Die IR-Spektren von Steroiden mit Hydroxyl-, Ketal- oder Acetatgruppen

1. Mitt.: Hydroxyprogesterone

Von K. HELLER

Aus den Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena
(Z. Naturforsch. **14b**, 298—303 [1959]; eingegangen am 15. Januar 1959)

Es werden IR-Spektren von Mono-, Di- und Trihydroxyprogesteronen im Bereich der C—OH-Valenzschwingung von 1000 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} beschrieben. Nur bei tertiären Hydroxylgruppen liegen die Absorptionsbanden innerhalb eines charakteristischen Wellenzahlbereichs. Die festgestellten Beziehungen zwischen äquatorialer und axialer Stellung der Hydroxylgruppen und den Wellenzahlen der C—OH-Absorptionsbanden lassen keine Verallgemeinerungen zu.

Im IR-Spektrum von Alkoholen, Estern und Ketalen werden im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} eine oder mehrere starke Absorptionsbanden beobachtet, die der CO-Valenzschwingung zugeordnet sind¹⁻⁴. Die Lage der Banden wird von der Umgebungsstruktur im Molekül, von der sterischen Stellung der funktionellen Gruppen am Molekül und von zwischenmolekularen Wechselwirkungen stark beeinflusst.

Bei mikrobieller oder chemischer Hydroxylierung von Progesteron (Abb. 1) ist die Kenntnis der Lage

Abb. 1. Progesteron (Δ^4 -Pregnen-3,20-dion).

der Absorptionsbanden der C—OH-Valenzschwingung für die Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte von großer Bedeutung. Entsprechende Untersuchungen wurden von FURCHGOTT, ROSENKRANTZ und SHORR⁵, COLE, JONES und DOBRINER² sowie von FÜRST, KUHN, SCOTONI und GÜNTARD⁶ an Hydroxysteroiden mit Hydroxylgruppen am Kohlenstoffatom 2, 3 oder 4 durchgeführt. Auf die Ergebnisse dieser Arbeiten wird im folgenden noch eingegangen.

Die IR-Spektren der Hydroxyprogesterone sind in Lösung (CH_2Cl_2) und in fester Form (Nujol) auf-

genommen worden. Die Messungen wurden mit dem Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 der Firma VEB Carl Zeiss, Jena, durchgeführt. Die scheinbaren molaren Extinktionskoeffizienten der C—OH-Valenzschwingungs-Banden

$$E = \frac{1}{c \cdot d} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{v_{\max}}$$

liegen zwischen 100 und $250\text{ l Mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bei einer spektralen Spaltbreite von 2 cm^{-1} . In den Tabellen werden alle Banden zwischen 1000 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} angegeben. Zur Eichung der Wellenzahlen dienen die Banden 1028 cm^{-1} und 1154 cm^{-1} einer $50\text{ }\mu$ dicken Polystyrolfolie. Die Unsicherheit der in den Tabellen angeführten Wellenzahlen beträgt $\pm 1,5\text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der Banden ist grob gekennzeichnet durch: st = stark, m = mittel, w = schwach. Soweit nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, ist immer die stärkste Bande im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} der freien C—OH-Valenzschwingung zugeordnet.

I. Hydroxyprogesterone mit tertiären Hydroxylgruppen

Die stärkste Absorptionsbande der C—OH-Schwingung tertiärer Hydroxylgruppen liegt bei den untersuchten Verbindungen stets zwischen 1100 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} (Tab. 1). Die Spektren der festen Verbindungen und die Spektren der in Methylenchlorid gelösten Hydroxyprogesterone stimmen in der Lage und in der Intensität der Absorptionsbanden gut überein. Als Erwartungsbereiche wurden für die C—OH-Banden gesättigter aliphatischer Alko-

¹ E. K. PLYLER, J. Res. nat. Bur. Standards **48**, 281 [1952].

