

CIRCULARDICHROISMUS—X¹

MODIFIZIERUNG DER OCTANTENREGEL FÜR α,β -UNGESÄTTIGTE KETONE: CISOIDE ENONE, DIENONE UND ARYLKETONE

G. SNATZKE

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Bonn

(Received 16 September 1964)

Zusammenfassung—Der Cotton-Effekt linearer Dienone folgt den Regeln für einfache Enone, bei (annähernder) Koplanarität der C=G—Doppelbindungen steigt die Elliptizität stärker an. Cisoide Cyclohexenone zeigen einen positiven (negativen) Circular dichroismus, wenn die Doppelbindung in einem positiven (negativen) Octanten liegt. Bei Arylketonen, die formal gleichzeitig cisoide und transoide Doppelbindungen enthalten, ergänzen sich die beiden dafür geltenden Regeln. Auf gekreuzt konjugierte Dienone ist die übliche Octantenregel anwendbar, solange keine Gruppen mit interferierenden π - oder p -Elektronen vorliegen, ansonsten liefert die Regel über transoide Enone das richtige Vorzeichen des Cotton-Effekts.

Abstract—The Cotton effect of linear dienones follows the rules for simple enones, with (almost) coplanarity of the C=C double bonds the ellipticity increases more. Cisoid cyclohexenones give a positive (negative) circular dichroism, if the double bond lies in a positive (negative) octant. With aryl ketones which contain formally cisoid and transoid double bonds both rules for such chromophores support each other. The general octant rule can be applied to crossed conjugated dienones if no groups with interfering π - or p -electrons are present. In the latter case the rule for transoid enones gives the right sign of the Cotton effect.

IN DER VIII. Mitteilung² war versucht worden, den von Whalley³ vermuteten und von uns durch eine Reihe von Beispielen¹ belegten Zusammenhang zwischen dem Schraubungssinn eines nichtebenen transoiden Enons und dem Vorzeichen seines CD⁴ aus einem vereinfachten Modell abzuleiten. Für eben aufgebaute Chromophore liess sich eine ähnliche Relation empirisch aufstellen. Die dort erhaltenen Ergebnisse lassen sich auf alle anderen konjugierten Enone sinngemäss übertragen, wie im folgenden gezeigt wird.

Lineare Dienone. Bei diesen Systemen sollte der Cotton-Effekt wie bei Enonen durch die Konformation des die Ketogruppe enthaltenden Ringes (die erste Sphäre⁵) bestimmt werden. Ist aber eine koplanare Einstellung der beiden C=C-Doppelbindungen möglich, so wird infolge der Resonanz die π -Elektronenwolke neben dem Carbonyl vergrössert, die elektrostatische Wechselwirkung während der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung² also vermehrt und das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}_m$ muss damit ebenfalls ansteigen. $\Delta\epsilon$ sollte daher bei gleichen Verdrillungswinkel δ^2 bei Dienonen dieser Art grösser sein als bei einfachen Enonen, Dies wird durch die Messungen bestätigt.

Im $\Delta^{4,6}$ -Dien-3-on (I) ist die Halbsesselform c ,⁵ die zu einem negativen CD führen

¹ IX. Mitteilungen *Tetrahedron* 21, 421 (1965).

² G. Snatzke, *Tetrahedron* 21, 413 (1965).

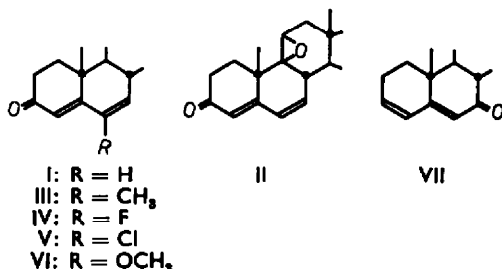
³ W. B. Whalley, *Chem. & Ind.* 1024 (1962).

⁴ CD = Circular dichroismus, ORD = optische Rotationsdispersion.

⁵ Die Konfigurationsformeln a bis e sind in der vorstehenden Mitteilung¹ wiedergegeben.

⁶ L. Velluz und M. Legrand, *Angew. Chem.* 73, 603 (1961).

würde, sicherlich stabiler als *d* oder die Halbbootkonformation *e*, in welchen beiden die Winkel δ grösser sind. Am Modell lässt sich hier aber auch noch die durch Resonanz stabilisierte Form mit koplanarer Einstellung der C-Atome C-2 bis C-7 leicht aufbauen, die aufgrund der Lage von C-1 (vgl. Lit.², Fig. 1*h*) einen positiven CD geben muss ($\Delta\epsilon_{\max} = +3.12$ bis $+3.37$). Im davon abgeleiteten 9 β ,11 β -Oxido-Derivat II kann sich eine völlig ebene Anordnung des Chromophors dagegen nicht mehr einstellen. Im Halbsessel *c* beträgt der Abstand des 1 α -H vom 11 α -H etwa 1.5 Å, im zweiten, *d*, etwa 1.6 Å, in der Halbbootform *e* ist das 1 β -H nur 1.5 Å vom 11 α -H



entfernt, hier sind aber beide C=C-Doppelbindungen koplanar. Da $\Delta\epsilon_{\max}$ positiv ist ($+2.18$) muss eine der beiden letzten Konformationen vorliegen. Die Einführung einer Methylgruppe (III), von Fluor (IV), Chlor (V) oder Methoxyl (VI) in Stellung 6 verringert nur etwas die Grösse des CD.

