

This work was carried out with the financial support of the *Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

We thank Prof. *J. D. Dunitz* for helpful discussions.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *J. Dominguez, J. D. Dunitz, H. Gerlach & V. Prelog*, *Helv.*, **45**, 129 (1962).
- [2] *S. N. Graven, D. Lardy, D. Johnson & A. Rutter*, *Biochemistry*, **5**, 1729 (1966); *S. N. Graven, D. Lardy & A. Rutter*, *Biochemistry*, **5**, 1735 (1966).
- [3] *W. E. Morf & W. Simon*, *Helv.*, **54**, 2683 (1971).
- [4] *B. T. Kilbourn, J. D. Dunitz, L. A. R. Pioda & W. Simon*, *J. Mol. Biol.*, **30**, 559 (1967); *M. Dobler, J. D. Dunitz & B. T. Kilbourn*, *Helv.*, **52**, 2573 (1969).
- [5] *M. Dobler*, *Helv.*, **55**, 1371 (1972).
- [6] *P. Main, M. M. Woolfson & G. Germain*, MULTAN, a computer program for the automatic solution of crystal structures (1971), University of York, England.
- [7] *Y. Iitaka, T. Sakamaki & Y. Nawata*, *Chem. Letters* (Japan) 1225 (1972).

75. Eliminierungsreaktionen an Kationen in Gasphase II Essigsäureeliminierung aus Androstanylacetaten

von **Richard Robbiani** und **Josef Seibl**

Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
8006 Zürich

(11. II. 74)

Summary. Elimination of acetic acid from the molecular ions of the epimeric androstanylacetates is investigated applying specific ^2H -labelling and analysis of metastable transitions. Only 17β -androstanylacetate eliminates acetic acid in a 1,2-fashion to an extent of 16%. This contribution is shown to be a specific *cis*-elimination and after comparison with water-elimination in the corresponding alcohol a *McLafferty* type mechanism is attributed, which then appears to require a planar transition state.

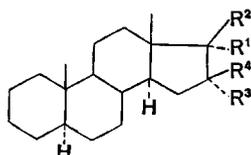
Einleitung. – Molekular-Ionen von Alkylacetaten verlieren Essigsäure im wesentlichen in 1,2 und 1,3-Eliminierungsprozessen [1], während für Acetylderivate alicyclischer Alkohole 1,2-Eliminierungsprozesse nachgewiesen wurden, die als Reaktionen vom *McLafferty*-Typus gelten [2] [3]. Die strukturdiagnostische Bedeutung der *McLafferty*-Reaktion veranlasste uns zur Untersuchung der Frage, ob Koplanarität des Übergangszustandes bedingende Voraussetzung für den Ablauf dieses Reaktionstyps sein könne. An Modellen mit starrem C-Skelett und damit fixierter Konformation sollte der Nachweis mit Hilfe stereospezifischer ^2H -Markierung geführt werden können. In einer vorgehenden Arbeit [4] untersuchten wir die entsprechend markierten epimeren Bornylacetate und stellten fest, dass in diesem Fall *McLafferty*-Mechanismen bei der Essigsäureeliminierung bedeutungslos sind. Zwar sind 1,2-Eliminierungen wesentliche Reaktionen, aber die Übereinstimmung in allen analytischen Aspekten mit der vergleichend untersuchten Wassereliminierung bei den entsprechenden Alkoholen geht so weit, dass beiden Eliminierungen die gleichen mechanistischen Abläufe zugeordnet werden müssen. Die experimentellen Daten geben Grund zur Annahme, dass hier der Eliminierung eine Ringöffnung vor-

gelagert ist, die den weiteren mechanistischen Ablauf der Abbaureaktionen wesentlich beeinflussen. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch im Gange.

Als zweites Modell eines cyclo-Alkylacetats mit fixierter Konformation haben wir nun 17-Androstanylacetate spezifisch und stereospezifisch in Stellung 16 mit Deuterium markiert und den Verlauf der Essigsäureeliminierung vergleichend mit der Eliminierung von Wasser aus den entsprechenden Alkoholen untersucht.

Resultate: – Untersuchungsmaterial waren die in Schema 1 aufgeführten Verbindungen, deren Synthese in *Schema 3* formuliert ist. Die Beschreibung der Versuche und die analytischen Daten der Produkte folgen im experimentellen Teil.

