[\theta']$ zu bezeichnen.

Wenn man von Solvationseffekten und Verzerrungen des Gerüsts bei Temperaturniedrigung zunächst absieht, so ist eine Änderung¹² von $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ bei Nitrosteroiden nur möglich, wenn die Drehbarkeit der NO_2 -Gruppe nicht völlig aufgehoben ist. Bei einer Rotation um 180° können dabei mehrere Potentialmulden durchlaufen werden, was einem Gleichgewicht zwischen ebensovielen Konformationen gleichkommt, die im allgemeinen verschiedene Energieinhalte und ebenfalls verschiedene Rotatorstärken haben werden. In diesem Falle wird beim Abkühlen die Population der energieärmsten Form in der Lösung angereichert werden und $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ vermag je nach den Elliptizitäten der beteiligten Konformerer grösser oder kleiner zu werden. Es kann aber auch nur eine einzige Lage stabil sein; dann wird sich bei Erhöhung der Temperatur der Absolutbetrag von $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ in dem Masse verringern, in dem die freie Drehbarkeit um die C—N-Bindung zunimmt. Bei völlig ungehinderter Rotation wird der Cotton-Effekt dem Grenzwert Null zustreben, da sich die Beiträge der Einzelkonformationen auskompensieren.¹³

Als adäquates Mass für den Gang von $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ mit der Temperatur wählen wir daher die prozentuale Änderung von $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ bezogen auf $\Delta\epsilon'_{\text{max}}$ (-188°) bei Temperaturerhöhung, also $(\Delta\epsilon_{\text{max}} - \Delta\epsilon'_{\text{max}})/\Delta\epsilon'_{\text{max}} \times 100$. In Tabelle 1 sind diese Werte für die Mono-, *gem*-Halogennitro- und *gem*-Dinitro-Steroide zusammengefasst. Eine Interpretation mithilfe der Rotatorstärken¹⁴ ist nicht möglich, da ausser der allein betrachteten Bande bei 280 m μ in fast allen Fällen eine zweite um 330 m μ gefunden wird,^{1,15} die bei gleichem Vorzeichen die Halbwertsbreite¹⁶ der kurzwelligen Bande erhöht, bei entgegengesetztem Vorzeichen dagegen erniedrigt.

¹¹ J. D'Ans und E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* 2. Aufl. S.767. Springer, Berlin (1949).

¹² Zur rechnerischen Behandlung der Temperaturabhängigkeit der Elliptizität bei Konformationsgleichgewichten vgl. A. Moscovitz, K. M. Wellman und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3515 (1963).

¹³ Für die Beiträge durch Dissymmetrie der zweiten Sphäre¹ ist dies trivial; dasselbe gilt aber auch für die weiteren Sphären, da der Beitrag eines jeden Atoms beim Durchgang durch eine Knotenebene das Vorzeichen wechselt, dessen Absolutbetrag sich bei Spiegelung um dieselbe Knotenebene aber nicht ändert. Der Mittelwert einer derartigen Funktion für eine Drehung von 0 bis 180° muss aber Null sein.

¹⁴ A. Moscovitz in C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion* p. 163. McGraw-Hill, New York (1960).

¹⁵ C. Djerassi, H. Wolf und E. Bunnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2835 (1963).

¹⁶ C. Djerassi und E. Bunnenberg, *Proc. Chem. Soc.* 299 (1963).