² A. R. H. COLE, R. N. JONES u. K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5571 [1952].

³ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

⁴ E. D. BERGMANN u. S. PINCHAS, Rev. trav. chim. **71**, 161 [1952].

⁵ R. F. FURCHGOTT, H. ROSENKRANTZ u. E. SHORR, J. biol. Chemistry **163**, 375 [1946]; **167**, 627 [1947].

⁶ A. FÜRST, H. H. KUHN, R. SCOTONI, jr. u. H. GÜNTARD, Helv. chim. Acta **35**, 951 [1952].

9 α -Hydroxy- fest progesteron gel.	1008 m, 1007 w,	1022 w,	1034 w, 1032 w,	1047 m, 1049 m,	1062 w,	1090 m, 1078 w,	1110 st, 1109 st,	1125 w, 1122 w,	1147 m, 1146 st
14 α -Hydroxy- fest progesteron gel.	1000 w, 1000 w,	1022 w, 1019 w,	1035 w,		1060 m, 1056 m,	1079 m, 1077 w,	1117 st, 1122 st,		1145 m, 1147 st
17 α -Hydroxy- fest progesteron gel.	1003 w,	1018 w,			1065 w, 1060 w,	1077 w, 1072 m,	1097 m, 1087 m,	1125 st, 1119 st,	1140 w
9 α -, 14 α -Di- fest hydroxy- progesteron		1012 w,			1057 m,	1079 m,	1115 st, 1127 st,		1147 st

Tab. 1. Absorptionsbanden von Hydroxyprogesteron mit tertiären Hydroxylgruppen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in allen Tabellen in cm^{-1} angegeben.

hole die Wellenzahlen von $1010 - 1075 \text{ cm}^{-1}$ für primäre, $1105 - 1119 \text{ cm}^{-1}$ für sekundäre und 1140 bis 1150 cm^{-1} für tertiäre Alkohole angegeben⁷⁻⁹. Bei den vorliegenden Hydroxyprogesteronen ist die Bande tertiärer Hydroxylgruppen gegenüber den oben angeführten Werten um etwa 20 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Charakteristisch für tertiäre Hydroxylgruppen ist jedoch, daß die Bande der C—OH-Schwingung bei Wellenzahlen größer als 1100 cm^{-1} liegt, während bei primären und sekundären Hydroxylgruppen die stärkste Bande stets unterhalb 1100 cm^{-1} beobachtet wird. Die Intensität der Banden tertiärer Hydroxylgruppen ist gegenüber der Intensität der Banden sekundärer Hydroxylgruppen geringer. Trotzdem können in Dihydroxyprogesteronen mit sekundärer und tertiärer Hydroxylgruppe die Banden der tertiären Hydroxylgruppe meist erkannt und identifiziert werden. In 9 α -, 14 α -Dihydroxyprogesteron mit zwei tertiären Hydroxylgruppen erscheinen die Banden beider Gruppen unabhängig voneinander (Abb. 2).

II. Monohydroxyprogesterone mit primärer oder sekundärer Hydroxylgruppe

Aus den Spektren von Hydroxyprogesteronen mit primärer oder sekundärer Hydroxylgruppe (Tab. 2) lassen sich in dem betrachteten Bereich mit Sicherheit keine gemeinsamen bzw. stereospezifischen Merkmale nachweisen. Es erscheinen meist zwei oder drei Banden, von denen eine deutlich stärker ist. Die Lage und die Intensität der Banden bei den Aufnahmen von der festen Substanz und in Lösung zeigen in einigen Fällen nur geringe Unterschiede (12 α -, 11 β -, 21-Hydroxyprogesteron), während bei

12 β - und 15 α -Hydroxyprogesteron eine merkliche Intensitätsänderung bzw. eine Verschiebung der Ban-

Abb. 2. I 9 α -Hydroxyprogesteron, II 14 α -Hydroxyprogesteron, III 9 α -, 14 α -Dihydroxyprogesteron (Aufnahmen von Suspensionen in Nujol). Im Spektrum von III können die Banden von I und II noch nachgewiesen werden.

den nach niedrigeren Wellenzahlen festgestellt werden. Werden die molaren Konzentrationen der angeführten Hydroxyprogesterone um eine Größenordnung geändert bei gleichzeitig entsprechender Ver-

⁷ W. WENIGER, Physic. Rev. **31**, 388 [1910].

