

liert. Aus Alkohol 352 mg (80%) V, Smp. 97–98°,  $[\alpha]_D = +28^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform). – D-Reihe:  $[\alpha]_D = -28^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform).

$C_{26}H_{38}O_{16}S_2$  Ber. C 46,56 H 5,71 S 9,56% L-Derivat: Gef. C 46,49 H 5,69 S 9,41%  
D-Derivat: „ „ 46,39 „ 5,64 „ 9,71%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. L. Ingles & R. L. Whistler*, J. org. Chemistry 27, 3896 (1962).
- [2] *T. D. Inch & P. Rich*, J. chem. Soc. C 1968, 1784; *T. Nishimura & B. Shimizu*, Chem. pharm. Bull. (Japan) 13, 803 (1965); *K. R. Darnall & L. B. Townsend*, J. Heterocyclic Chemistry 3, 371 (1966); *M. J. Robins & R. K. Robins*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4934 (1965).
- [3] *P. Wirz & E. Hardegger*, Helv. 54, 2017 (1971).
- [4] *W. J. Bailey & C. King*, J. org. Chemistry 21, 858 (1956).
- [5] *F. H. Brain, C. S. Gibson & Imperial Chemical Industries Ltd.*, Brit. Pat. 497746, Dec. 28 (1938) [Chem. Abstr. 33, 3979 (1939)].

## 218. Kernquadrupolresonanz von $^{35}\text{Cl}$ in Chloracetylenen

von **P. Gerber**<sup>1)</sup>, **H. Labhart**<sup>1)</sup> und **Else Kloster-Jensen**<sup>2)</sup>

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich und  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(23. VII. 71)

*Summary.* Nuclear quadrupole coupling constants of  $^{35}\text{Cl}$  observed in a series of chloroacetylenes are compared with results from quantum-chemical estimates of different degree of refinement. The correlation with values calculated by an iterative Extended *Hückel* procedure in the *Townes-Dailey* approximation is bad. It can be strikingly improved by introducing a correction proportional to the net charge on the carbon atom adjacent to the Cl-atom. The correlation is then of the same quality as with *ab initio* calculations by *Straub & McLean*.

Die von *Kloster-Jensen* synthetisierten [1] Chloracetylene  $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ )<sup>3)</sup> bieten eine Möglichkeit, die bisher spärlichen experimentellen Daten über die Kernquadrupolresonanz von Cl-Atomen, welche an einem dreifach gebundenen Stickstoffatom sitzen, zu ergänzen. Da heute *ab-initio*-Berechnungen der Ladungsverteilung und Feldgradienten beim Cl-Kern in einer Reihe dieser Verbindungen vorliegen [3], scheint es uns angezeigt, diese Messdaten zu veröffentlichen.

**Experimentelles.** – Die Messungen wurden mit einem extern gelöschten Superregenerativoszillator mit Kohärenzstabilisierung [4] durchgeführt (Fig. 1). Die hier verwendete Methode zur Kohärenzstabilisierung erlaubt die Anwendung einer festen Löschfrequenz. Da sie u. W. bisher noch nicht angewandt worden ist, wird sie im folgenden kurz beschrieben.

Die Oszillatortöhre 1 wird kathodenseitig gelösch durch periodische Sperren der zwei Trioden 2 mit der Frequenz des Lösoszillators 10, welcher eine Sinusspannung von maximal 20 V p.p. abgibt. Durch Verstellen des Potentiometers 9 kann der Gleichspannungswert am Steuergitter der Röhren 2 und damit das Verhältnis von Schwingzeit zu Sperrzeit verändert werden. Auf die gleiche

<sup>1)</sup> Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

<sup>2)</sup> Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel; ständige Adresse: Universität Oslo, Norwegen.

<sup>3)</sup>  $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  wurde erstmals 1938 durch *Bashford et al.* [2] dargestellt.