TABELLE 1. CD VON NITROSTEROIDEN^a BEI 22° UND -188°

		22°			-188°			$\frac{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}{\Delta\epsilon'} \cdot 100$ (%)
		λ_{\max} (m μ)	$\Delta\epsilon$	$[\theta] \cdot 10^{-3}$	λ_{\max} (m μ)	$\Delta\epsilon'$	$[\theta'] \cdot 10^{-3}$	
I	3 β -Nitro-ch. ^b	280	+0.13	+0.43	280	+0.40	+1.32	-68
II	7 α -Nitro-ch.	289	+0.52	+1.72	289	+0.90	+2.97	-42
III	3 α -Nitro-ch.	280	+0.22	+0.73	280	+0.35	+1.14	-37
IV	4 α -Nitro-ch.	295	+0.62	+2.08	295	+0.57	+1.88	+9
V	7 β -Nitro-ch.	285	-0.84	-2.76	285	-0.89	-2.93	-6
VI	6 α -Nitro-ch.	282	+0.68	+2.25	286	+0.71	+2.35	+4
VII	17 β -Nitro-an. ^c	283	+2.60	+8.58	283	+2.72	+8.97	-4
VIII	4 β -Nitro-ch.	287	+2.04	+6.75	287	+2.11	+6.96	-3
		330	-0.20	-0.68	330	-0.43	-1.41	
IX	6 β -Nitro-ch.	284	-2.32	-7.66	284	-2.38	-7.85	+3
		330	+0.20	+0.66	330	-0.30	+0.99	
X	3 α -Chlor- 3 β -nitro-ch.	295	+0.19	+0.63	288	+0.67	+2.21	-72
XI	3 β -Chlor- 3 α -nitro-ch.	288	+0.39	+1.28	291	+0.30	+0.98	+30
XII	17 α -Brom- 17 β -nitro-an.	296	-1.94	-6.41	297	+2.30	+7.60	-16
XIII	6 α -Chlor- 6 β -nitro-ch.	290	-1.20	-3.96	292	-1.40	-4.63	-14
		333	+0.48	+1.59	334	+0.57	+1.93	
XIV	17 α -Chlor- 17 β -nitro-an.	288	+2.30	+7.59	293	+2.54	+8.39	-9
XV	4 α -Chlor- 4 β -nitro-ch.	291	+1.36	+4.49	293	+1.47	+4.85	-8
		337	-0.47	-1.55	334	-0.62	-2.05	
XVI	7 α -Chlor- 7 β -nitro-ch.	286	-0.24	-0.78	288	-0.12	+0.41	Vorzeichenumkehr!
		schwach negativ			325	-0.12	-0.41	
XVII	4,4-Dinitro-ch.	292	+2.17	+7.16	295	+1.17	+3.86	+85
		345	-0.20	-0.65	340	-0.30	-0.99	
XVIII	3,3-Dinitro-ch.	285	+0.50	+1.63	280	+0.91	+3.00	-45
XIX	6,6-Dinitro-ch.	296	-1.12	-3.70	296	-1.63	-5.37	-31
		340	+0.25	+0.83	~340	+0.28	+0.93	
XX	17,17-Dinitro-an.	284	+4.80	+15.85	283	+5.55	+18.30	-14
		—	—	—	335	-0.20	-0.65	

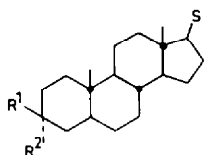
^a Die Nebenbanden um 330 m μ sind nur angegeben, wenn die Werte eindeutig aus den Kurven ablesbar waren.

^b ch. = 5 α -Cholestan.

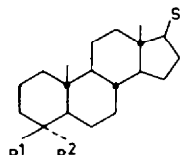
^c an. = 5 α -Androstan.

Mononitro-steroid. Wie in der vorigen Mitteilung¹ dargelegt worden ist, ist die freie Drehbarkeit der axialen Nitrogruppe im 4 β - bzw. 6 β -Nitro-5 α -cholestan (VIII, IX; Fig. 1) aufgehoben, wobei erstere in der a_{+60} , letztere in der a_{-60} -Konformation festliegt. Eine wesentliche Änderung des CD mit der Temperatur ist daher nicht zu erwarten. Unsere Messungen bestätigen diese Voraussage; die gefundenen Abweichungen von 3% liegen innerhalb der Fehlergrenze. Für die äquatorialen Analoga (IV, VI; Fig. 1) ist ebenfalls nur eine stabile Konformation, nämlich die mit dem Torsionswinkel $\tau = 0^\circ$ denkbar. Der sehr geringe Temperaturgang von $\Delta\epsilon_{\max}$ zeigt, dass die Rotation der Nitrogruppe durch die peri-ständigen Wasserstoffatome in

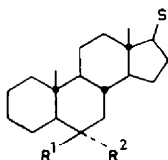
6 α - bzw. 4 α -Stellung überraschend stark behindert wird, was auf Grund von Molekülmodellbetrachtungen nicht zu vermuten gewesen wäre. Die vergleichsweise stärkere Temperaturabhängigkeit des CD beim 4 α -Derivat IV, die auch noch in umgekehrter Richtung verläuft, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Nitrogruppe hier an einem endständigen und daher nicht mehr ganz so starren Ring des Steroidgerüsts sitzt. Beim 17 β -Nitro-5 α -androstan (VII; Fig. 3) und 7 β -Nitro-5 α -cholestan (V; Fig. 2) lässt sich die aus dem geringen Temperaturgradienten von $\Delta\epsilon$ ableitbare starke Rotationsbehinderung dagegen auch am Molekülmodell ablesen.