⁸ M. TUOT u. J. LECOMTE, Bull. Soc. chim. France **10**, 542 [1943].

⁹ H. H. ZEISS u. M. TSUTSUI, J. Amer. chem. Soc. **75**, 897 [1953].

21 Hydroxy- progesteron	fest gel.	1005 w, 1014 w,		1039 w, 1039 w,		1060 st, 1062 m,	1072 st, 1075 st,	1092 w, 1095 w,	1117 w, 1112 w,	1125 w
11 α -Hydroxy- progesteron	fest gel.		1032 m, 1022 st,		1052 st, 1047 m,	1067 st, 1065 st,		1086 m, 1087 w,	1109 w, 1114 w,	1126 w 1122 w
11 β -Hydroxy- progesteron	fest gel.	1000 w, 1000 w,	1025 w, 1022 w,	1039 w, 1037 m,	1049 st, 1047 st,		1072 st, 1073 m,	1087 w, 1089 w,	1115 w, 1117 w,	1129 w
12 α -Hydroxy- progesteron	fest gel.	1002 w,	1011 w, 1012 w,		1050 st, 1047 st,		1079 st, 1082 m,		1112 m, 1112 m,	1127 w 1125 w
12 β -Hydroxy- progesteron	fest gel.		1009 w, 1012 w,	1037 st, 1036 st,			1074 m, 1074 m,		1105 w,	1125 w 1127 w
15 α -Hydroxy- progesteron	fest gel.	1007 w, 1007 w,	1017 w, 1019 w,	1035 w,		1067 st, 1057 st,	1077 st, 1072 w,		1117 m, 1115 w,	1129 w 1125 w

Tab. 2. Absorptionsbanden von primären und sekundären Monohydroxyprogesteronen.

änderung der Schichtdicke, so bleiben Lage und Intensität der Banden erhalten. Daraus wird geschlossen, daß keine merkliche intermolekulare Wechselwirkung der Hydroxylgruppen vorhanden ist. Bei 11 α -Hydroxyprogesteron ist neben starken Unterschieden in den Spektren der festen Substanz und in Lösung eine deutliche Konzentrations-Abhängigkeit

der Intensität der Banden bei 1022 cm⁻¹ und 1065 cm⁻¹ zu beobachten. Die Intensität der Bande bei 1022 cm⁻¹ nimmt mit zunehmender Verdünnung zu, während die Intensität der Bande bei 1065 cm⁻¹ mit zunehmender Verdünnung abnimmt (Abb. 3). Diese Erscheinungen weisen auf eine starke intermolekulare H-Brücken-Bindung der 11 α -Hydroxylgruppe hin, wobei die Bande bei 1022 cm⁻¹ der freien C—OH-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Die Spektren mit Hydroxylgruppen am Kohlenstoffatom 11 oder 12 gestatten es zu prüfen, ob die Stellung der Hydroxylgruppe zum Ringsystem durch charakteristische Frequenzen der Absorptionsbanden ausgezeichnet ist.

