[薬 学 雑 誌]
YAKUGAKU ZASSHI
86 (7) 634 ~ 636 (1966)

UDC 547.92.03 : 543.422.6

佐々木喜男：C-6- および C-2-置換- Δ^4 -3-ketosteroids の UV スペクトルについて

Yoshio Sasaki : Discussions on the Ultraviolet Spectra in C-6- and
C-2-Substituted- Δ^4 -3-ketosteroids.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*1)

Examinations were made on the absorption maximum and absorbancy of the k-band exhibited by the chromophore group, α, β -unsaturated C=O in 2- and 6-substituted- Δ^4 -3-ketosteroids. These spectral characteristics were found to be due to changes in spatial configuration of the chromophore group accompanying changes in steric structure.

(Received September 27, 1965)

C-6- および C-2-置換- Δ^4 -3-ketosteroids の UV スペクトルについてはすでに文献に収載されているものが多く、これらのなかで 発色団 $\alpha\beta$ 不飽和 C=O の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する K-吸収帯の $\lambda_{\max}$ のもつ有機化学的意義については Ringold 等¹⁾ が考察を加えているが定性的な解釈を下すに止まっている。

また近年旋光分散や円二色性などの方面からも評価が加えられ分子の立体構造との関連がかなり明確にされているがその結論もまた統一的な見解であるとはいえないように思われる。著者等は前報²⁾ において C-6- および C-2-Cl 置換- Δ^4 -3-ketosteroids の C-4-H が NMR スペクトルにおいて示す long-range I-I coupling を評価するに際し、UV スペクトルの示す立体化学的意義についても論議を加え、C-6 β -, C-2 α -, C-2 β - 置換体について立体構造の変化を伴うことを示唆した。

今回は前報²⁾ に未記載のデータを追加整理し略満足すべき解釈を下すことができた。

Table I,*2 II*2 に $\lambda_{\max}$, $\Delta\lambda$, ϵ , $\Delta\epsilon$ の数値をあげた。標準値は $\lambda_{\max}=241\text{ m}\mu$, $\epsilon \times 10^{-4}=1.66$ ³⁾である。

TABLE I. K-Band of C-6-Substituted- Δ^4 -3-ketosteroids

Substituent	α -Series				β -Series			
	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\Delta\lambda$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\Delta\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\Delta\lambda$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\Delta\epsilon$
H ³⁾	241	0	1.66	0	241	0	1.66	0
F ⁴⁾	236	-5	1.55	-0.11	234	-7	1.26	-0.40
Cl ⁵⁻⁹⁾	238	-3	1.72	+0.06	241	0	1.48	-0.18
Br ^{6,7)}	241	0	1.51	-0.15	245	+4	1.35	-0.31
OH ^{6,7,10)}	240	-1	1.71	+0.05	236	-5	1.45	-0.21

*1 Toneyama, Toyonaka, Osaka-fu.

*2 $\lambda_{\max}$, ϵ は文献収載値の平均値である。測定溶媒は特記しないかぎり EtOH.

1) H. J. Ringold, A. Bowers : *Experientia*, **17**, 65 (1961).

2) 佐々木, 近藤, 宮島 : 本誌, **85**, 377 (1965).

3) L. F. Fieser, M. Fieser : "Steroids," p. 291 (1958) 丸善.

4) A. Bowers, H. J. Ringold : *Tetrahedron*, **3**, 14 (1958).

5) D. H. R. Barton, E. Miller : *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 370 (1950).

6) C. W. Bird, R. C. Cookson, S. H. Dandeganonker : *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3675.

7) 森田 : 日化, **78**, 1581 (1957); *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1958**, 379.

8) H. J. Ringold, *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3485 (1959).

9) A. D. Cross, *et al.* : *J. Med. Chem.*, **6**, 198 (1963).

10) J. Romo, *et al.* : *J. Org. Chem.*, **19**, 1509 (1954); M. Ehrenstein, *et al.* : *Ibid.*, **5**, 318 (1940).