Schema 1

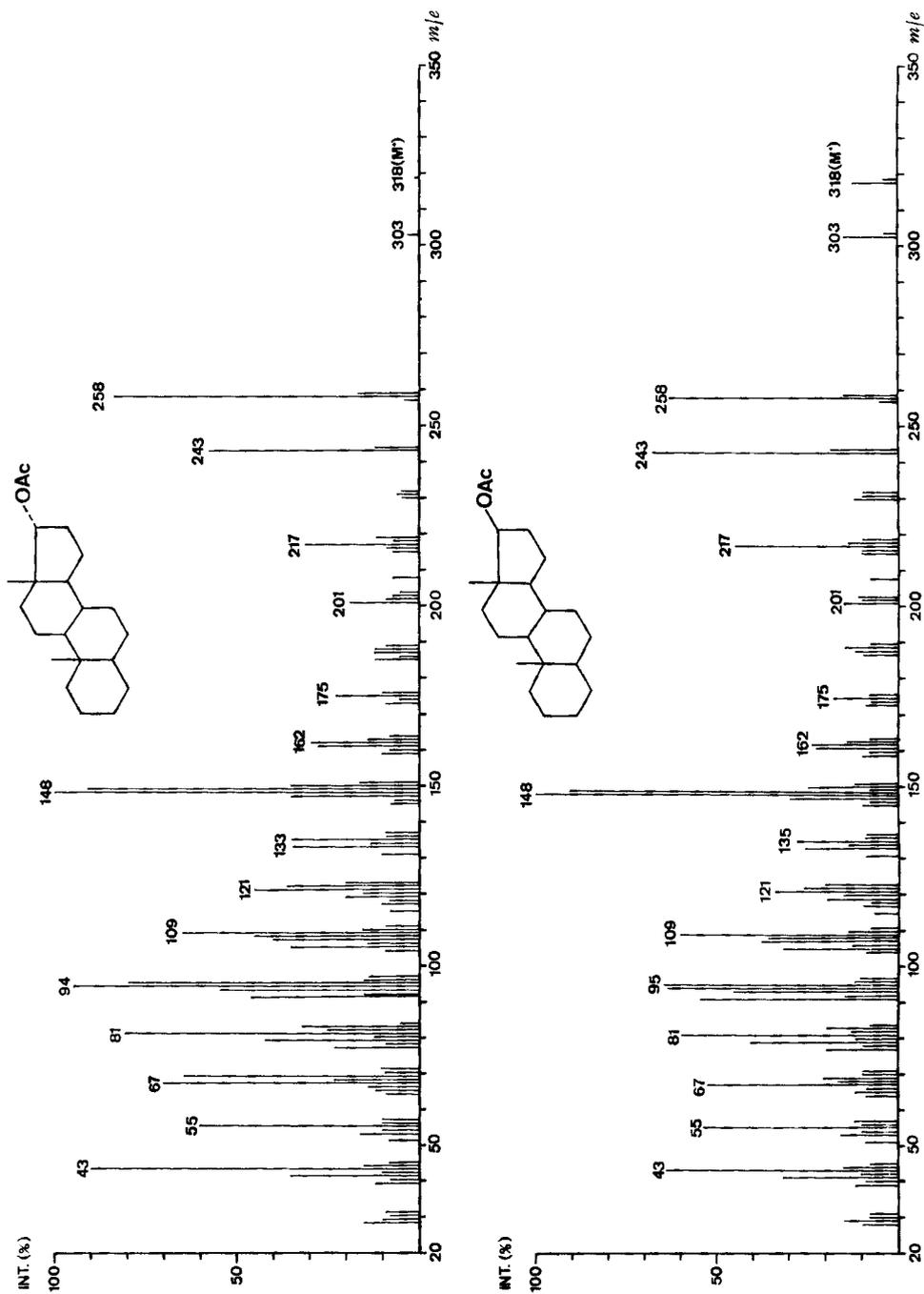


	6	18	20	8	25	14	23	11	7	19	21	9	26	15	24	12	27	28
R ¹	OH	OH	OH	OH	H	H	H	H	OAc	OAc	OAc	OAc	H	H	H	H	² H	² H
R ²	H	H	H	H	OH	OH	OH	OH	H	H	H	H	OAc	OAc	OAc	OAc	OH	OAc
R ³	H	² H	² H	H	H	² H	² H	H	H	² H	² H	H	H	² H	² H	H	H	H
R ⁴	H	² H	H	² H	H	² H	H	² H	H	² H	H	² H	H	² H	H	² H	H	H

Die Massenspektren der epimeren, nicht markierten Androstanylacetate sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die experimentellen Befunde an den spezifisch und stereospezifisch markierten Verbindungen bezüglich der Eliminierung von Wasser, bzw. Essigsäure unter normalen analytischen Bedingungen (70eV Ionisationsspannung) sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Substanz	Deuterierungsgrad		M [†] – HOR	M [†] – DOR
17 α -Androstanol (6)			100% d ₀	100%
17 β -Androstanol (25)			100% d ₀	100%
16 β - ² H-17 α -Androstanol (8)		98% d ₁	2% d ₀	100%
16 β - ² H-17 β -Androstanol (11)		98% d ₁	2% d ₀	100%
16 α - ² H-17 α -Androstanol (20)		97% d ₁	3% d ₀	100%
16 α - ² H-17 β -Androstanol (23)		97% d ₁	3% d ₀	100%
16- ² H ₂ -17 α -Androstanol (18)	98% d ₂	2% d ₁		100%
16- ² H ₂ -17 β -Androstanol (14)	98% d ₂	2% d ₁		100%
17 α -Androstanylacetat (7)			100% d ₀	100%
17 β -Androstanylacetat (26)			100% d ₀	100%
16 β - ² H-17 α -Androstanylacetat (9)		98% d ₁	2% d ₀	100%
16 β - ² H-17 β -Androstanylacetat (12)		98% d ₁	2% d ₀	84%
16 α - ² H-17 α -Androstanylacetat (21)		97% d ₁	3% d ₀	100%
16 α - ² H-17 β -Androstanylacetat (24)		97% d ₁	3% d ₀	100%
16- ² H ₂ -17 α -Androstanylacetat (19)	98% d ₂	2% d ₁		100%
16- ² H ₂ -17 β -Androstanylacetat (15)	98% d ₂	2% d ₁		84%
17 α - ² H-17 β -Androstanylacetat (28)		99% d ₁	1% d ₀	100%