Das Progesteronmolekül wird als eben angenommen¹⁰, d. h. die Cyclohexanringe B und C entsprechen in ihrer Konfiguration der Sesselform und sind nach Art des *trans*-Decalins in *trans*-Stellung verknüpft. Nach der Nomenklatur von L. F. FIESER und M. FIESER¹¹ sitzt das Wasserstoffatom an C 9 in α -Stellung auf der Rückseite des Ringsystems und das an C 8 in β -Stellung auf der Oberseite. Die Methylgruppe an C 13 liegt wiederum auf der Vorderseite (β) und das Wasserstoffatom an C 14 auf der Rückseite (α) des Moleküls. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substituenten werden jedoch nach BARTON, HASSEL, PITZER und PRELOG¹² durch die Richtung der Bindung vom Substituenten zum Kohlenstoffatom des Ringsystems besser gekennzeichnet. Substituenten, bei denen die Bin-

Abb. 3. Spektren von 11 α -Hydroxyprogesteron. I als Suspension in Nujol, II Lösung in CH₂Cl₂, Konzentration $c=1,33$ Mole l^{-1} , Schichtdicke $d=0,0062$ cm, III Lösung in CH₂Cl₂, Konzentration $c=0,133$ Mole l^{-1} , Schichtdicke $d=0,0620$ cm.

¹⁰ D. H. R. BARTON, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1027.

¹¹ L. F. FIESER u. M. FIESER, Natural Products Related to Phenanthrene, Reinhold Publ. Corp., 3rd Edn., 1949.

¹² D. H. R. BARTON, O. HASSEL, K. S. PITZER u. V. PRELOG, Nature [London] **172**, 1096 [1953].

dung zum Kohlenstoffatom des Rings etwa in der Molekülebene liegt, werden als äquatorial (e) bezeichnet und solche, bei denen die Bindung senkrecht auf der Ringebene steht, als axial oder polar (a) (Abb. 4). COLE, JONES und DOBRINER² sowie FÜRST,

Abb. 4. Äquatoriale (e) und axiale (a) Bindungen am Progesteronmolekül.

KUHN, SCOTONI und GÜNTARD⁶ fanden bei Hydroxysteroiden mit Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 2, 3 oder 4 charakteristische Frequenzbereiche für die Lage der C—OH-Valenzschwingungs-Bande in Abhängigkeit von der äquatorialen bzw. axialen Stellung der Hydroxylgruppen. Sie geben für axiale Hydroxylgruppen den Bereich von 996 cm^{-1} bis 1036 cm^{-1} und für äquatoriale Hydroxylgruppen den Bereich von 1037 cm^{-1} bis 1052 cm^{-1} an. Die Ursache für die höheren Frequenzen sehen die Autoren darin, daß bei der Schwingung der C—OH-Gruppe in äquatorialer Stellung die Bewegung des Kohlenstoffatoms eine Winkeldeformation des Ringes A zur Folge hat, wodurch die rüktreibende Kraft und damit die Frequenz erhöht wird, während in axialer Stellung, bei der die Schwingung des Kohlenstoffatoms senkrecht zur Ringebene erfolgt, der Einfluß der Starrheit des Rings auf die Frequenz nicht so stark sein soll. COREY, SNEEN, DANAKER, YOUNG und RUTLEDGE¹³ und BARTON, PAGE und SHOPPEE¹⁴ fanden auch bei Kohlenstoff-Deuterium-, Kohlenstoff-Chlor- und Kohlenstoff-Brom-Valenzschwingungen für äquatoriale Stellungen größere Werte für die Wellenzahlen der Valenzschwingungs-Banden als für axiale. Für die C—O-Valenzschwingung von Methoxyl- und Acetatgruppen werden von PAGE¹⁵ sowie von ROSENKRANTZ und SKOGSTROM¹⁶ die gleichen charakteristischen Wellenzahlen für die entsprechenden Epimere angegeben. Die vorliegenden Messungen zeigen, daß derartige stereospezifische Wellenzahlen für äquatoriale und axiale Hydroxylgruppen an Ring C nicht auftreten. Die Hydroxylgruppen in 11α - und 12β -Hydroxyprogesteron haben äquatoriale, die in 11β -

und 12α -Hydroxyprogesteron axiale Stellung (vgl. Abb. 4). Wie Tab. 3 zeigt, absorbieren die axialen Hydroxylgruppen bei 10 bis 25 cm^{-1} höheren Wellenzahlen als die entsprechenden äquatorialen, in Widerspruch zu den Ergebnissen der angeführten Arbeiten.

axial	11β	1047 st.	1072 m.
	12α	1047 st.	1082 m.
äquatorial	11α	1022 st.	1065 st.
	12β	1036 st.	1073 st.