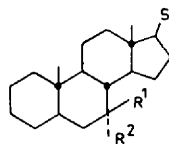
- I $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{H}$
 III $R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{NO}_2$
 X $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{Cl}$
 XI $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = \text{NO}_2$
 XVIII $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$



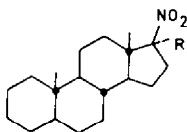
- IV $R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{NO}_2$
 VIII $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{H}$
 XV $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{Cl}$
 XVII $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$



- VI $R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{NO}_2$
 IX $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{H}$
 XIII $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{Cl}$
 XIX $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$



- II $R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{NO}_2$
 V $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{H}$
 XVI $R^1 = \text{NO}_2$; $R^2 = \text{Cl}$



- VII $R = \text{H}$
 XII $R = \text{Br}$
 XIV $R = \text{Cl}$
 XX $R = \text{NO}_2$

S = C₈H₁₇, in allen Fällen

Von den bisher betrachteten Verbindungen heben sich die Nitro-steroiden I, II und III deutlich durch den viel grösseren Temperaturgradienten ihres Cotton-Effektes ab. Im äquatorialen 3 β -Nitro-5 α -cholestan (I; Fig. 2) ist die Nitrogruppe in ihrer freien Drehbarkeit im Verhältnis zu allen anderen hier untersuchten Verbindungen am wenigsten beschränkt; die prozentuale Änderung von $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ erreicht hier daher ihr Maximum. Beim 7 α -Nitro-5 α -cholestan (II; Fig. 2) ist dagegen eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den drei möglichen Konformationen a_{+60} , a_0 und a_{-60} als Folge der Temperaturniedrigung anzunehmen. Nach der in der vorigen Mitteilung¹ gegebenen Konformationsanalyse erscheint die a_{-60} -Konformation gegenüber der mit

$\tau = +60^\circ$ energetisch ungünstiger; da beide entgegengesetztes Vorzeichen haben, wird die Anreicherung der energieärmeren Einstellung daher beim Abkühlen zu einer Vergrößerung von $\Delta\epsilon_{\max}$ führen müssen.

Zur Erklärung der ebenfalls noch beträchtlichen Temperaturabhängigkeit des CD beim 3 α -Nitro-5 α -cholestan (III; Fig. 2) bieten sich beide eingangs erläuterten Möglichkeiten an. Entweder ist auch hier die Rotationsbarriere klein (eine eventuelle Verflachung des endständigen Ringes A durch den grossen axialen Nitrosubstituenten würde diese Annahme unterstützen) oder aber es liegt ein Gemisch der stabilen a_0 - und a_{90} -Konformeren vor, deren CD entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen. Letztere Erklärung ist im Hinblick auf die Messergebnisse beim 4 α - und 6 α -Nitro-5 α -cholestan (IV, VI) wahrscheinlicher; die relative Lage der Nitrogruppe und der die Rotation behindernden Wasserstoffatome ist hier die gleiche. Da für die stabilere Konformation die a_{90} -Einstellung abgeleitet werden konnte, bewirkt das bei höherer Temperatur in vermehrter Konzentration auftretende a_0 -Konformere die Verkleinerung von $\Delta\epsilon_{\max}$.

gem-Halogen-nitro-steroid. Ein Vergleich der Daten der Tabelle 1 zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit des CD bei den *gem*-Halogen-nitro-steroiden im allgemeinen etwas grösser ist als bei den entsprechenden Mononitroverbindungen. Da die Einführung des geminalen Halogenatoms die Rotation um die C—N-Bindung eher erschweren als erleichtern wird und eine zusätzliche energetisch begünstigte Konformation nach dem Molekülmodell mit einer Ausnahme (XVI) nicht zu erwarten ist, müssen hier andere Einflüsse hinzukommen. Ist die Nitrogruppe unter einem Winkel $\tau \neq 0^\circ \neq 90^\circ$ weitgehend fixiert (17 α -Brom-17 β -nitro-5 α -androstan (XII) Fig. 3; 6 α -Chlor-6 β -nitro-5 α -cholestan (XIII) Fig. 1; 17 α -Chlor-17 β -nitro-5 α -androstan (XIV) Fig. 3; 4 α -Chlor-4 β -nitro-5 α -cholestan (XV) Fig. 1), so könnte das Halogenatom durch die direkte Beeinflussung der ersten Sphäre¹ einen additiven Beitrag zum CD ergeben, ähnlich wie dies auch bei axialen α -Halogenketonen¹⁷ der Fall ist. Inwieweit die beiden raumerfüllenden Gruppen ausserdem eine gewisse Deformation des Gerüsts hervorrufen können, die sich gleichfalls auf die Änderung des CD mit der Temperatur auswirken wird, kann nicht abgeschätzt werden.

Auffällig ist der sehr starke Temperaturgradient des Cotton-Effektes bei den in Stellung 3 geminal substituierten Chlor-nitro-steroiden X und XI (Fig. 2), obwohl hier jeweils die in Bezug auf die zweite Sphäre symmetrische Konformation mit $\tau = 90^\circ$ vorliegen sollte. Die Sonderstellung dieser beiden Verbindungen wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Nitroderivate sich dimerisieren können. Beispielsweise ist das Gleichgewicht des Nitromethans in verdünnter Cyclohexanlösung bei Zimmertemperatur weitgehend zugunsten des $(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2$ verschoben.¹⁸ Von allen betrachteten Nitrosteroiden werden die 3-Nitro-derivative als einzige einer solchen Dimerisierung, wenn auch in verringertem Masse, zugänglich sein; die nur in 3-Stellung in nennenswertem Umfange mögliche säurekatalysierte Halbketalbildung der Ketosteroiden in methanolischer Lösung spricht für diese Annahme.¹⁹ Dem Einfluss dieser zusätzlichen Gleichgewichtseinstellung sind offenbar die beobachteten Abweichungen zuzuschreiben; er mag auch bei den 3-Mononitro-steroiden I und III eine Rolle spielen, kann aber nichts an der Ableitung ihrer stabilsten Konformation ändern.