Fig. 1. 70 eV-Spektren von 17α - und 17β -Androstanylacetat

Diskussion. – *70eV-Spektren.* – Die fehlende ^2HOH -Abspaltung bei den $16\text{-}^2\text{H}_2$ -markierten Verbindungen **14** und **18** von Tab. 1 zeigt, dass in keinem der epimeren Androstanole eine 1,2-Wassereliminierung stattfindet. Sie verhalten sich diesbezüglich gleich wie Cyclohexanol und Cyclopentanol¹⁾ und anders als die epimeren Borneole, bei denen bis zu 50% Wasser nach diesem für Alkohole ungewöhnlichen Modus eliminiert werden. Mit diesem Befund als Hintergrund kann sich die weitere Diskussion auf das Verhalten der Acetate beschränken.

Ein Vergleich der Spektren der Acetate in Fig. 1 zeigt, dass der wesentlichste Unterschied zwischen den epimeren Verbindungen in der relativen Intensität von Molekularion und Essigsäureeliminierungsprodukt liegt. Wie in anderen, ähnlich gelagerten Fällen ist die Stabilität von M^+ und das Ausmass, bzw. der Ablauf der Eliminierung durch stereochemische Faktoren beeinflusst [4–6].

Bezüglich Ablauf der Eliminierung ist der Tab. 2 bei den $16\text{-}^2\text{H}_2$ -markierten Verbindungen **15** und **19** zu entnehmen, dass nur 17β -Androstanylacetat (**15**) Essigsäure nach einem 1,2-Modus eliminiert und auch dieses nur zu 16%. Es scheint, dass die Vermutung von *Shannon et al.* [6] für diesen Fall nicht zutrifft, dass immer dann vermehrt 1,3- bzw. 1,4-Eliminierung stattfindet, wenn mehr H-Atome in entsprechenden Stellungen verfügbar sind. Nach Modellbetrachtungen bietet 17β -Androstanylacetat mehr und sterisch günstigere Möglichkeiten für nicht-1,2-Eliminierungen als das α -Epimere. Offenbar können sterische Unterschiede Anlass zu qualitativ verschiedenen Reaktionsmechanismen geben.

Das spezifisch *cis*-monodeuterierte β -Acetat **12** eliminiert ebenfalls 16% Deuteroessigsäure, während die *trans*-monodeuterierte Verbindung **24**, als Gegenprobe untersucht, nur undeuterierte Essigsäure verliert. Es handelt sich demnach um eine reine *cis*-Eliminierung, die einen planaren Übergangszustand voraussetzt. Da analoge Wassereliminierungen in den entsprechenden Alkoholen **18** und **11** nicht stattfinden, sind wir geneigt, dieser Reaktion *McLafferty*-Charakter zuzuschreiben und Planarität des Übergangszustandes für ihren Ablauf zu fordern. Dass thermische Prozesse das Resultat nicht beeinflussen, ist dadurch sichergestellt, dass Essigsäure spektralanalytisch kaum nachzuweisen ist, dass Zuführung der Probe bei Zimmertemperatur direkt in den Ionisationsraum keine messbare Änderung der Ergebnisse bewirkt und dass die korrespondierenden metastabilen Übergänge beobachtet werden können.

Verhalten bei reduzierter Ionisationsspannung. – Wie bei den Bornylverbindungen diskutiert [4], erwarten wir unter allen möglichen Mechanismen für eine Essigsäureeliminierung die kleinste Aktivierungsenergie für denjenigen Prozess, der über einen planaren 6-gliedrigen Übergangszustand abläuft. Das so entstehende Produkt sollte dann bei tiefer Ionisationsspannung relativ an Bedeutung zunehmen, der *Z*-Wert ($Z = I_{\text{M}} + \text{---}^2\text{HOAc}/I_{\text{M}} + \text{---}\text{HOAc}$) für die Verbindungen **15** und **12** sollte also gegen tiefere Spannungen hin steigen. Während bei den *cis*-markierten Bornylacetaten ein Absinken des *Z*-Wertes gefunden wurde, beobachten wir bei beiden Androstanylacetaten das erwartete Ansteigen des *Z*-Wertes (Fig. 2).

Ausser einer Bestätigung des postulierten Übergangszustandes liefert der Befund noch den Beweis, dass vor oder während der Eliminierung kein $^2\text{H}/\text{H}$ Austausch an

¹⁾ Unveröffentlichte Resultate aus unserem Laboratorium.