Im $\Delta^{3,5}$ -Dien-7-on (VII) ist das chromophore System nur schwach verdreht, trotzdem ist $\Delta\epsilon_{\max}$ ziemlich gross (-2.19).⁶ Das negative Vorzeichen stimmt mit der Konformation *a* überein, würde aber nach Lit.² Fig. 1*h* auch mit einer resonanz-erzwungenen Koplanarität vereinbar sein. Bei den 6-Methylen- Δ^4 -en-3-etonen (VIII) liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den $\Delta^{4,6}$ -Dien-3-onen, auch hier dürfte das

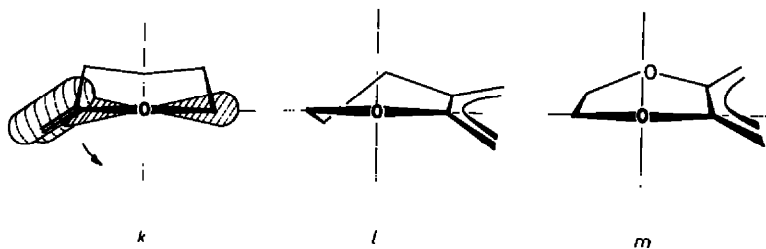


FIG. 1. Octantenprojektion eines cisoiden Cyclohexenons (*k*), des Sugiois (XIII; *l*) und des Dolineons (XVII; *m*).

Enon-System eingegebenet vorliegen, die zweite, cisoide C=C-Doppelbindung wäre allerdings erst beim Übergang in die Halbbootform zur Δ^4 -Doppelbindung koplanar. $\Delta\epsilon$ ist daher nicht übermässig gross, der positive CD wäre mit beiden Konformationen vereinbar.

Cisoide α,β -ungesättigte Ketone. Bei cisoiden Cyclohexenonen befindet sich die Doppelbindung nicht im Ring, der die Carbonylgruppe trägt, sondern liegt exocyclisch dazu und ist im allgemeinen nicht koplanar mit ihr einstellbar. Dadurch kommt es wieder zu einer Dissymmetrie der ersten Sphäre, die das Vorzeichen ähnlich wie bei transoiden Enonen determinieren sollte. In der Konformation *k* (Fig. 1) weist z.B.

die obere Hälfte der π -Keule nach vorne oben, die untere steht nach hinten weg. Die Rotation des Elektrons beim Übergang aus dem p_y - in den $\pi^*(p_x)$ -Orbital wird wieder in der durch die Pfeile angegebenen Weise begünstigt sein und daraus muss ein negativer Cotton-Effekt resultieren. Dies erinnert an die α -Haloketon-regel,⁷ wobei die Doppelbindung die Rolle des Halogens spielt. Liegt sie in einem positiven (negativen) Octanten,⁸ so ist der CD positiv (negativ). Die wenigen untersuchten Beispiele stimmen mit dieser aus dem Modell abgeleiteten Regel überein. So geben Δ^4 -En-6-ketone (IX)⁹ und $\Delta^{8(14)}$ -En-7-ketone (X)^{10,11} zufolge ihrer Anordnung nach

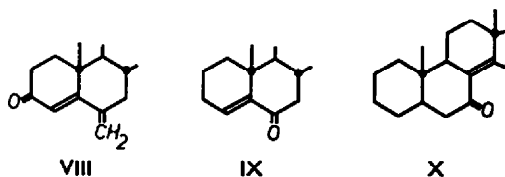
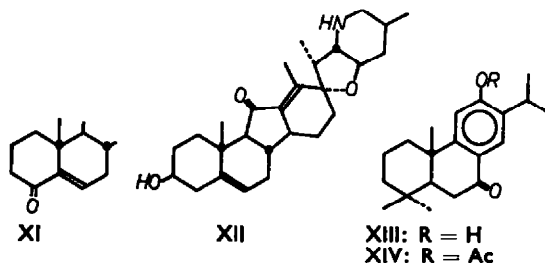


Fig. 1 beide einen negativen, Δ^5 -En-4-ketone (XI)⁹ einen positiven Cotton-Effekt. Der Winkel zwischen der C=C- und der C=O-Bindung im Δ^4 -En-6-keton (IX) wurde zu etwa 55° berechnet.¹² Im Jervin (XII) liegt ebenfalls ein cisoides Enon vor; determiniert hier die Konformation der Doppelbindung, so muss ähnlich wie bei den



transoiden Cyclopentenonen¹ eine "inverse" Regel gelten; es könnte aber auch der twist des Fünfringes den CD nach Lit.² Fig. 1c bestimmen.