¹⁷ C. Djerassi und W. Klyne, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1506 (1957).

¹⁸ P. A. D. de Maine, M. M. de Maine und A. G. Goble, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 427 (1957).

¹⁹ C. Djerassi, C. A. Mitscher und B. J. Mitscher, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 947 (1959).

Eine besonders schöne Stütze für die gegebene Zuordnung von CD und Konformation der Nitrogruppe sehen wir im Verhalten des 7 α -Chlor-7 β -nitro-5 α -cholestans (XVI; Fig. 2), der einzigen uns zugänglichen Verbindung, bei der in geminaler Stellung zu einer in e_0 -Konformation vorliegenden Nitrogruppe ein Chloratom

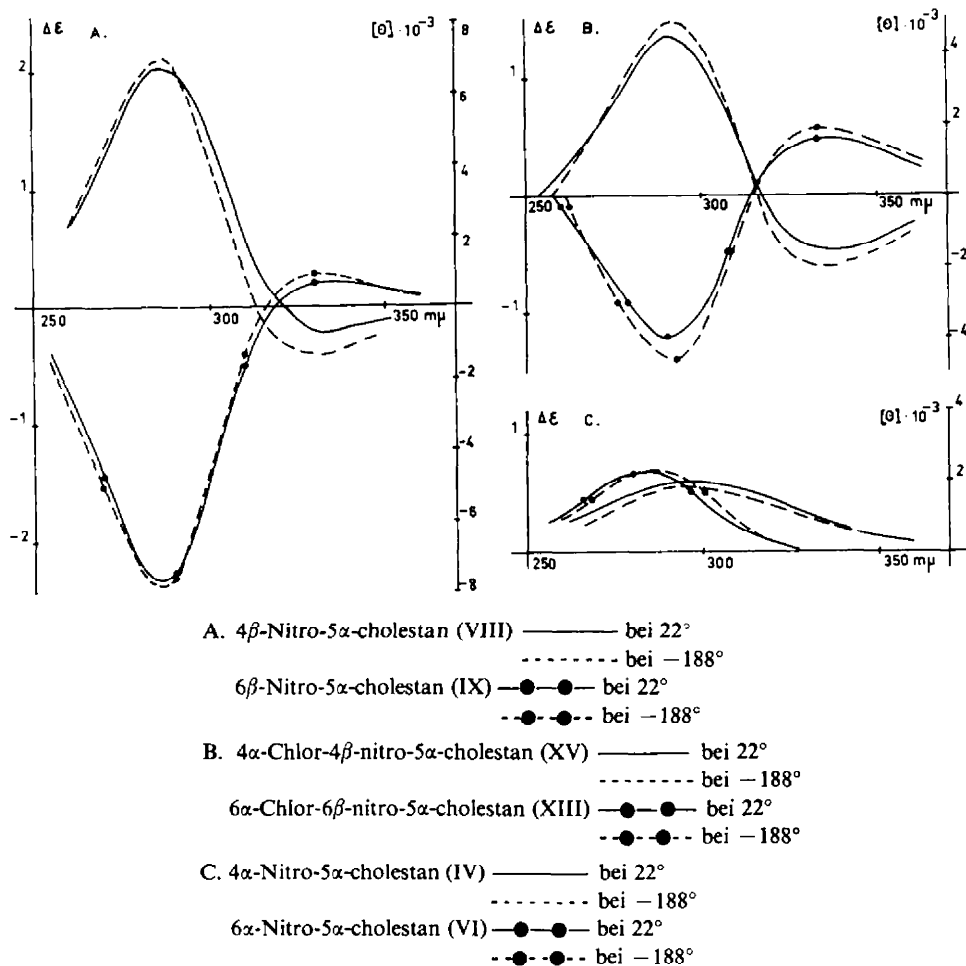


FIG. 1

eingeführt worden ist. Diese Substitution hat eine sehr starke Destabilisierung der e_0 -Konformation zur Folge; sie geht so weit, dass die e_{90} -Einstellung jetzt als die energieärmere angenommen werden darf. Bei einer Rotation um 90° muss sich das Vorzeichen des Cotton-Effektes umkehren; die zugehörigen Effekte brauchen jedoch nicht die gleiche absolute Grösse zu haben.²⁰ Ist daher der Absolutbetrag des negativen aus der e_0 -Konformation abgeleiteten $\Delta\epsilon_{\max}$ -Wertes grösser als der des positiven