OAc ^{6,7,11,12,*3}	237	-4	1.62	-0.04	237	-4	1.29	-0.37
CH ₃ ^{7,13,14)}	241	0	1.63	-0.03	241	0	1.55	-0.11
SAc ¹⁵⁾	235	-6	1.68	+0.02	237	-4	1.59	-0.07
C ₆ H ₅ ¹⁶⁾	243	+2	1.44	-0.22	242	+1	1.38	-0.28
NO ₂ ⁶⁾	232	-9	1.44	-0.22	233	-8	1.12	-0.54

TABLE II. K-Band of C-2-Substituted- Δ^4 -3-ketosteroids

Substituent	α -Series				β -Series			
	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\Delta\lambda$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\Delta\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\Delta\lambda$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\Delta\epsilon$
H ³⁾	241	0	1.66	0	241	0	1.66	0
OAc ^{17,18)}	240	-1	1.63	-0.03	242	+1	1.53	-0.13
OH ^{17,18)}	240	-1	1.54	-0.12	242	+1	1.53	-0.13
Cl ^{19),*4}	242	+1	1.32	-0.34				
Br ¹⁹⁾	244	+3	1.39	-0.27				
CH ₃ ²⁰⁾	240	-1	1.59	-0.07				
CN ²¹⁾	241	0	1.59	-0.07				

さて一般に有機化学的な見地から UV スペクトルの評価を行う場合は Table I, II のように特定の吸収帯の吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ と $\lambda_{\max}$ における分子吸光係数 ϵ の2点からなされることが多い。

周知のように $\lambda_{\max}$ は基底状態と励起状態とのエネルギー差 ΔE から得られる。前報²⁾ において示唆したように分子の立体構造の変化が発色団 $\alpha\beta$ 不飽和 C=O の空間配位に変化をおよぼすときは当然基底および励起状態の両系のエネルギーレベルに変化がおこるはずで、この結果非置換体を基準としたとき、 ΔE が大なれば $\lambda_{\max}$ は短波長側に、 ΔE が小なれば長波長側に、変化なければ $\lambda_{\max}$ は移動を示さないことになる。

さて Table I のデータを整理すればつぎの結果が得られる。

1. α - and β -series $\lambda_{\max}$ $\alpha \approx \beta$
 ϵ $\beta < \alpha$
2. α -series $\lambda_{\max}$ NO₂ 以外は差なし.
 ϵ F, Br, C₆H₅, NO₂ 以外差なし.
3. β -series $\lambda_{\max}$ F, NO₂ 以外差なし.
 ϵ F 以外は置換基の空間的な大きさに従い低下の傾向を示す.

Table II からは

1. α - and β -series $\lambda_{\max}$ $\alpha \approx \beta$
 ϵ $\beta < \alpha$

- 11) M. Ehrenstein : J. Org. Chem., **6**, 908 (1941).
- 12) R. Littell, *et al.* : J. Org. Chem., **27**, 2544 (1962).
- 13) R. B. Turner : J. Am. Chem. Soc., **74**, 5362 (1952).
- 14) H. J. Ringold, *et al.* : J. Org. Chem., **22**, 99 (1957).
- 15) K. Takeda, *et al.* : Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **11**, 500 (1963).
- 16) H. J. Ringold, *et al.* : J. Am. Chem. Soc., **81**, 3485, 3702, 3707, 3710, 4570 (1959).
- 17) R. N. Rao, *et al.* : J. Org. Chem., **28**, 271 (1963).
- 18) R. T. Clarke : J. Am. Chem. Soc., **84**, 467 (1962).
- 19) B. Ellis, *et al.* : J. Chem. Soc., **1956**, 1179.
- 20) H. J. Ringold, *et al.* : J. Org. Chem., **21**, 1333 (1956).
- 21) H. M. Kissman, *et al.* : J. Org. Chem., **27**, 3168 (1962).

*3 12), 17), 21) 測定溶媒 MeOH.

*4 19) 測定溶媒 propanol-1.

2. α -series	$\lambda_{\max}$	大差なし.	
	ϵ	CH ₃ , CN, OH, OAc Cl, Br	低下小. 低下大.

よってつぎの結論を下すことができよう.

結 論

1. C-6-置換- Δ^4 -3-ketosteroids では $\alpha\beta$ 不飽和 C=O の π - π^* 遷移に対し C-6 β 配位の置換がその空間的な大いさに対応する ϵ の低下をもたらす. このことは立体化学的には 6 β 配位の置換基と 19-CH₃ との相互作用のため A, B 両環にまたがる発色団 $\alpha\beta$ 不飽和 C=O の空間配位に変化が生じたとするのが妥当で, Dreiding モデルによれば A 環は half-boat 型, B 環は変型した chair 型をとることになる.

2. C-2-置換- Δ^4 -3-ketosteroids では 2 α 配位の置換基が π - π^* 遷移に対し抑制的に作用し, しかも C=O との dipole-dipole 相互作用の大なるものほど ϵ の低下をもたらす. すなわちこの場合も C=O と置換基との相互作用のため発色団の空間配位に変化が生じたと解釈すれば妥当と思われる. Dreiding モデルによると非置換体においては half-chair 型であったものが half-boat 型に移行するとすれば合理的である.

大阪大学薬学部