Arylketone: Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang dieser liegt ebenfalls um etwa $320 \text{ m}\mu$.¹³ Formal haben sie gleichzeitig je eine zum Carbonyl cisoid und transoid Doppelbindung, und bei nichtebener Anordnung des Chromophors führen beide Regeln zum gleichen Vorzeichen des Cotton-Effekts. So fanden wir für Sugiol (XIII) und sein Acetat (XIV) (Fig. 2) einen positiven CD, was mit der Konformationsformel I (Fig. 1) übereinstimmt. Ähnlich verhalten sich das Benzoat, der Methyläther und einige analog gebaute Diterpenoide.¹⁴ Das nor-Ergosterinderivat XV zeigt einen dazu symmetrisch aufgebauten Chromophor, dementsprechend wurde ein negativer CD

¹ C. Djerassi und W. Klyne, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1506 (1957).

² C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*. McGraw-Hill, New York (1960); W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961).

³ C. Djerassi, R. Riniker und B. Riniker, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 6362 (1956).

⁴ C. Djerassi, R. Riniker und B. Riniker, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 6377 (1956).

⁵ P. Witz, H. Hermann, J.-M. Lehn und G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1101 (1963).

⁶ K. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 414 (1959).

⁷ H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* S. 254. J. Wiley, New York (1962).

⁸ R. C. Cambie, L. N. Mander, A. K. Bose und M. S. Manhas, *Tetrahedron* **20**, 409 (1964).

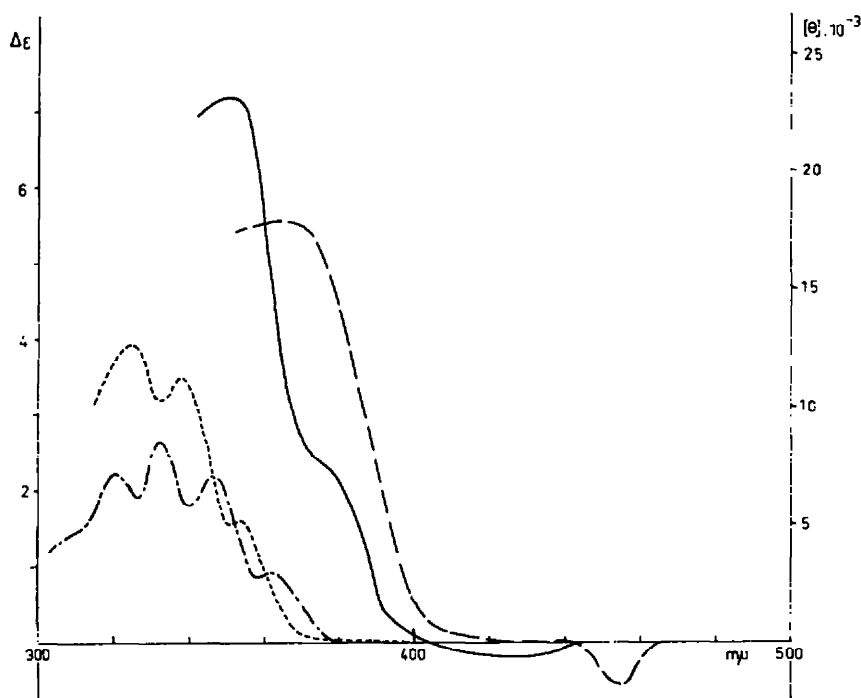
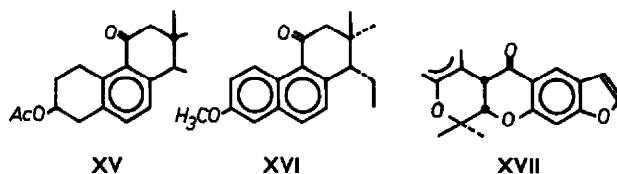


FIG. 2. CD der Verbindungen XIII (·····), XIV (— · — · —), XVIII (----) und XIX (————).

gefunden.¹⁴ Dasselbe gilt für den Equileninabkömmling XVI.¹⁵ Im Rotenonderivat Dolineon (XVII) können beide Pyranringe je zwei Konformationen annehmen, also insgesamt vier Konformationen möglich sein. Nur die zwei Formen, in denen der Chromophor nach Fig. 1m angeordnet ist, vermeiden stärkere sterische Wechselwirkungen



der Methylgruppen mit einem der Ringe; sie entsprechen dem positiven Cotton-Effekt dieses Ketons.¹⁶ Das dem Sugiol analog gebaute Xanthoperol (XVIII) und dessen Acetat XIX (Fig. 2) geben ebenfalls einen positiven CD, da hier aber α -Diketone vorliegen, ist eine Voraussage des Vorzeichens nicht ohne weiteres möglich.