Gitterspannung hat auch der Ausgang des Differenzverstärkers 8 Einfluss. Das Filter 5 entnimmt Rauschen aus einem Frequenzbereich, in welchem keine Fremdsignale (Netzbrummen, Signalfrequenz) enthalten sind. Die durchgelassene Rauschspannung wird gleichgerichtet und geglättet und gelangt dann auf den positiven Eingang eines Differenzverstärkers. Übersteigt nun das gleichgerichtete Rauschsignal die Referenzspannung 7, so erhöht sich die Ausgangsspannung des Differenzverstärkers und damit die Gitterspannung an der Röhre 2. Dadurch wird die Sperrzeit verkleinert und die Kohärenz der Hochfrequenzschwingung vergrößert, wodurch das Rauschen abnimmt. Das Rauschen bleibt somit auf dem durch die Referenzspannung bestimmten Wert.

Die Signaldetektion erfolgte nach der üblichen Methode durch Zeemanmodulation und phasenempfindliche Gleichrichtung.

Da die Linienbreiten in unseren Proben grösser als die Löschfrequenz (30–40 kHz) waren, liessen sich die Seitenbänder vom Hauptsignal nicht trennen. Deshalb wurde für die Frequenzmessung mit einem Oszillator wenig ober- und unterhalb der Resonanzlinie eine konstante Frequenz eingestrahlt, so dass das Resonanzsignal von zwei scharfen Signalen bekannter Frequenz flankiert war. Durch Interpolation wurde aus den Frequenzen der Flankensignale diejenige des

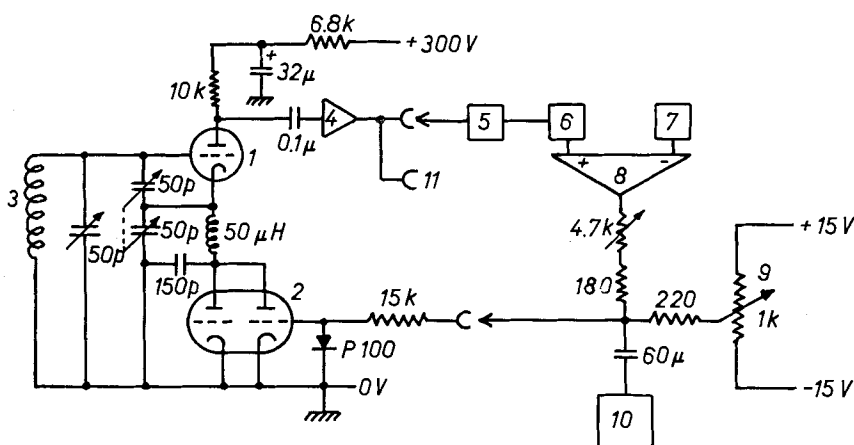


Fig. 1. Schema des verwendeten kohärenzstabilisierten Superregenerativ-Oszillators