Tab. 3. Absorptionsbanden äquatorialer und axialer Hydroxylgruppen an C 11 und C 12 in cm^{-1} . In Lösung (CH_2Cl_2) gemessen.

Sollten weitere Untersuchungen ergeben, daß eine eindeutige Beziehung zwischen der Stellung der Hydroxylgruppe und der Lage der Absorptionsbanden der C—OH-Schwingung besteht, und zwar daß die Absorptionsbanden axialer sekundärer Hydroxylgruppen bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als die der äquatorialen, so lassen sich die in Tab. 2 bzw. Tab. 3 angeführten Wellenzahlen für Absorptionsbanden von Hydroxylgruppen an C 11 und C 12 nur verstehen, wenn für Ring B oder Ring C Wannenform angenommen wird. Bei der möglichen Wannenform des Ringes B würde bei *trans*-Verknüpfung der Ringe B und C das H-Atom an C 9 in *cis*-Stellung zu der Methylgruppe an C 10 stehen. Bei Wannenform des Ringes C (Spitzen der Wanne C 12 und C 8) liegt die Methylgruppe an C 13 auf der Rückseite des Moleküls, und für die Ringe C und D läge eine C/D-*cis*-Gruppierung vor. Substituenten an C 11 oder C 12 sind dann nicht mehr in dem Sinne axial oder äquatorial wie bei der Sesselform des Ringes C, jedoch wird bei der 11β - und 12α -Stellung der Hydroxylgruppe die C—OH-Schwingung mit einer Winkeldeformation des Ringes C verbunden sein, ähnlich der bei der Sesselform. Bei Hydroxylgruppen in 11α - und 12β -Stellung steht die Bindung C—OH senkrecht auf der in Frage kommenden Ringhälfte C 11—C 12—C 13. Die Lagen der Absorptionsbanden entsprechen in beiden Fällen den Gesetzmäßigkeiten der angeführten Beispiele (Tab. 4). Beide Annahmen stehen jedoch in Widerspruch zu den bisherigen Kenntnissen über die Verknüpfung der Ringe B, C und D*.

¹³ E. J. COREY, R. A. SNEEN, M. G. DANAKER, R. L. YOUNG u. R. L. RUTLEDGE, Chem. u. Ind. **1954**, 1294.

¹⁴ D. H. R. BARTON, J. E. PAGE u. C. W. SHOPPEE, J. chem. Soc. [London] **1956**, 331.

¹⁵ J. E. PAGE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2017.

¹⁶ H. ROSENKRANTZ u. P. SKOGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2237 [1955].

* Vgl. hierzu: C. W. SHOPPEE, Chemistry of the Steroids, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 8 bis 28.

III. Hydroxyprogesterone mit zwei und drei Hydroxylgruppen

Die Unterschiede in den Spektren der gelösten und festen Verbindungen sind bei Hydroxyprogesteronen mit mehr als einer Hydroxylgruppe bereits so

äquatorial	11 β	1047 st.	1072 m.
	12 α	1047 st.	1082 m.
	6 α		1072 st.
axial	11 α	1022 st.	1065 st.
	12 β	1036 st.	1073 st.
	6 β	1019 st.	