Gekreuzt konjugierte Cyclohexadienone. Wie Dreiding-Modelle zeigen, sind die beiden $C=C$ - π -Elektronenwolken immer gleich stark gegen die $C=O$ -Bindung geneigt, solange keine Änderungen der Valenzwinkel oder Bindungslängen in Betracht gezogen werden. Da ausserdem der zweifach ungesättigte Ring die gleichen Symmetrieeigenschaften wie ein Cyclohexanon in der Bootform hat, sollte sich das

¹⁴ J. Lematre, A. Horeau und J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1714 (1963).

¹⁶ L. Crombie und D. A. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1569 (1963).

Vorzeichen des Cotton-Effekts bei Abwesenheit interferierender Gruppen aus der klassischen Octantenregel⁸ ergeben. Wie die untersuchten Beispiele zeigen, ist dies tatsächlich der Fall, wenn man vor allem die dritte Sphäre als determinierend ansieht. *Santonin* (XX) ($\Delta\epsilon_{\max} = -0.20$, vgl. auch Lit.⁹) und $\Delta^{1,4}$ -*Cholestadien-3-on* (XXI)⁶ geben daher einen negativen CD (Fig. 3n). Epimerisierung an C-10 (XXII) führt

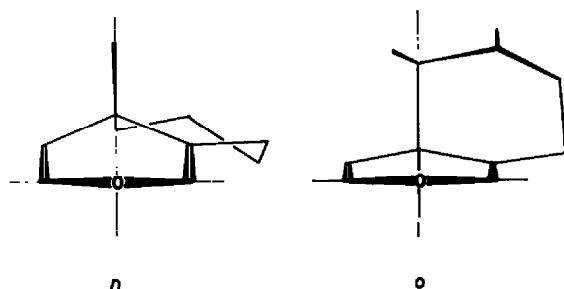
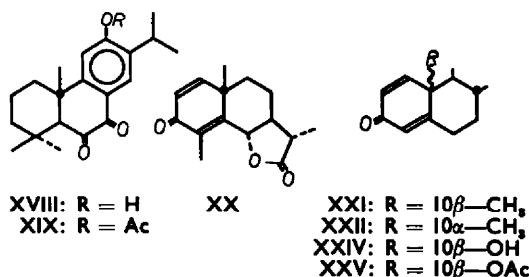


FIG. 3. Octantenprojektionen von *Santonin* (XX) bzw. einem $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-ketosteroid (XXI) (n) sowie einem 10α - $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-keton (XXII; o).

nicht zur Vorzeichenumkehr, da auch hier die in Frage kommenden Atome weitgehend in negativen Octanten liegen wenn man annimmt, dass wegen der Wechselwirkung des 1-H mit den beiden Wasserstoffen der 11-Methylengruppe Konformation *o* (Fig. 3) vorliegt. Die Ringe A und B sind in dieser Verbindung ziemlich beweglich.^{17,18} Dasselbe gilt für das $\Delta^{1(10),2}$ -Dien 2-keton (XXIII). Der Ersatz der 19-Methylgruppe von XXI durch —OH oder —OAc bedingt erwartungsgemäss nur



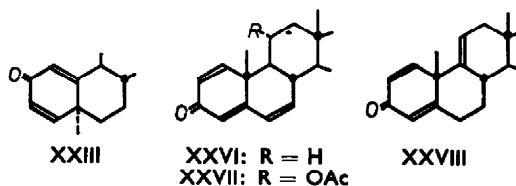
eine geringe Änderung von $\Delta\epsilon$, da diese angularen Substituenten genau in einer Knotenebene liegen (XXIV: $\Delta\epsilon_{\max} = -0.56$; XXV: $\Delta\epsilon_{\max} = -0.43$; vgl. auch Lit.¹⁹) Die Maxima sind aber etwas bathochrom verschoben.

Sobald aber weitere Gruppen mit π -oder freien p-Elektronen in der Molekel vorhanden sind, deren Orbitale infolge Konjugation oder geeigneter sterischer Anordnung mit einer der beiden C=C- π -Orbitale überlappen können, ist die Gleichwertigkeit der letzteren beseitigt. Dadurch wird wieder eine Dissymmetrie der ersten Sphäre erzeugt und damit sollten sich die für α,β -ungesättigte Ketone mit nichtebenem Chromophor gefundenen Regeln sinngemäss anwenden lassen. Durch eine zusätzliche Doppelbindung Δ^6 (XXVI) wird infolge Konjugation—ähnlich wie bei den linearen

¹⁷ R. Tschesche, I. Möerner und G. Snatzke, *Liebigs Ann.* **670**, 103 (1963).

¹⁸ R. Wenger, H. Dutler, H. Wehrli, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. chim. Acta* **45**, 2420 (1962); die Vorzeichen der ORD-Kurve sind umzukehren.

¹⁹ R. Warszewski, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. chim. Acta* **43**, 500 (1960).