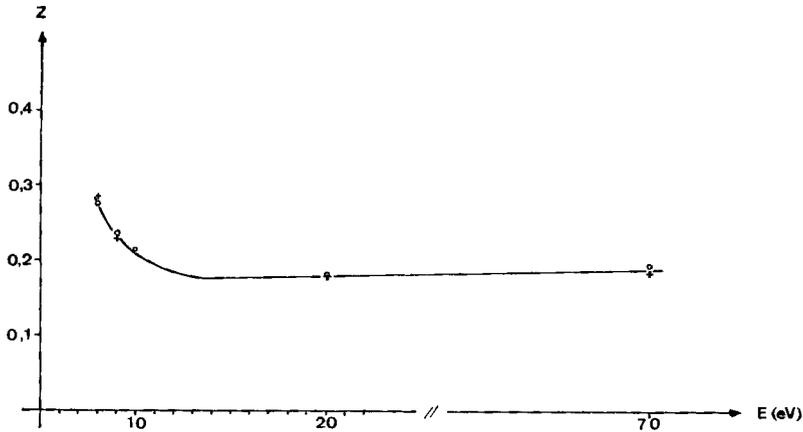


Fig. 2. Z-Wert der Deuterioessigsäureeliminierung in Abhängigkeit von der Ionisationsspannung (Nominalwerte)
 +++ 16-²H₂-17β-Androstanylacetat; ○○○ 16-²H-17β-Androstanylacetat

den betroffenen Reaktionszentren stattfindet. Solche «scrambling»-Reaktionen nehmen bei tiefer Spannung zu [7] und würden den Z-Wert vermindern.

Effekt der Ionenresidenzdauer in der Quelle. – Die Bestimmung des Verlaufes der Z-Werte erfolgt unter experimentellen Bedingungen, bei denen instrumentelle Diskriminierungseffekte praktisch ausgeschlossen sind. Man vergleicht konkurrierende Eliminierungen, die in der gleichen Probe stattfinden, von den gleichen Anfangs- zu praktisch gleichen Endmassen führen und zur selben Zeit unter identischen Bedingungen vermessen werden. Das sind ideale Voraussetzungen, um Unterschiede

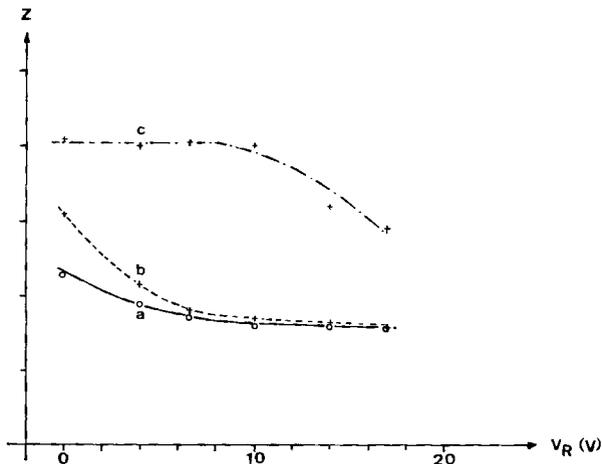


Fig. 3. Z-Wert der Deuterioessigsäureeliminierung aus 16-²H₂-Androstanylacetat in Abhängigkeit von der Repellerspannung

a) hohe Ionisationsspannung; b) niedrige Ionisationsspannung; c) metastabile Übergänge im 1. feldfreien Raum

im zeitlichen und energetischen Ablauf von Reaktionen nach verschiedenen Mechanismen zu analysieren. Wir können an unserem Gerät die Residenzdauer der Ionen in der Quelle durch Änderung der Repellerspannung um einen Faktor drei ändern [8]. Untersucht man den Verlauf des Z -Wertes als Funktion dieser Änderung der Residenzdauer, so stellt man mit zunehmender Residenzdauer eine Zunahme des Z -Wertes fest (Fig. 3, Kurve a). Bei kleiner Ionisationsspannung ist diese Zunahme noch stärker ausgeprägt (Fig. 3, Kurve b) und scheint nach dem Befund bei den metastabilen Übergängen (siehe folgendes Kapitel) einen Grenzwert von $Z = 0,4$ erreichen zu können (Fig. 3, Kurve c).

Zweifelloos widerspiegelt dieses Verhalten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 1,2- und sonstigen Eliminierungen von Essigsäure. Der langsamere Prozess sollte bei Verlängerung der Verweildauer an relativer Bedeutung gewinnen. In diesem Fall ist demnach die *cis*-1,2-Eliminierung, die Reaktion mit der kleinsten Aktivierungsenergie, der langsamste Eliminierungsprozess. Der Grund für den rascheren Ablauf der Reaktionen mit höherer Aktivierungsenergie ist dann bei Entropiedifferenzen zu suchen und es scheint, als hätten wir hier eine Möglichkeit gefunden, Informationen über Entropiefaktoren in chemischen Gasphasenreaktionen experimentell zu ermitteln.

Untersuchung metastabiler Übergänge. – Weitere Einsichten in Details der unterschiedlichen Eliminierungsmechanismen ergibt die vergleichende Untersuchung der korrespondierenden metastabilen Übergänge. Unsere im Zusammenhang mit der Untersuchung mehrstufiger Abbaureaktionen entwickelte Methode der Sektorfelddefokussierung [9] erlaubt bei hoher Energieauflösung eine genaue Messung der Energieverteilung in den Produkten, die in metastabilen Übergängen im ersten feld-