Tab. 4. Absorptionsbanden von Hydroxylgruppen an C 6, C 11 und C 12 bei Wannenform des Ringes B bzw. C. Die Wellenzahlen der Banden von 6 α - bzw. 6 β -Hydroxyprogesteron sind dem Atlas: Infrared Absorption Spectra of Steroids, von G. ROBERTS, B. S. GALLAGHER und R. N. JONES, entnommen (Aufnahmen von CH₂Cl₂- bzw. CHCl₃-Lösungen).

stark ausgeprägt, daß es meist nicht möglich ist, die Zugehörigkeit der beiden Spektren zur gleichen Verbindung nachzuweisen. Dies ist insofern von Interesse, als der Bereich zwischen 1000 cm⁻¹ und 1150 cm⁻¹ im sogenannten „Fingerprintgebiet“ des Spektrums liegt und für den Identitätsnachweis zweier Verbindungen von großer Bedeutung ist. Die in Tab. 5 angegebenen Lagen der Absorptionsbanden von Dihydroxyprogesteronen gestatten in manchen Fällen, die Identifizierung einzelner Banden der Dihydroxy-Verbindungen aus den Spektren der

Abb. 5. I 12 β -Hydroxyprogesteron, II 15 α -Hydroxyprogesteron, III 12 β -, 15 α -Dihydroxyprogesteron. Die Spektren wurden von den gelösten (CH₂Cl₂)-Verbindungen erhalten. Für jede der Aufnahmen ist das Produkt aus Konzentration c und Schichtdicke d : $c \cdot d = 0,002 \text{ Mol l}^{-1} \text{ cm}$. In III können I und II sicher nachgewiesen werden.

11 α -, 15 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1002 w, 1000 w,	1012 w,	1032 m, 1029 w,	1060 st, 1058 st,	1076 m,	1092 w,	1122 w, 1122 w,	
11 β -, 15 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1002 w,	1015 w, 1009 w,	1027 w, 1027 w,	1062 st, 1057 st,	1078 w,		1117 w, 1117 w,	1127 w
7 α -, 11 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1006 w,	1014 w, 1009 w,	1027 m, 1022 w,	1052 m, 1047 st,	1067 st, 1065 m,	1092 w,	1127 w,	
12 β -, 15 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1002 w, 1007 w,	1009 w, 1017 w,	1036 st, 1039 st,	1049 st,	1062 m, 1062 w,	1080 st, 1078 m,	1107 w, 1115 w,	1117 st, 1127 w
15 α -, 21-Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1006 m, 1007 w,	1017 w,	1046 w,		1072 st, 1071 st,		1100 w, 1101 w,	1117 m, 1115 w
9 α -, 15 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1007 w,		1026 w,	1052 m, 1057 st,	1065 st,		1097 w,	1115 w, 1107 w
17 α -, 21-Dihydroxyprogesteron	fest gel.	997 w, 1000 w,		1039 m, 1039 m,	1057 w, 1056 m,		1082 m, 1082 m,	1096 st, 1092 st,	1132 m, 1127 w
7 α -, 14 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.	1001 w,	1009 w,	1034 w, 1025 m,	1056 st, 1056 st,		1077 m, 1076 m,	1117 m, 1115 m,	1147 w, 1145 w
12 β -, 14 α -Dihydroxyprogesteron	fest gel.		1011 m, 1007 w,	1027 m,	1042 st, 1042 st,		1080 m, 1082 st,	1115 w, 1115 w,	1146 m, 1142 w

Tab. 5. Absorptionsbanden von Dihydroxyprogesteronen.