Durch eine derartige Rotation ändern sich die Abstände der einzelnen Atome von den Knotenebenen, damit aber auch deren absolute Beiträge zum CD. Die in der V. Mitteilung¹ angegebene halbquantitative Abschätzung berücksichtigt diesen Unterschied, wie erwähnt, nicht.

des c_{90} -Konformeren,²¹ so wird die mit der Temperatur ansteigende Besetzung des instabilen Zustandes zu einer Inversion des Vorzeichens der Elliptizität führen. Bemerkenswert ist zudem, dass nur die kurzwellige Bande diese Konformationsänderung widerspiegelt; das negative Vorzeichen des Effektes bei 330 $m\mu$ bleibt bei tiefen Temperaturen unverändert.

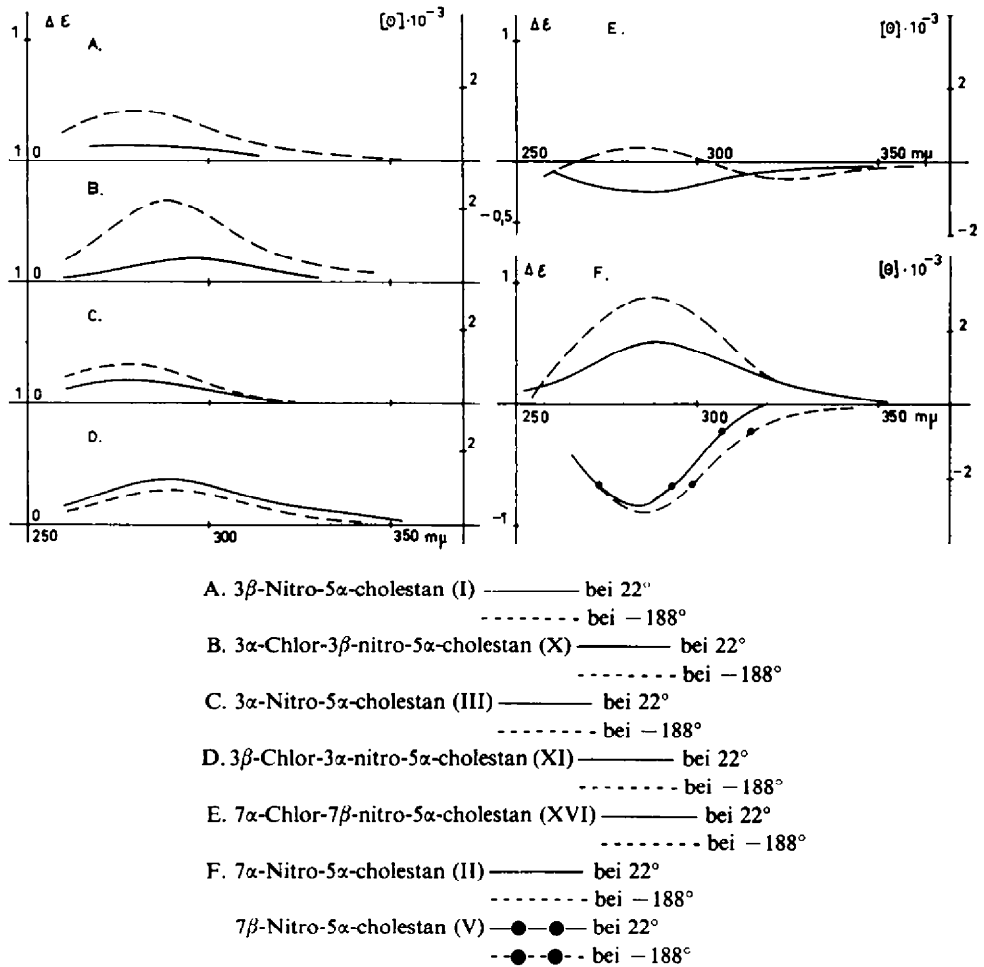


FIG. 2

*gem-Dinitro-steroid*e. Bei den geminalen Dinitroverbindungen üben die beiden Nitrogruppen nicht nur sterische Einflüsse aufeinander aus, die eine Konformationsänderung zur Folge haben können, sondern sie wirken zudem wechselweise direkt auf ihre ersten Sphären ein. Weder die gefundenen $\Delta\epsilon_{\max}$ -Werte noch die beobachteten temperaturabhängigen Änderungen der Elliptizität lassen sich denn auch aus

²¹ Eine verfeinerte Abschätzung der Beiträge der einzelnen Atome der dritten und vierten Sphäre zum CD für das c_0 - und c_{90} -Konformere nach den von A. Moscovitz, W. Klyne, P. M. Scopes und J. Jennings für Ester gegebenen Regeln führt tatsächlich zu den gefundenen Verhältnissen. Wir danken den genannten Autoren auch hier sehr für die Bekanntgabe ihrer Ergebnisse vor der Publikation.