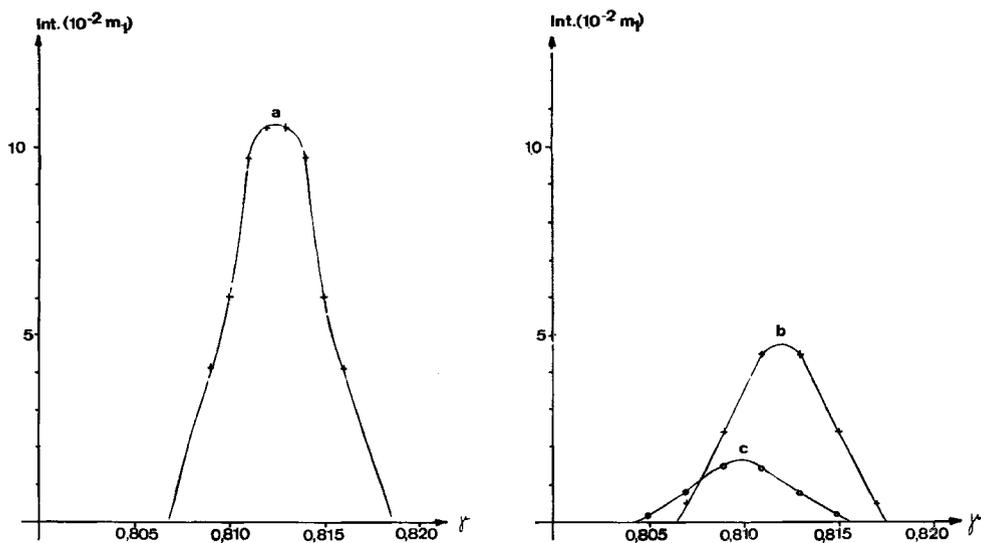


Fig. 4. γ -Kurven der metastabilen Übergänge der Essigsäure-(a, b), resp. Deuterioessigsäureeliminierung (c) im 1. feldfreien Raum aus den Molekular-Ionen von $16\text{-}^2\text{H}_2\text{-}17\alpha$ -(a) und $16\text{-}^3\text{H}_2\text{-}17\beta$ -Androstanylacetat (b, c)

freien Raum des Massenspektrometers stattfinden. Die auf diese Weise erhaltene γ -Kurve für 1,2- und nicht -1,2-Essigsäureeliminierungen sind in Fig. 4, die daraus berechneten Energiewerte in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Substanz	m_1^+	m_2^+	$m^*_{\text{theor.}}$	$m^*_{\text{exp.}}$	$\gamma_{\text{theor.}}$	$\gamma_{\text{exp.}}$	\bar{T}_{kin} (meV)
16- $^2\text{H}_2$ -17 α -Androstanylacetat (19)	320	260	211,2	211,2	0,812	0,8125	$13 \pm 0,1$
	320	259	—	—	—	—	—
16- $^2\text{H}_2$ -17 β -Androstanylacetat (15)	320	260	211,2	211,3	0,812	0,812	$13 \pm 0,1$
	320	259	209,9	209,9	0,808	0,808	$21 \pm 0,2$

Es zeigt sich, dass bei der *cis*-1,2-Eliminierung der frei werdende Energiebetrag um 8 meV grösser ist als für die alternativen Eliminierungen. Das bedeutet, dass die Aktivierungsenergie der Rückreaktion für die 1,2-Eliminierung grösser ist. Da die Aktivierungsenergie für die 1,2-Eliminierung kleiner ist, bedeutet das, dass die Reaktionsprodukte einen kleineren Energieinhalt besitzen.

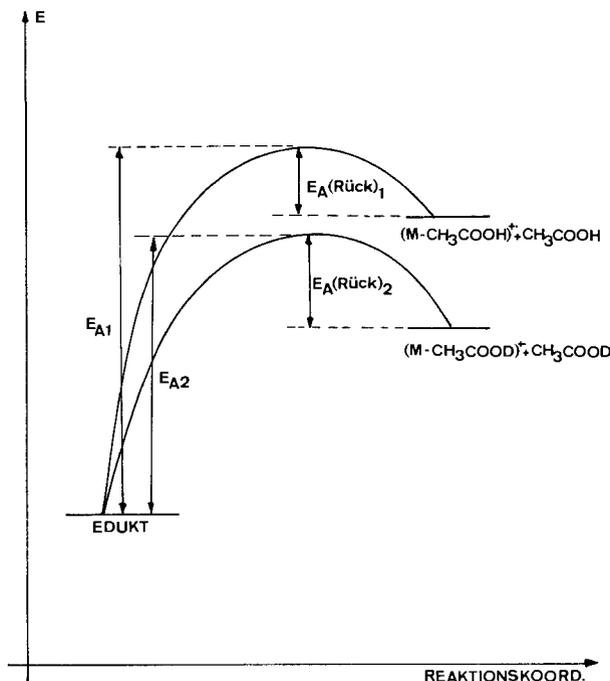


Fig. 5

Wenn man davon ausgeht, dass auch bei den nicht-1,2-Eliminierungen das neutrale Abbauprodukt Essigsäure ist und nicht aus zwei ungebundenen Radikalen ($\text{H}\cdot$ und $\text{AcO}\cdot$) besteht, dann muss man schliessen, dass *cis*-1,2-Eliminierung das stabilste Endprodukt liefert.