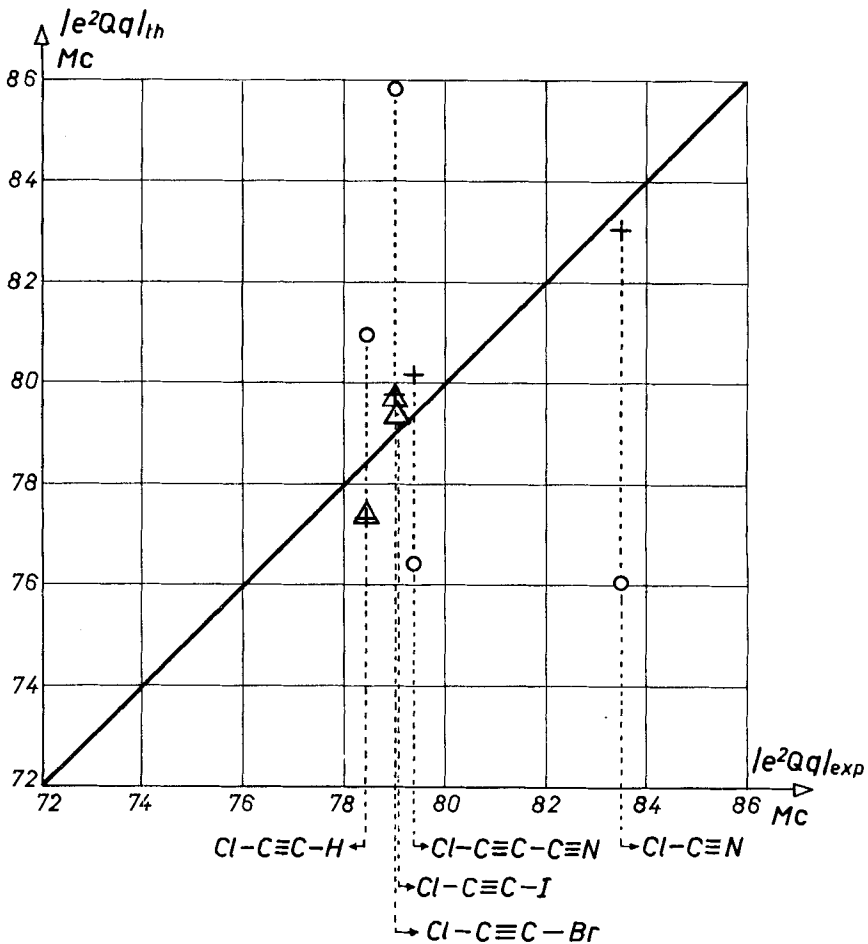
- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| 1 Oszillatordröhre 6C4          | 7 Referenzspannungsgeber                   |
| 2 Löschröhre ECC88              | 8 Differenzverstärker                      |
| 3 Probenspule                   | 9 Spannungsteiler                          |
| 4 Signalvorverstärker           | 10 Löschoszillator                         |
| 5 Filter: $115 \pm 10$ Hz       | 11 Ausgang zu phasenempfindlichem Detektor |
| 6 Gleichrichter und Siebglieder |  |

Zentralsignals bestimmt. Die Messwerte sind Mittelwerte aus mehreren Durchgängen mit verschiedenen Löschfrequenzen. Die angegebenen statistischen Fehler wurden aus den Streuungen der Einzelmessungen berechnet; die systematischen Fehler können von derselben Grösse sein.

**Resultate.** – Die Resonanzfrequenzen von  $^{35}\text{Cl}$  in unseren Verbindungen wurden bei 77 K gemessen (s. Tabelle I). Bei allen Proben wurden zwei eng benachbarte, etwa gleich intensive Linien gefunden. Diese Aufspaltung ist wahrscheinlich auf zwei kristallographisch verschiedene Molekellagen zurückzuführen. Zur Berechnung der Quadrupolkopplungskonstante, welche für Chlorkerne bei Axialsymmetrie gleich der doppelten Resonanzfrequenz ist, benützten wir den Mittelwert der gemessenen Resonanzfrequenzen. Für  $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  wurde die Kopplungskonstante in der Gasphase aus

Tabelle I. Resonanzfrequenzen von  $^{35}\text{Cl}$  bei 77 K

Verbindung	Resonanzfrequenzen (MHz)
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$39.127 \pm 0.005$
	$39.294 \pm 0.005$
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	$39.448 \pm 0.01$
	$39.573 \pm 0.01$
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$	$39.439 \pm 0.007$
	$39.629 \pm 0.007$
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$39.614 \pm 0.003$
	$39.701 \pm 0.003$

Fig. 2. Korrelation von berechneten und experimentellen  $^{35}\text{Cl}$ -Quadrupolkopplungskonstanten

- Townes-Dailey-Näherung (Gl. 1)
- + Townes-Dailey-Näherung mit Korrektur nach Gleichung 2
- △ *Ab-initio*-Berechnung Straub [3]

Mikrowellenspektren zu 79,67 MHz bestimmt [5], was nahe bei unserem am Festkörper gemessenen Wert liegt.