Dienonen—die Elektronendichte der Δ^4 -Doppelbindung vergrößert (Fig. 4p). Das resultierende magnetische Moment $\vec{\mu}_m$ ist damit zu $\vec{\mu}_e$ parallel und gibt Anlass zu einem positiven CD ($\Delta\epsilon_{\max} = +3.19$); in diesem Fall ändert eine 11α -OAc-Gruppe (XXVII) nichts an diesem Wert ($\Delta\epsilon_{\max} = +3.07$). Im $\Delta^{1,4,9(11)}$ -Trien-3-on (XXVIII) ist eine Überlappung der π -Elektronen der $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung auf der α -Seite der Molekel mit den π -Elektronen der Doppelbindung Δ^1 möglich; die dadurch erzielte Dissymmetrie (Fig. 4q) führt wieder zu einem positiven CD. Beim $\Delta^{1,4}$ -Dien-3,11-dion (XXIX) scheint das Carbonyl C-11 von der Δ^1 -Doppelbindung zu weit entfernt zu sein, um eine ähnliche Wechselwirkung zu geben. Dennoch muss eine solche auch hier vorliegen, da ein positiver CD gefunden wurde (π -Überlappung auf der α -Seite? Beim C-nor-Derivat wurde ebenfalls eine Vicinalwirkung beobachtet²⁰). Beim entsprechenden 1-Methylderivat XXX ist interessanterweise der Cotton-Effekt wieder

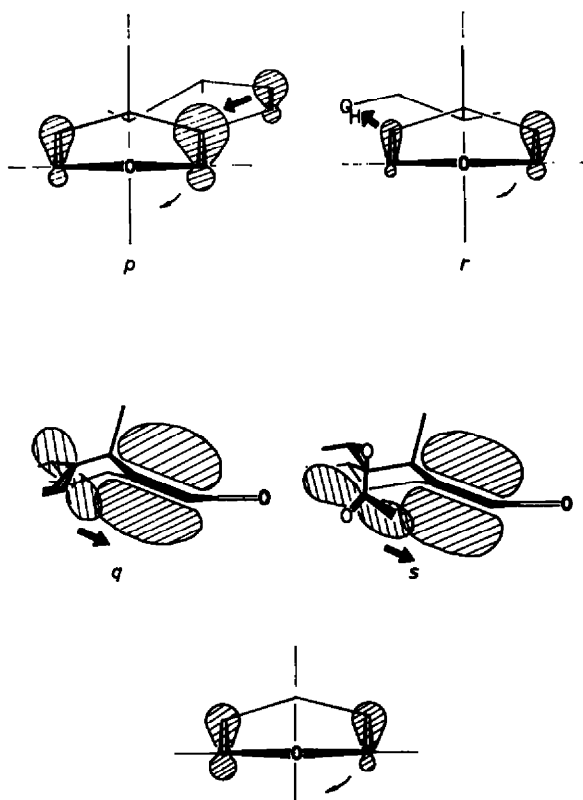
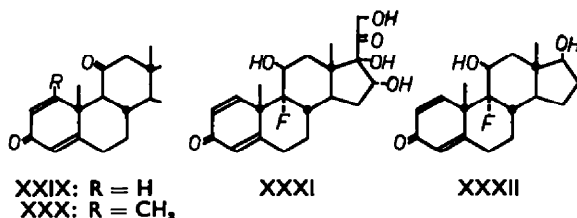


FIG. 4. Octantenprojektionen der Verbindungen XXVI (p), XXVIII (q), XXXIII (r) und XXXIV (s).

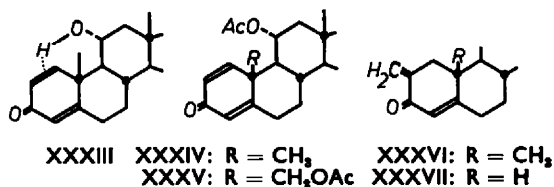
²⁰ P. Crabbé, *Tetrahedron* 20, 1211 (1964).

negativ. Dies kann nicht einer direkten Wirkung des zusätzlichen Methyls zukommen, da es in einem positiven Octanten liegt; in bekannter Weise wird es aber mit dem Sauerstoff des Carbonyls C-11 interferieren und somit die Entfernung dieses von der Δ^1 -Doppelbindung vergrößern. Eine π - π -oder n - π -Überlappung wird dadurch und ausserdem durch die abschirmende Wirkung des Methyls unterbunden, so dass der CD eines einfachen $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-ons beobachtet werden kann.

Während ein 11β -OH nur die Elliptizität verringert (wahrscheinlich durch Verzerung des Gerüsts infolge der zwei diaxialen Wechselwirkungen mit den beiden CH_3 -Gruppen C-18 und C-19; Dexamethason (XXXI): $\Delta\epsilon_{\text{max}} = -0.07$; XXXII: $\Delta\epsilon_{\text{max}} = -0.06$; das Fluor sollte keinen Einfluss haben, da es in einer Knotenebene



liegt), wird durch eine 11α -OH-Gruppe (XXXIII) das Vorzeichen des CD umgekehrt.¹⁷ Wie sich auch im IR-Spektrum zu erkennen gibt, kann das Hydroxyl in dieser Verbindung wieder eine H-Brücke zur Doppelbindung Δ^1 ausbilden,^{21,22} wodurch deren π -Elektronen beansprucht werden. Die α - wie die β -Seite der Doppelbindung Δ^1 ist