Für die beiden dideutერიerten epimeren Acetate **15** und **19** wurden auch die metastabilen Übergänge für die Methylabspaltung nach der Essigsäureeliminierung sowie für Methylabspaltung aus dem Molekular-Ion und nachfolgende Eliminierung von Essigsäure geprüft. Die Frage, ob Reaktionen vom *McLafferty*-Typ nur an Radikationen oder auch an «even-electron-ions» ablaufen, wird seit längerer Zeit diskutiert [10–14]. Die bei Sektorfelddefokussierung feststellbaren Übergänge sind in Schema 2 und Tabelle 3 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass auch bei Verbindung **15** nach Verlust eines Methylradikals keine 1,2-Eliminierung von Essigsäure mehr nachzuweisen ist. Offenbar hat die Spezies M^+-15 mit gerader Elektronenzahl weniger Neigung als das radikalische Molekularion, nach einem *McLafferty*-Modus zu reagieren. Die Vermutung von *Budzikiewicz & Haar* [14], dass mangelnde Anregungsenergie nach Abspaltung eines Alkylrestes für das Ausbleiben der *McLafferty*-Reaktion verantwortlich sei, trifft sicher nicht zu, denn nicht -1,2-Eliminierungen sind trotz ihrer höheren Aktivierungsenergie als metastabile Übergänge nachweisbar.

Schema 2

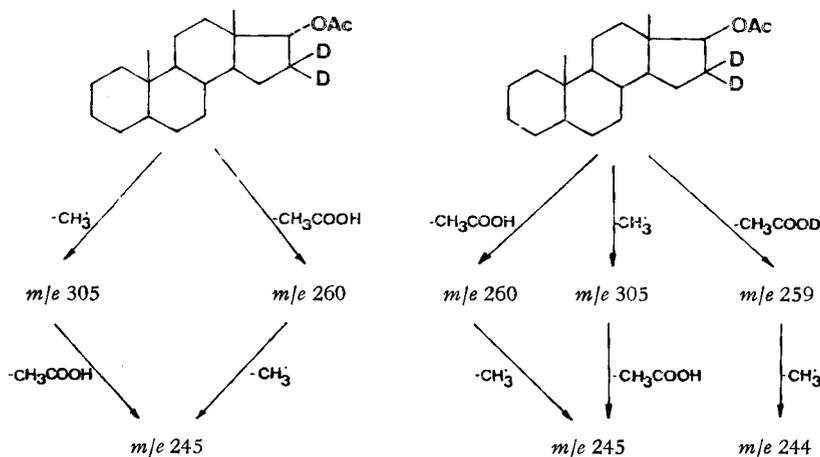
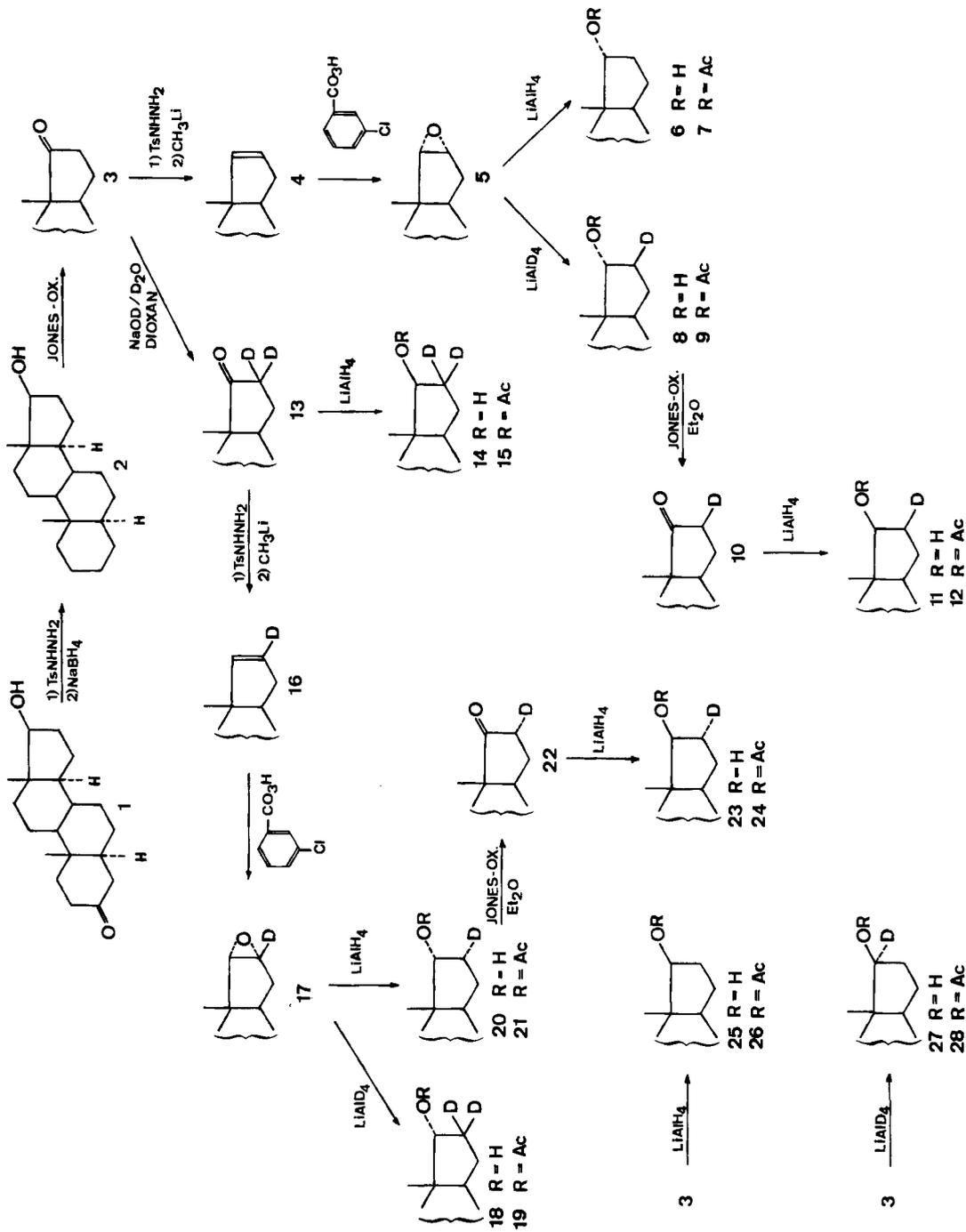


