

Auf die gleiche Art und Weise verfährt man, wenn man Säureviolett 5 B verwendet.

$$N_{\text{CHO}}/g = \%_{00} \text{ Säureviolett} \times 0,0895 \times 10^{19}$$

Zusammenfassung.

1. Durch Kondensation von primären Aminen, Hydrazinen und Hydraziden mit den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung der Hydrocellulose lassen sich basische oder saure Gruppen in die Molekel einführen. Diese geben durch Ionenaustausch mit Farbstoffionen Salze, aus denen der Farbstoff leicht wieder abspaltbar ist und quantitativ bestimmt werden kann. Einer Aldehydgruppe entspricht ein Farbstoffion.

2. Diese Bestimmungsmethode der endständigen Carbonylgruppen wurde zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Die erhaltenen Werte stimmen im Bereich der Anwendbarkeit osmotischer, ultrazentrifugaler und viskosimetrischer Messungen mit diesen überein.

3. Es konnte gezeigt werden, dass bei der sauren Hydrolyse der Cellulose pro aufgespaltene Bindung eine Aldehydgruppe in Halbacetalbindung gebildet wird.

Chem. Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, 30. X. 45.

210. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(67. Mitteilung¹⁾)

Über den Einfluss der Substitution auf die Farbe der Azulene; 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und H. Schmid.

(31. X. 45.)

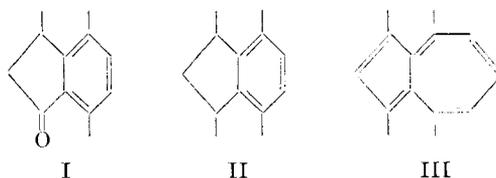
Im Rahmen der Untersuchungen über den Einfluss der Substitution auf die Farbe der Azulene²⁾ wurde erstmals versucht, ein vierfach alkyliertes Azulen herzustellen. Wir wählten als Beispiel das 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen (III), das aus 1,3,4,7-Tetramethylindan (II) nach der Diazoessigester-Methode erhalten werden kann, weil erfahrungsgemäss diese Azulen-Synthesen mit 4,7-disubstituierten Indanen relativ glatt und eindeutig verlaufen.

3,4,7-Trimethylindanon (I) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *von Auwers* und *Risse* aus p-Xylol und Crotonsäure-

¹⁾ 66. Mitt., *Helv.* **28**, 1636 (1945).

²⁾ *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

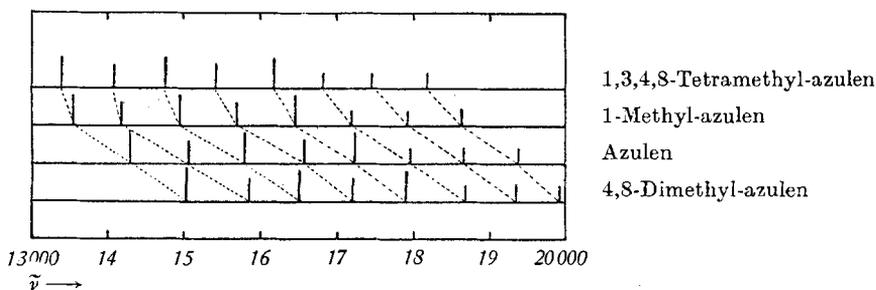
chlorid in guter Ausbeute erhalten. Die Umsetzung mit Methylmagnesium-bromid ergab das krystallisierte 1,3,4,7-Tetramethylinden, das mit *Raney*-Nickel zum 1,3,4,7-Tetramethyl-indan (II) hydriert wurde. Das von uns erhaltene Präparat, möglicherweise ein Gemisch der cis- und trans-Verbindung, zeigte auch bei -10° noch keine Neigung zur Krystallisation. Die Anlagerung von Diazessigester und die Dehydrierung erfolgten nach den bewährten Vorschriften¹⁾. Das 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen schmilzt, seinem symmetrischen Aufbau entsprechend, relativ hoch, bei $88-89^{\circ}$. Sein Trinitro-benzolat zeigt einen Schmelzpunkt von 194° . Das Azulen



weist in Lösung eine rein blaue Farbe auf.

Die Absorptionsbanden des 1,3,4,8-Tetramethyl-azulens (III) im sichtbaren Bereich sind in der Figur A mit denjenigen einer Anzahl von Vertretern der Spektralgruppe I²⁾ verglichen. Es zeigt sich dabei, dass das neue, tetrasubstituierte Azulen, sowohl was die Zahl der Banden, als auch die Reihenfolge der Intensitäten derselben betrifft, sich gut in diese Gruppe einreihen lässt.

Fig. A.
Absorptionsbanden einiger Azulene der Spektralgruppe I.



Die Höhe der einzelnen Banden entspricht den beobachteten Intensitäten.

Erwähnenswert ist auch, dass die Lage der ganzen Bandenserie annähernd den früher abgeleiteten Gesetzmässigkeiten entspricht. Vergleicht man nämlich die Banden des 1,3,4,8-Tetramethyl-azulens mit denjenigen des Azulens (vgl. Tabelle), so lässt sich eine Totalverschiebung nach längeren Wellen von durchschnittlich etwa

¹⁾ Pl. A. Plattner und J. Wyss, *Helv.* **24**, 487 (1941).

²⁾ Pl. A. Plattner, *Helv.* **24**, 290 E (1941).