dabei gleich gut zugänglich; die dadurch hervorgerufene Verringerung der Elektronendichte um die Δ^1 -Doppelbindung führt nach Fig. 4r also ebenfalls zu einem positiven CD. Durch Acetylierung (XXXIV, Fig. 5; XXXV) wird diese H-Brücke zwar aufgehoben, dennoch bleibt der CD positiv. Im Acetat kann aber eine Überlappung der π -Elektronen der Acetyl-C=O-Gruppe mit denjenigen der Δ^1 -Doppelbindung stattfinden; infolge der Raumerfüllung des Acetoxyrestes und der Methylgruppe C-19 ist dies aber nur auf der α -Seite der Molekel möglich, die Elektronendichteverteilung entspricht damit etwa Fig. 4s und muss daher ein positives Vorzeichen des CD hervorrufen. Diese Befunde zeigen, dass die Annahme, eine Umkehr des Vorzeichens des CD eines α, β -ungesättigten Ketons erfolge nur dann, wenn die Doppelbindung exocyclisch zum modifizierten Ring steht,²³ nicht allgemein Gültigkeit hat.

Einen Sonderfall stellen die 2-Methylen- Δ^4 -en-3-ketone (XXXVI, XXXVII, Fig. 5) dar, da die eine Doppelbindung cisoid, die andere transoid angeordnet ist. Nach der

²¹ R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2054 (1963).

²² V. Knittel, Diplomarbeit, Bonn (1964).

²³ C. Djerassi, O. Halpern, V. Halpern und B. Riniker, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4001 (1958); vgl. auch C. Enzell, *Acta chem. Scand.* **16**, 1553 (1962).

Projektion (Fig. 6) führen bei üblicher Konformation *t* des Ringes A beide zu einem positiven CD, während in der zweiten möglichen Halbsesselform *u* erstere einen schwach positiven, letztere einen stärker negativen Beitrag geben müsste. Der mittlere $\Delta\epsilon_{\max}$ -Wert von sieben verschiedenen Beispielen der Formel XXXVI beträgt $+0.69$ (Einzelwerte $+0.64$ bis $+0.72$), die 19-nor-Verbindungen XXXVII haben dagegen fast gleich grosse negative wie positive Anteile des CD (-0.20 und $+0.13$). Möglicherweise hat bei diesen die Konformation *u*, die einen negativen CD geben

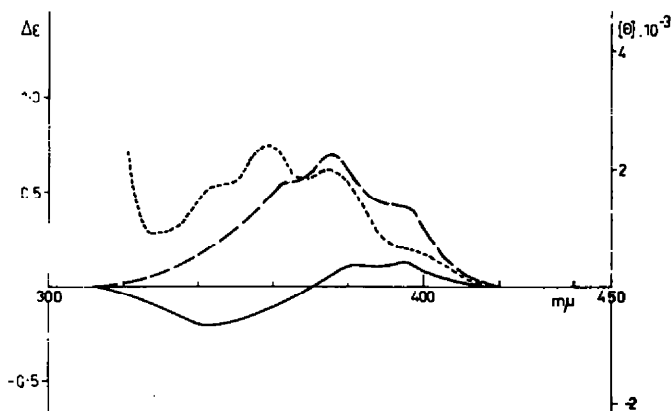


FIG. 5. CD der Verbindungen XXXIV (.....), XXXVI (----) und XXXVII (—).

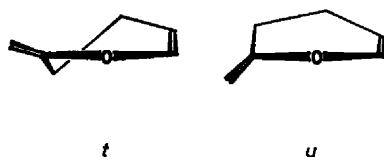


FIG. 6. Octantenprojektionen der Konformationen *t* und *u* eines 2-Methylen- Δ^4 -en-3-ketons.

müsste, eine grössere Population, als bei den Verbindungen mit normalem Gerüst (XXXVI). Dies ist sehr plausibel, da in Konformation *u* der 10β -Substituent etwas näher an die beiden axialen Wasserstoffe 9β -H und 11β -H herantritt, als in *t*; erstere Anordnung wird daher nur bei den 19-nor-Verbindungen einen nennenswerten Anteil am Konformationsgleichgewicht haben können. Dass keine Solvatationsgleichgewichte vorliegen, folgt daraus, dass bei Verwendung von Dimethylformamid als sehr polarem Lösungsmittel anstelle von Dioxan der CD praktisch nicht verändert wird.