Tabelle 3

Substanz	m_1^+	m_2^+	$m_{\text{theor.}}^*$	$m_{\text{exp.}}^*$	$\gamma_{\text{theor.}}$	$\gamma_{\text{exp.}}$	\bar{T}_{kin} (meV)	I ($10^{-2} m_1$)
16- ³ H ₂ -17 α -Androstanylacetat (19)	320	305	290,7	290,8	0,954	0,953	38 ± 0,4	4,8
	305	245	196,9	197,0	0,804	0,804	14 ± 0,7	2,8
	260	245	230,8	230,8	0,942	0,942	34 ± 0,3	1,5
16- ² H ₂ -17-Androstanylacetat (15)	320	305	290,7	290,7	0,954	0,953	38 ± 0,4	1,9
	305	245	196,9	196,8	0,804	0,803	8 ± 0,1	2,0
	305	244	–	–	–	–	–	–
	260	245	230,8	230,8	0,942	0,942	31 ± 0,3	2,4
	259	244	230,0	230,0	0,942	0,942	31 ± 0,3	1,2

Schema 3



Schlussfolgerungen.

1. Die epimeren 17-Androstanole eliminieren kein Wasser nach einem 1,2-Modus, bei den entsprechenden Acetylderivaten ist eine 1,2-Essigsäureeliminierung nur beim 17 β -Epimeren feststellbar. Der Anteil ist mit 16% klein.
2. Die 1,2-Eliminierung von Essigsäure aus dem Molekular-Ion von 17 β -Androstanylacetat ist ein spezifischer *cis*-Prozess.
3. Die experimentellen Befunde sprechen dafür, dass die 1,2-Essigsäureeliminierung nach einem *McLafferty*-Mechanismus abläuft und einen planaren Übergangszustand erfordert.
4. Der *McLafferty*-Modus braucht unter allen Essigsäureeliminierungen die kleinste Aktivierungsenergie.
5. Der *McLafferty*-Modus der Essigsäureeliminierung produziert das stabilste Produkt-Ion unter allen Eliminierungen.
6. Der 1,2-Eliminierung von Essigsäure ist kein Wasserstoffaustausch im Reaktionsbereich vorgelagert oder inhärent.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Massenspektren (MS): Massenspektrometer *Hitachi* RMU-6D. Die Probenzuführung erfolgte über ein geheiztes All-Glas-Einlasssystem bei einer Temperatur von 200° oder alternativ über ein direktes Einlasssystem bei Raumtemperatur. Die Beschleunigungsspannung betrug 1,68 kV, die Ionen-quantentemperatur 180° und die Ionisierungsenergie im allgemeinen 70 eV.

NMR.-Spektren: 100 MHz (*Varian* Modell HA-100) und CDCl₃-Lösungen. Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); *s* = Singulett; *d* = Dublett; *t* = Triplett; *q* = Quadruplett; *m* = Multiplett; *b* = breites undeutlich strukturiertes Signal; *J* = Kopplungskonstante in Hz. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit der jeweils angeführten Zuordnung der entsprechenden Signale überein.

IR.-Spektren: (*Perkin-Elmer* Infracord Modell 257) in 3proz. Chloroform-Lösung. Nur die charakteristischen Maxima [cm⁻¹] sind vermerkt.

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

Die Herstellung der verschiedenen epimeren Acetate erfolgte nach bekannten Methoden [15] [16] gemäss *Schema 3*. Die Reinigung der Substanzen erfolgte mittels Chromatographie an der 100fachen Menge von Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05–0,2 mm), Laufmittel: Benzol/Essigester 19:1, Umkristallisation aus Hexan/Aceton und anschliessender Sublimation im Hochvakuum. Nur die analytischen Daten der verschiedenen Acetate sind hier aufgeführt.

17 α -Acetoxy-5 α ,14 α -androstan (**7**). Smp.: 97°; NMR.: 0,74/*s*, 0,79/*s*, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/*s*, 17-OCOCH₃; 4,79/*d*, *J*_{16,17 *cis*} = 6, CH(17). – IR.: 2930, 2860, 1725, 1450, 1380, 1260, 1030.

17 β -Acetoxy-5 α ,14 α -androstan (**26**). Smp.: 76°. – NMR.: 0,79/*s*, 0,80/*s*, CH₃(18), CH₃(19); 2,04/*s*, 17-OCOCH₃; %, 60/*q*; *J*_{16,17 *cis*} = 9, *J*_{16,17 *trans*} = 6. – IR.: 2930, 2860, 1720, 1450, 1375, 1260, 1030.