dem Verhalten der Mononitro-steroiden algebraisch zusammensetzen; die in Dioxanlösung bei 20° gefundene Additivität¹ für die Verbindungen XVII, XVIII und XIX (Fig. 4) ist daher als zufällig anzusehen. Die geringste Änderung zeigt in der Reihe der Dinitro-steroiden das 17,17-Dinitro-5 α -androstan (XX; Fig. 3). Das 4,4-Dinitro-5 α -cholestan (XVII) nimmt eine Sonderstellung ein: der CD steigt zunächst ein wenig an, um dann in einem engen Temperaturintervall (–130° bis

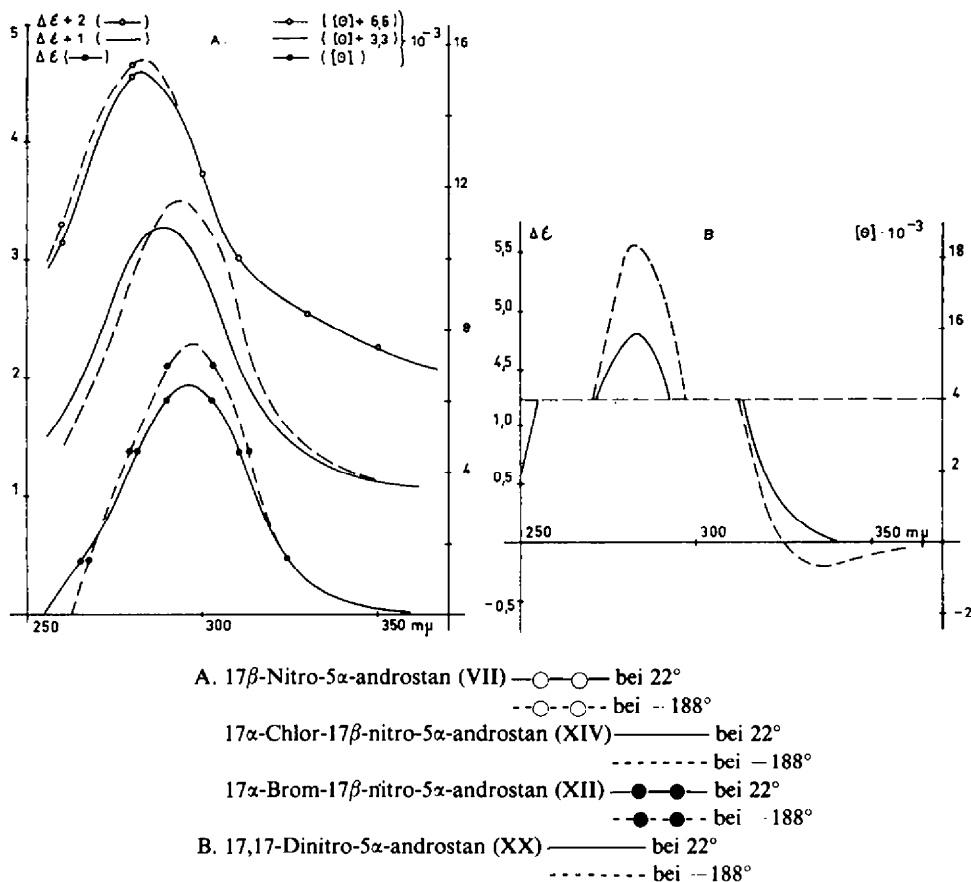


FIG. 3

–150°, also noch vor dem glasartigen Erstarren der Lösung, das unterhalb –170° einzusetzen beginnt) auf etwa die Hälfte abzufallen. Dies spricht für das gleichzeitige Vorliegen von mindestens 3 Species.²²

Die beobachteten Änderungen der Elliptizität von Nitro-steroiden mit der Temperatur lassen sich—soweit eine Interpretation überhaupt sinnvoll durchgeführt werden kann—nach dem voranstehenden also plausibel deuten, ohne dass Solvatationseinflüsse diskutiert werden müssen. Es erhebt sich daher die Frage, ob nicht auch die an "starren" Ketonen gefundenen $\Delta\epsilon_{\max}$ -Änderungen²² zumindest in dem verwendeten unpolaren Lösungsmittel zum Grossteil auf Gleichgewichte von solchen Konformeren zurückgeführt werden können, die durch geringe Winkeldeformationen aus der

²² A. Moscovitz, K. M. Wellman und C. Djerassi, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A.* **50**, 799 (1963).