Wie die angeführten Beispiele zeigen, lässt sich der Cotton-Effekt der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande auch komplexer ungesättigter Ketone mithilfe einer vereinfachten Modellbetrachtung² in befriedigender Weise erklären. Die Untersuchung einer weiteren Anzahl von Enonen²⁴ muss nun zeigen, ob die angegebene modifizierte Octantenregel

²⁴ Besonders in der Terpenreihe sind die verschiedensten ungesättigten Ketone isoliert oder synthetisiert worden, auf die Messung des Cotton-Effekts ist aber meist verzichtet worden, da es aus der ORD-Kurve bei komplexen Effekten häufig nicht möglich war, das Vorzeichen der Partialbanden eindeutig festzulegen. Mit der Einführung selbstregistrierender Geräte zur Messung des CD fällt diese Schwierigkeit aber jetzt weg.

allgemein Gültigkeit hat, oder ihre Anwendung auf die bisher vermessenen Systeme nur zufälligerweise zum richtigen Ergebnis geführt hat.²⁵

EXPERIMENTELLES

Für die Messung des CD und seine Wiedergabe gelten die in der vorstehenden Mitteilung¹ angegebenen Einzelheiten.

6-Dehydro-testosteron-butyrat²⁶ (I) (Brückner): $c = 1.28$; 435 (0), 400i (+0.94), 377 (+2.65), 360 (+3.37), 350 (+2.95).

16-Methylen-9 β ,11 β -oxido- $\Delta^{1,4,6}$ -pregnadien-17 α ,21-diol-3,20-dion-21-acetat²⁶ (II) (Brückner): $c = 0.62$; 418 (0), 401i (+0.65), 378 (+1.65), 362 (+2.18), 349 (+2.00); Maximum des 20-Ketons nicht vermessen.

6-Methyl- $\Delta^{1,4,6}$ -spirostadien-3-on²⁷ (III) (Brückner): $c = 1.81$; 426 (0), 398i (+0.81), 373 (+2.33), 359 (+2.86), 346i (+2.42).

6-Fluor-6-dehydro-17 α -acetoxy-progesteron²⁸ (IV) (Brückner): $c = 0.71$; 437 (0), 405 (+0.66), 383 (+1.77), 366 (+2.31), 354 (+1.98), 336i (+1.24); das Maximum des 20-Ketons wurde nicht vermessen.

6-Chlor-6-dehydro-17 α -acetoxy-progesteron²⁸ (V) (Brückner): $c = 0.37$; 433 (0), 407i (+0.63), 385 (+1.74), 369 (+2.24), 356 (+1.95), 339i (+1.25).

6-Methoxy-6-dehydro-testosteron²⁸ (VI) (Brückner): $c = 0.50$; 425 (0), 399i (+0.62), 376 (+1.86), 360 (+2.33), 349 (+2.00).

6-Methylen-testosteron-acetat²⁹ (VIII) (Petrow): $c = 2.16$; 413 (0), 351 (+0.92).

Jervin³⁰ (XII) (Schreiber): $c = 2.25$, in Methanol; 405 (0), 390i (−0.24), 370i (−0.91), 355 (−1.07), 341i (−0.80), 300 (0).

Sugiol³¹ (XIII) (Takemoto): $c = 0.57$; 395 (0), 354 (+1.56), 339 (+3.45), 325 (+3.92).

Sugiol-acetat³¹ (XIV) (Takemoto): $c = 0.84$; 379 (0), 362 (+0.92), 348 (+2.15), 334 (+2.64), 322 (+2.22), 310i (+1.44).

Xanthoperol³¹ (XVIII) (Takemoto): $c = 0.15$; 464 (0), 454 (−0.64), 443 (0), 425 (0), ~365 (−5.53).

Xanthoperol-acetat³¹ (XIX) (Takemoto): $c = 0.23$; 442 (0), 431 (−0.20), 406 (0), 375i (+2.36), 352 (+7.15).

Santonin³² (XX): $c = 6.67$; 390 (0), 375 (−0.12), 359 (−0.20), 345 (−0.18), 333i (−0.11).

19-Nor-5 α -methyl- $\Delta^{1,10,13}$ -androstadien-17 β -ol-2-on-acetat³³ (XXIII) (Schaffner): $c = 1.49$; 408 (0), 386 (+0.05), 381 (0), 374 (−0.10), 357 (−0.31), 340 (−0.33), 306 (0).

19-Nor- $\Delta^{1,4,6}$ -androstadien-10 β ,17 β -diol-3-on³⁴ (XXIV) (Szpilfogel, Hecker): $c = 2.05$; 404 (0), 389 (−0.25), 372 (−0.54), 357 (−0.56), 343i (−0.40), 307 (0).

19-Nor- $\Delta^{1,4,6}$ -androstadien-10 β ,17 β -diol-3-on-diacetat³⁵ (XXV) (Schaffner): $c = 2.23$; 409 (0), 391 (−0.16), 375 (−0.36), 359 (−0.43), 348 (−0.34), 315 (0).

$\Delta^{1,4,6}$ -Androstatrien-3,17-dion³⁶ (XXVI) (Brückner): $c = 0.70$; 422 (0), 395 (+1.72), 378 (+3.19), 363 (+3.13), 351i (+2.25); Maximum des 17-Ketons nicht vermessen.