17 α -Acetoxy-16 β -²H-5 α ,14 α -androstan (**9**). Smp.: 96°. – NMR.: 0,75/*s*, 0,81/*s*, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/*s*, 17-OCOCH₃; 4,81/*s*, CH(17). – IR.: 3930, 2860, 2195, 1720, 1450, 1375, 1260, 1030. – MS.: 2% *d*₀, 98% *d*₁.

17 β -Acetoxy-16 β -²H-5 α ,14 α -androstan (**12**). Smp.: 76°. – NMR.: 0,79/*s*, 0,81/*s*, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/*s*, 17-OCOCH₃; 4,61/*d*, *J*_{16,17 *cis*} = 9. – IR.: 2930, 2860, 2190, 1725, 1450, 1375, 1260, 1030. – MS.: 2% *d*₀, 98% *d*₁.

17 α -Acetoxy-16 α -²H-5 α ,14 α -androstan (**21**). Smp.: 96°. – NMR.: 0,75/*s*, 0,81/*s*, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/*s*, 17-OCOCH₃; 4,79/*d*, *J*_{16,17} = 6, CH(17). – IR.: 2930, 2860, 2195, 1725, 1450, 1375, 1260, 1030. – MS.: 3% *d*₀, 97% *d*₁.

17 β -Acetoxy-16 α -²H-5 α ,14 α -androstan (24). Smp.: 76°. – NMR.: 0,80/s, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/s, 17-OCOCH₃; 4,57/d, J_{16,17} = 6, CH(17). – IR.: 2930, 2860, 2195, 1725, 1450, 1375, 1260, 1030. – MS.: 3% d₀, 97% d₁.

17 α -Acetoxy-16-²H₂-5 α ,14 α -androstan (19). Smp.: 97°. – NMR.: 0,74/s, 0,80/s, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/s, 17-OCOCH₃; 4,79/s, CH(17). – IR.: 2930, 2860, 2195, 2150, 1725, 1450, 1375, 1260, 1030. – MS.: 2% d₁, 98% d₂.

17 β -Acetoxy-16-²H₂-5 α ,14 α -androstan (15). Smp.: 76°. – NMR.: 0,79/s, 0,80/s, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/s, 17-OCOCH₃; 4,60/s, CH(17). – IR.: 2930, 2860, 2210, 2130, 1725, 1450, 1375, 1260, 1030. – MS.: 2% d₁, 98% d₂.

17 β -Acetoxy-17 α -²H-5 α ,14 α -androstan (28). Smp.: 76°. – NMR.: 0,79/s, 0,80/s, CH₃(18), CH₃(19); 2,05/s, 17-OCOCH₃. – IR.: 2930, 2860, 2170, 1730, 1450, 1375, 1030. – MS.: 1% d₀, 99% d₁.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Benz & K. Biemann, J. Amer. chem. Soc. 86, 2375 (1964).
- [2] C. Djerassi & W. S. Briggs, J. org. Chemistry 33, 1612 (1968).
- [3] C. G. McDonald, J. S. Shannon & G. Sugowdz, Tetrahedron Letters 1963, 807.
- [4] R. Robbiani & J. Seibl, Org. Mass. Spectrom. 7, 1153 (1973).
- [5] K. Biemann & J. Seibl, J. Amer. chem. Soc. 81, 3149 (1959).
- [6] J. L. Courtney & J. S. Shannon, Tetrahedron Letters 1963, 13.
- [7] A. N. H. Yeo, R. G. Cooks & D. H. Williams, Chem. Commun. 1969, 1269.
- [8] K. Meier & J. Seibl, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., im Druck.
- [9] E. Tajima & J. Seibl, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 3, 245 (1969).
- [10] F. W. McLafferty, Chem. Commun., 1966, 78.
- [11] C. Djerassi, M. Fischer & J. B. Thomson; Chem. Commun., 1966, 12.
- [12] F. W. McLafferty & M. M. Bursey, Chem. Commun., 1967, 533.
- [13] M. Kraft & G. Spiteller, Chem. Commun., 1967, 943.
- [14] H. Budzikiewicz & F. G. v. D. Haar, Org. Mass. Spectrom. 1, 323 (1968).
- [15] T. Nambara, M. Usui & H. Hosoda, Chem. Pharm. Bull. 17, 1611 (1969).
- [16] L. Cagliotti, Tetrahedron 22, 487 (1966).

76. Studies of Organometallic Compounds XV¹⁾ The Crystal Structure of Bis(tribenzyl-titanium(IV))- μ -oxo

by Helen Stoeckli-Evans

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Switzerland

(13. II. 74)

Summary. The crystal and molecular structure of bis(tribenzyl-titanium(IV))- μ -oxo, [(PhCH₂)₃-Ti]₂O, has been determined from analysis of X-ray photographic data. The crystal system is rhombohedral, $a = 9.58(2)$ Å, $\alpha = 83.6(2)^\circ$, space group $R\bar{3}$, $Z = 1$.

1. Introduction. – Interest in tetra-alkyl and tetra-aryl compounds of titanium has developed owing to their catalytic properties in the polymerization of ethylene [1] and α -olefins [2] [3]. Tetrabenzyl-titanium (PhCH₂)₄Ti, has been prepared in several

¹⁾ A series of studies of organometallic compounds pursued under the direction of Prof. A. Jacot-Guillarmod, in the same institute.