**Interpretation.** – Multipliziert man die von *Straub* mit ab-initio-Methoden am Ort des Cl-Atomkerns berechneten Feldgradienten mit einer nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepassten Konstanten, so erhält man die in Figur 2 mit Dreiecken eingezeichnete Korrelation zwischen Messwerten und theoretischen Werten der  $^{35}\text{Cl}$ -Quadrupolkopplungskonstanten.

Wir haben die Möglichkeit einer anschaulicheren Deutung auf Grund der *Townes-Dailey*-Näherung untersucht. Mit Hilfe eines Extended-*Hückel*-Programms, in welchem durch ein iteratives Verfahren die Abhängigkeit der Ionisierungsenergien der Valenzelektronen von den Atomladungen berücksichtigt wird [6], wurden die partiellen Besetzungszahlen der 3*p*-Orbitale des Cl-Atoms  $n_i = 2 \sum_j c_{ij}^2$  wie auch die netto Atomladungen  $q_i$  berechnet. Es wurden die von *Grubenmann* [6] ermittelten Parameter verwendet. Das Iodid wurde mangels zuverlässiger Parameter weggelassen, dafür aber Cl-C≡N miteinbezogen, welches im Festkörper bei 77 K eine Kopplungskonstante von 83,472 MHz zeigt [7]. Wird die Molekelachse als *z*-Achse gewählt, so sollte sich gemäss der Näherung von *Townes & Dailey* [8] die folgende Kopplungskonstante ergeben:

$$e^2 Qq = e^2 Qq_0 \cdot f \quad \text{mit} \quad f = n_z - 1/2 (n_x + n_y).$$

Die so berechneten Werte von *f* finden sich in Tabelle II. Die kleinste Summe der Fehlerquadrate gegenüber dem Experiment wird mit  $e^2 Qq_0 = 128,18$  MHz erreicht.

Tabelle II. *Kopplungskonstanten*

Verbindung	<i>f</i>	$q_c$ atomare Einheiten	$ e^2 Qq_{\text{th}} $ (MHz) Gleichung (1)	$ e^2 Qq_{\text{th}} $ (MHz) Gleichung (2)	$ e^2 Qq_{\text{exp}} $ (MHz)
Cl-C≡C-H	-0.6312	0.0407	80.91	77.33	78.422
Cl-C≡C-Br	-0.6694	0.0277	85.81	79.73	79.020
Cl-C≡C-C≡N	-0.5961	0.0868	76.41	80.16	79.316
Cl-C≡N	-0.5936	0.1080	76.09	83.01	83.472 [7]

Die entsprechenden in Fig. 2 als Kreise eingetragenen Werte zeigen, dass die Streuung viel grösser ist als bei den *ab-initio*-Rechnungen. Zudem wird die Sequenz der Werte falsch. Diese Unstimmigkeiten können sowohl von der quantenchemischen Rechnungsmethode als auch von der *Townes-Dailey*-Näherung herrühren. In der letzteren wird der Einfluss der Zweizentrenintegrale auf den Feldgradienten beim Cl vernachlässigt [9]. Dieser kann versuchsweise durch einen Ansatz

$$e^2 Qq = e^2 Qq_1 (f - q_c k),$$

wo  $q_c$  die Netto-Ladung auf dem dem Cl-Atom benachbarten C-Atom und *k* eine empirische Konstante bedeuten, berücksichtigt werden. Für  $e^2 Qq_1 = 113,00$  MHz und  $k = 1,306$  pro Elementarladung ergab sich die kleinste Summe der Fehlerquadrate. Die entsprechenden Werte sind in Figur 2 als Kreuze eingezeichnet. Ihre Sequenz liegt richtig, und die Streuung ist von vergleichbarer Grösse wie bei den *ab-initio*-Resultaten. Der Wert von *k*, den man zur Anpassung verwenden muss, ist