11 α -, 17 α -, 21-Trihydroxyprogesteron	fest gel.	1005 m, 998 w,	1019 w, 1022*w,	1037 st, 1042 st,	1045 st, 1052*st,	1068 w, 1072 w,	1101 st, 1093 st,	1117 w, 1117 w,	1137 w, 1127*w
11 β -, 17 α -, 21-Trihydroxyprogesteron	fest gel.	1007 m, 1006 w,	1029 m, 1032 m,	1047 st, 1054 st,	1058 m,	1078 w,	1097 m, 1091 m,	1112 st, 1112 m,	1134 m, 1129 m
11 β -, 12 β -, 15 α - Trihydroxyprogesteron	fest gel.	1007 w, 1009 w,	1024 st,	1037 st, 1037 st,	1066 st, 1059 st,	1085 m, 1082 m,	1104 m,	1122 w, 1112 m,	1137 w, 1137 w

Tab. 6. Absorptionsbanden von Trihydroxyprogesteronen.

entsprechenden Monohydroxyprogesterone (Abb. 5). In Dihydroxyprogesteronen mit einer tertiären Hydroxylgruppe kann die Bande der tertiären Hydroxylgruppe meist erkannt werden, wobei jedoch zu beachten ist, daß auch bei sekundären Hydroxylgruppen neben den starken Banden zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} mittlere und schwächere Banden in dem Bereich von 1100 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} auftreten können.

Von den in Tab. 6 angeführten C—OH-Valenzschwingungs-Banden von Trihydroxyprogesteronen können praktisch nur die der festen Verbindungen zur Charakterisierung des Moleküls herangezogen werden, da die Löslichkeit in dem für den betreffenden Spektralbereich geeigneten Lösungsmittel (CH_2Cl_2) bereits so gering ist, daß nicht in jedem Falle (11 α -, 17 α -, 21- und 11 β -, 12 β -, 15 α -Trihydroxyprogesteron) das Spektrum als sicherer Nachweis für die Identität zweier Verbindungen dienen kann. Die Spektren zeichnen sich gegenüber denen von Hydroxyprogesteronen mit einer oder zwei Hydroxylgruppen durch eine größere Zahl starker und

mittelstarker Banden aus. Aus dem Auftreten mehrerer starker Banden zwischen 1000 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} kann, wenn eine direkte Identifizierung nicht möglich ist, nicht mit Sicherheit auf drei Hydroxylgruppen geschlossen werden, doch wird das Auftreten von mehr als zwei starken Banden in dem betrachteten Bereich immer ein Hinweis darauf sein, daß drei und mehr Hydroxylgruppen vorliegen können.

Zur Konstitutions-Aufklärung von Hydroxyprogesteronen, deren IR-Spektren noch nicht beschrieben sind, genügen in den meisten Fällen neben Schmelzpunkt, spezifischer Drehung und Elementaranalyse die IR-Spektren der aus Oxydation (CrO_3 in Eisessig) und Acetylierung (Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 20° C) erhaltenen Derivate. Hinsichtlich der Aussagen, die sich aus diesen Spektren ergeben, muß auf Zusammenfassungen der Literatur^{17, 18} bzw. auf Teil III dieser Arbeit verwiesen werden.

Die untersuchten Hydroxyprogesterone wurden in den Forschungslaboratorien des VEB Jenapharm, Jena, hergestellt^{19–24}.

* Die angegebenen Banden sind unsicher.

¹⁷ A. R. H. COLE, Fortschritte d. Chem. org. Naturst. XIII.

¹⁸ Technique of Organic Chemistry, Volume IX, Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

¹⁹ B. KLÜGER, R. SIEBERT u. A. SCHUBERT, Naturwissenschaften **44**, 40 [1957].

²⁰ A. SCHUBERT, G. LANGBEIN, R. SIEBERT, Chem. Ber. **90**, 2576 [1957].

²¹ A. SCHUBERT, K. HELLER, R. SIEBERT, K. ZETSCHKE u. G. LANGBEIN, Naturwissenschaften **45**, 264 [1958].

²² A. SCHUBERT, D. ONKEN, R. SIEBERT u. K. HELLER, Chem. Ber. **91**, 2549 [1958].

²³ A. SCHUBERT, R. SIEBERT u. L. KOPPE, Z. angew. Chem., im Druck.

²⁴ 7 α , 11 α -Dihydroxyprogesteron, D. ONKEN, Dissertation, Jena, in Vorbereitung.