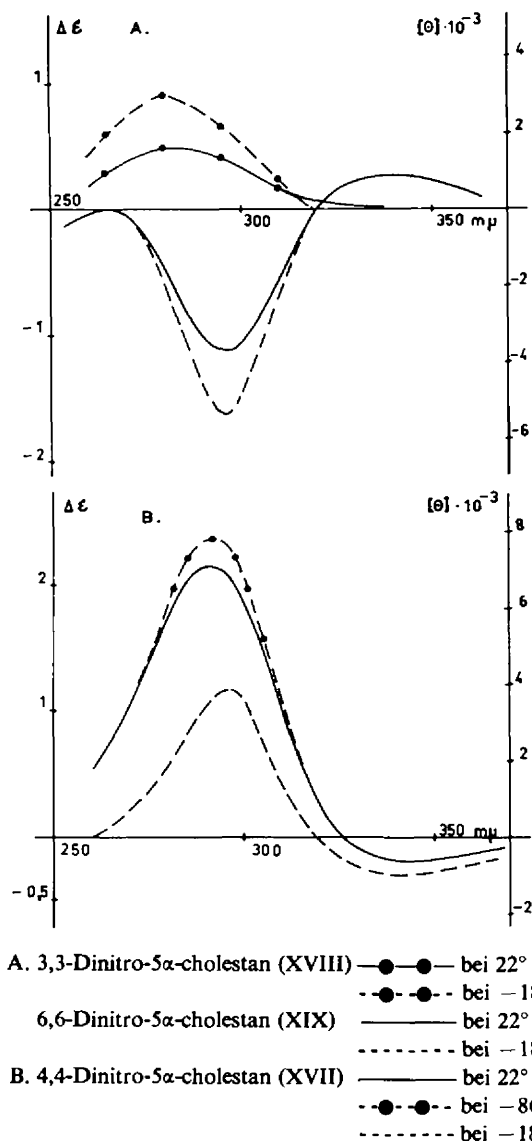


FIG. 4

idealisierten "Molekülmodell-Form" zum Abbau sonst auftretender stärkerer Pitzer-Spannungen entstehen.²³

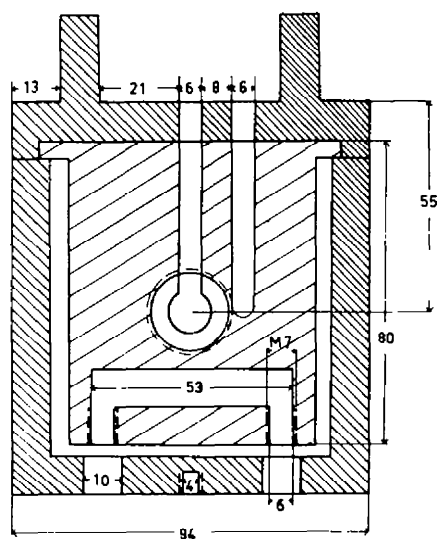
EXPERIMENTELLER TEIL

Die Messungen des CD wurden mit dem Dichrographen von Roussel-Jouan vorgenommen; als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Methylcyclohexan-Isopentan (Fluka) im Volumenverhältnis 1:3.

Die verwendete Tieftemperaturküvette (Fig. 5 und 6) besteht aus zwei Teilen:

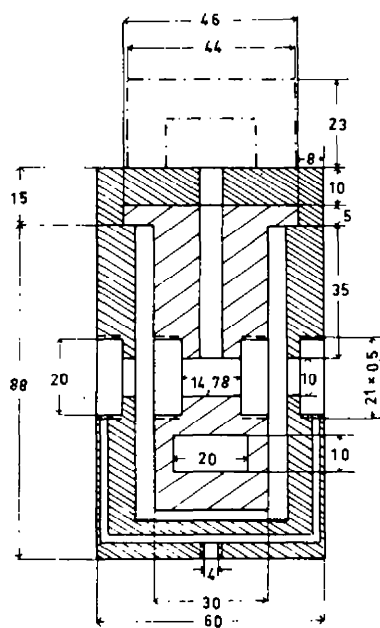
(1) einem galvanisch vergoldeten Kupferblock, der die zu untersuchende Lösung aufnimmt und durch flüssige Luft gekühlt wird, und

²³ Bei α,β -ungesättigten Steroidketonen wird eine grössere Labilität des Gerüsts auch von R. E. Ballard, S. F. Mason und G. W. Vane, *Disc. Faraday Soc.* **35**, 43 (1963) angenommen.



Querschnitt durch die Tiefemperaturküvette

FIG. 5



Längsschnitt durch die Tiefemperaturküvette

FIG. 6

(2) einem Plexiglasgehäuse, an dessen Deckel der Kupferblock mit zwei Messingschrauben aufgehängt ist und das diesen nach aussen isoliert.

Die Küvette steht auf der Bodenplatte des Probengehäuses des Dichrographen auf; zwei Plexiglasgriffe, die mit vier Messingschrauben im Deckel des Plexiglaskastens verankert sind, erlauben einen schnellen Wechsel zwischen Zimmertemperatur- und Tieftemperatur-Einsatz.