wesentlich grösser, als man elektrostatisch als Beitrag einer Ladung  $q_e$  zum Feldgradienten beim Cl-Kern erwarten würde. Er korrigiert offenbar die in der verwendeten quantenchemischen Methode und die in der *Townes-Dailey*-Näherung enthaltenen Vernachlässigungen in summarischer Weise. Die dadurch eingeführte Korrektur könnte auch in anderen Fällen eine anschauliche Interpretation der Kernquadrupolkopplungskonstanten erlauben.

Wir danken Herrn Dr. *Straub*, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, für die Mitteilung unveröffentlichter Resultate von *ab-initio*-Berechnungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Kloster-Jensen*, Acta chem. Scand. 18, 1629 (1964); *E. Kloster-Jensen*, J. Amer. chem. Soc. 91, 5673 (1969).
- [2] *L. A. Bashford*, *H. J. Emeleus* & *H. V. A. Briscoe*, J. chem. Soc. 1938, 1358.
- [3] *P. A. Straub* & *A. D. McLean*, private Mitteilung. Wird demnächst veröffentlicht.
- [4] *G. E. Peterson* & *P. M. Bridenbaugh*, Rev. scient. Instr. 35, 698 (1964).
- [5] *A. A. Westenberg*, *J. H. Goldstein* & *E. B. Wilson*, J. chem. Physics 17, 1319 (1949).
- [6] *A. Grubenmann*, Dissertation, Universität Zürich, 1969.
- [7] *P. A. Casabella* & *P. J. Bray*, J. chem. Physics 28, 1182 (1958).
- [8] *C. H. Townes* & *B. P. Dailey*, J. chem. Physics 17, 787 (1949).
- [9] *E. Scrocco* & *J. Tomasi*, Theoret. chim. Acta 2, 386 (1964).

---

## 219. Totalsynthese von Steroiden

### 1. Mitteilung

### *rac*-17 $\beta$ -Hydroxy-des-A-androst-9-en-5-on<sup>1)</sup>

von **G. Saucy**<sup>2)</sup>, **R. Borer**<sup>3)</sup> und **A. Fürst**<sup>3)</sup>

Chemische Forschungsabteilungen der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Nutley (N.J., USA) und Basel

(28. VII. 71)

*Summary.* In connection with earlier work on the synthesis of 9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -steroids, a new and practical synthesis of *rac*-17 $\beta$ -hydroxy-des-A-androst-9-en-5-one (**19**) has been developed, based on a novel stereoselective condensation of 7-hydroxy-1-nonen-3-one (**3**) with 2-methyl-cyclopentane-1,3-dione (**9**) and subsequent transformations of the resulting tricyclic diene ether **12**.

Vor kurzem berichteten wir [2] über unsere ersten Versuche zur Synthese von *rac*-17 $\beta$ -Hydroxy-des-A-androst-9-en-5-on (**19**), welches für die Gewinnung von 9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -Steroiden von Bedeutung ist [3]. Als Fortsetzung dieser Arbeiten wird nun eine neue, ergiebige und weitgehend stereoselektive Totalsynthese von **19** beschrieben<sup>4)</sup>.

In unserem Synthesepan figurierte der Dienoläther **13** als eigentliche Schlüsselsubstanz, dem wir im Hinblick auf das Problem der rationellen Gewinnung des

1) Die hier veröffentlichten Resultate bildeten Teil eines Vortrages [1].

2) *Hoffmann-La Roche Inc.*, Nutley, N.J., USA.

3) *F. Hoffmann-La Roche & Co., AG*, Basel.

4) Für Literaturangaben betreffend die Herstellung dieser Verbindung vgl. [2].