²⁵ Die Korrelation des Vorzeichens der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande nichtebener Diene mit deren Schraubungssinn scheint noch mit Unsicherheiten behaftet zu sein. Allerdings liegen hier noch sehr wenig Erfahrungen vor, vgl. z.B.U. Weiss und H. Ziffer, *Experientia* **19**, 108, 660 (1963).

²⁶ K. Brückner *et al.*, unveröffentlicht.

²⁷ B. Ellis, D. N. Kirk, V. A. Petrow, B. Waterhouse und D. M. Williamson, *J. Chem. Soc.* 2828 (1960).

²⁸ K. Brückner, B. Hampel und U. Johnson, *Chem. Ber.* **94**, 1225 (1961).

²⁹ D. Burn, B. Ellis, P. Feather, D. N. Kirk und V. A. Petrow, *Chem. & Ind.* 1907 (1962).

³⁰ O. Wintersteiner und M. Moore, *Tetrahedron* **20**, 1947 (1964).

³¹ Y. Kondo, T. Ikenoue und T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull. Japan* **11**, 678 (1963).

³² M. Nakazaki und H. Arakawa, *Proc. Chem. Soc.* 151 (1962).

³³ R. Wenger, K. Schaffner und O. Jeger, *Chimia*, im Druck.

³⁴ J. de Flines, W. F. v. d. Waard, W. J. Mijis und S. A. Szpilfogel, *Rec. Trav. Chim.* **82**, 129 (1963).

³⁵ E. Hecker, *Chem. Ber.* **92**, 1386 (1959).

³⁶ St. Kaufmann, J. Pataki, G. Rosenkranz, J. Romo und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4531 (1950).

$\Delta^{1,4,9}$ -Pregnatrien-11 α ,17 α ,21-triol-3,20-dion-11,20-diacetat³⁷ (XXVII) (Brückner): $c = 0.47$; 425 (0), 394 (+1.57), 375 (+2.99), 360 (+3.07), 347i (+2.28), Maximum des 20-Ketons nicht vermessen.

$\Delta^{1,4,9(11)}$ -Androstatrien-17 β -ol-3-on-propionat³⁸ (XXVIII) (Brückner): $c = 2.32$; 420 (0), 395 (+0.39), 378 (+0.79), 363 (+0.78), 350 (+0.54), 321 (0).

1-Dehydro-adrenosteron³⁹ (XXIX) (Wechter): $c = 1.88$; 396 (0), 377 (+0.35), 361 (+0.58), 346 (+0.51); $c = 0.82$; 300 (+5.33).

1-Methyl-1-dehydro-adrenosteron⁴⁰ (XXX) (Wechter): $c = 0.85$; 385 (0), 375 (−0.07), 357 (−0.15), 346 (−0.14), 331 (0), 305i (+2.19), 294 (+2.69). Werte wegen der kleinen Einwaage etwas unsicher.

Dexamethason⁴¹ (XXXI) (Brückner): $c = 6.70$; 389 (0), 380i (−0.018), 365 (−0.057), 351 (−0.065), 340i (−0.029), 335 (0). $c = 1.39$; 290 (+3.88).

9 α -Fluor- $\Delta^{1,4}$ -androstadien-11 β ,17 β -diol-3-on⁴² (XXXII) (Brückner): $c = 5.72$; 390 (0), 363 (−0.04), 349 (−0.06), 336 (−0.05), 305 (0).

$\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-11 α -ol-3,20-dion-acetat⁴³ (XXXIV): $c = 2.02$; 420 (0), 395i (+0.21), 375 (+0.62), 359 (+0.73), 347 (+0.53); Maximum des 20-Ketons nicht vermessen.

2-Methylen-testosteron-propionat⁴⁴ (XXXVI) (Evans): $c = 2.97$; 425 (0), 393 (+0.43), 377 (+0.69), 364 (+0.55), 317 (0).

2-Methylen-19-nor-testosteron⁴⁵ (XXXVII) (Evans): $c = 2.31$; 417 (0), 395 (+0.13), 381 (+0.11), 371 (0), 344 (−0.20), 310 (0).

³⁷ DBP 1.044.077, *Chem. Abstr.* **55**, 2742 (1961).

³⁸ C. H. Robinson, L. E. Finckenor, R. Tiberi, M. Eisler, R. Neri, A. Watnick, P. L. Perlman, P. Holroyd, W. Charney und E. P. Oliveto, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4611 (1960).

³⁹ H. L. Hogg, C. C. Payne, M. A. Jevnik, D. Gould, E. L. Shapiro, E. P. Oliveto und E. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4781 (1955).

⁴⁰ W. J. Wechter, *J. Org. Chem.* **29**, 163 (1964).

⁴¹ G. E. Arth, J. Fried, D. B. R. Johnston, D. R. Hoff, L. H. Sarett, R. H. Silber, H. C. Stoerk und C. A. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3161 (1958).

⁴² USP 2.955.118, *Chem. Abstr.* **55**, 4592 (1961).

⁴³ D. D. Evans, D. E. Evans, G. S. Lewis und P. J. Palmer, *J. Chem. Soc.* 4312 (1963).