Durch eine vertikale Bohrung gelangt die Messlösung in einen zylindrischen Hohlraum (in unserer Küvette Länge 14, 78 mm), der horizontal durch den Kupferblock hindurch gebohrt worden ist und den zwei Quarzfenster auf beiden Seiten verschliessen. Zwei in den Kupferblock einschraubbare Messingringe mit Aussengewinde pressen die Quarzfenster zur Dichtung gegen die polierten Stirnflächen des Kupferblocks; damit dies vollkommen spannungsfrei erfolgt, trennt ein PVC-Ring Messing- und Quarzteile. Man füllt den Messraum bis zum oberen Rand des Einfüllstutzens mit der zu untersuchenden Lösung und verschliesst mit einem PVC-Stopfen; die Volumenkontraktion gleicht sich dann innerhalb des Stutzens aus, so dass keine Luftblasen in den Strahlengang gelangen.

Parallel zum Einfüllstutzen verläuft eine zweite vertikale Bohrung gleichen Durchmessers, in die ein Thermolement eingeführt werden kann und die mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch gefüllt wird, in dem auch die Substanz gelöst worden ist. Die in der Küvette herrschende Temperatur wird auf diese Weise unter den im Messraum gegebenen Bedingungen registriert, ohne dass ein Thermolement direkt in die Lösung eintaucht und diese verunreinigen oder den Strahlengang stören kann.

Von der Unterseite her führen zwei weitere Bohrungen in den Kupferblock, die mit Gewinden versehen sind. In diese werden die Metallschläuche (Lieferquelle: Metallschlauchfabrik Pforzheim) eingeschraubt, die der Zu- und Abfuhr der flüssigen Luft dienen. Beide Bohrungen enden in einem Hohlraum in der unteren Hälfte des Kupferblocks, der dem Wärmeaustausch dient. Wir haben unsere Metallschläuche durch Überziehen mit PVC-Schlauch isoliert. Damit die flüssige Luft dem Kupferblock zugeführt werden kann, muss die Grundplatte des Probengehäuses des Dichrographen zusätzlich zweimal durchbohrt werden; darüber hinaus werden zwei Bohrungen im Plexiglaskasten notwendig.

Auf der Höhe der Quarzfenster des Messraumes sind in das Plexiglas gleichfalls Quarzfenster in der oben beschriebenen Weise eingelassen worden, so dass das Licht die Küvette ungehindert passieren kann. Um das Beschlagen der äusseren Fenster beim Abkühlen zu vermeiden, wärmt man die Luft, die den Kupferblock verlässt, über einem Heizkörper auf. Sie erreicht die Unterseite des Plexiglaskastens durch eine dritte Bohrung im Probengehäuse und ein in den Kasten einschraubbares Verbindungsstück, verteilt sich innerhalb des Plexiglaskastens auf insgesamt 6 Kanülen von ca 1 mm Durchmesser und bläst schliesslich aus drei verschiedenen Richtungen über jedes äussere Fenster. Die inneren Fenster beschlagen beim Abkühlen nicht; die relativ geringe Feuchtigkeit zwischen Kupferblock und Plexiglaskasten schlägt sich vollständig an den Kupferwänden nieder.

Die Metallschläuche werden kurz ausserhalb des Probengehäuses des Dichrographen einmal durch Metallschliffe unterbrochen; dies erleichtert das Einschrauben der Schläuche in den Kupferblock.

Die flüssige Luft wird mit Stickstoff in die Küvette gedrückt; Versuche, die Luft mit einer Vakuumpumpe anzusaugen oder mit verdampfter flüssiger Luft zu kühlen, führten nicht zu der gewünschten tiefen Endtemperatur. Durch geeignete Wahl des Stickstoffdrucks lässt sich die gewünschte Temperatur auf $\pm 5^\circ$ konstant halten.

Die Temperatur wurde mit einem Miniaturthermolement "Thermocoax" 2 ABAC 20 der Fa. Philips gemessen; zwei Drähte aus Chromel- und Alumellegierungen sind in Magnesiumoxid als Isolationsmaterial eingebettet, von einem Mantel aus rostfreiem Stahl umgeben und am Messende miteinander verschweisst. Die zweite Lötstelle hat Zimmertemperatur. Das Thermolement wird mit Hilfe der von Henning²⁴ angegebenen Fixpunkte geeicht. Die bei unseren Messungen erreichte Endtemperatur betrug -188° ; alle Spektren sind mindestens zweimal aufgenommen worden und liessen sich gut reproduzieren.

Wir danken Herrn Prof. R. Tschesche sehr für die stete Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Frl. A. Schmitz und Fr. B. Emmelmann für gewissenhafte technische Assistenz und Herrn Mechanikermeister E. Obst für die sorgfältige Anfertigung der verwendeten Tieftemperaturküvette.

²⁴ F. Henning, *Temperaturmessung* Leipzig (1954).