$\Delta\lambda + 45$ bzw. $\Delta\tilde{\nu} - 1000$ feststellen. Dies ist aber die Summe der früher¹⁾ an einfacheren Azulen gefundenen Verschiebungen. Für den Übergang Azulen \rightarrow 4,8-Dimethyl-azulen wurde gefunden: $\Delta\lambda - 30$ bzw. $\Delta\tilde{\nu} + 700$, während der Umwandlung Azulen \rightarrow 1-Methyl-azulen die Werte $\Delta\lambda + 40$, $\Delta\tilde{\nu} - 800$ entsprachen. Da letztere Werte wegen der doppelten Substitution in 1- und der gleichwertigen 3-Stellung beim neuen Azulen offenbar doppelt gezählt werden müssen, so errechnet sich die Totalverschiebung für den Übergang Azulen \rightarrow 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen zu $\Delta\lambda = -30 + (2 \times 40) = +50$ und $\Delta\tilde{\nu} = +700 - (2 \times 800) = -900$, was mit den experimentell gefundenen befriedigend übereinstimmt.

Tabelle.

Azulen		1,3,4,8-Tetramethyl-azulen		Differenzen	
λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\tilde{\nu}$
697	14350 f	746	13400 f	+49	-950
662	15110 s	710	14090 m	+48	-1020
633	15780 f	678	14760 f	+45	-1020
603	16580 s	648	15430 m	+45	-1150
579	17270 f	618	16190 f	+39	-1080
554	18050 s	595	16810 s	+41	-1240
533	18760 s	573	17450 s	+40	-1310
513	19490 s	550	18190 s	+37	-1300

λ in $m\mu$

Bewertung der Intensitäten:

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}

f = stark, m = mittel, s = schwach.

Experimenteller Teil²⁾.

Herstellung von 3,4,7-Trimethyl-indanon-(1)³⁾.

80 g p-Xylol, 90 g Crotonsäurechlorid⁴⁾ und 160 g $AlCl_3$ wurden in 1200 cm^3 Schwefelkohlenstoff während 2 Stunden bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach erneuter Zugabe von 160 g $AlCl_3$ und 800 cm^3 Schwefelkohlenstoff wurde 3 Stunden erhitzt. Das mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzte und mit Wasserdampf abgetriebene Reaktionsprodukt wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 144—145° (10 mm) destillierten 100 g Trimethyl-indanon über, die durch Umkrystallisieren weiter gereinigt wurden. Smp. 32°.

1,3,4,7-Tetramethyl-inden.

Die Umsetzung des 3,4,7-Trimethyl-indanons-(1) mit Methyl-magnesium-bromid (1 Mol) in Äther führte nach Aufarbeitung zum entsprechenden Tetramethyl-carbinol. Letzteres spaltet bereits während der Destillation (120—150°; 12 mm) Wasser ab. Die Hauptmenge des aus 100 g Ausgangsmaterial erhaltenen Reaktionsproduktes wurde mit

¹⁾ Pl. A. Plattner, Helv. 24, 290 E (1941).

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Vgl. F. Mayer und Ph. Müller, B. 60, 2278 (1927) und K. von Auwers und E. Risse, A. 502, 282 (1933).

⁴⁾ Aus Crotonsäure und Thionylchlorid, Helv. 8, 863 (1925).

Kaliumhydrogensulfat behandelt und anschliessend im Wasserstrahlvakuum destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten: Frakt. 1) 134—137° (11 mm), 65 g, Krystallbrei; Frakt. 2) 138—148° (11 mm), 14 g, flüssig; Rückstand, 20 g.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnte aus der ersten Fraktion reines 1,3,4,7-Tetramethyl-inden vom Smp. 33,5° erhalten werden. Die Substanz wurde vor dem Verbrennen kurz geschmolzen.

3,721 mg Subst. gaben 12,358 mg CO₂ und 3,126 mg H₂O

C₁₃H₁₈ Ber. C 90,64 H 9,36%
Gef. „ 90,63 „ 9,40%

Die Mutterlaugen und die höher siedende Fraktion enthielten noch unverändertes Keton, das sich mit einem 50-proz. Überschuss an CH₃MgBr praktisch quantitativ zum Inden umsetzen liess.

1,3,4,7-Tetramethyl-indan.

50 g 1,3,4,7-Tetramethyl-inden, gelöst in 500 cm³ Feinsprit, wurden mit Raney-Nickel (aus 5 g Legierung) hydriert. Nach 4 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Da die Substanz mit Alkoholdämpfen ziemlich stark flüchtig ist, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Petroläther extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 49,5 g rohes Tetramethyl-indan, welches durch Destillation gereinigt wurde. Sdp. 112—113° (12 mm); Ausbeute 47,5 g. Der Kohlenwasserstoff erstarrt bei -10° noch nicht und ist möglicherweise ein Gemisch von cis- und trans-Verbindung.

$d_4^{20} = 0,942$; $n_D^{18} = 1,5260$; M_D Ber. für C₁₃H₁₈ $\bar{3}$ 56,43 Gef. 56,79

3,580 mg Subst. gaben 11,744 mg CO₂ und 3,331 mg H₂O

C₁₃H₁₈ Ber. C 89,59 H 10,41%
Gef. „ 89,52 „ 10,41%

1,3,4,8-Tetramethyl-azulen.

In einem mit Tropftrichter, Rührer und Steigrohr versehenen 100 cm³ Dreihalskolben wurden jeweils zu 10 Teilen Indan bei 130—135° Ölbadtemperatur im Verlaufe von 55—65 Minuten 1 Teil Diazoessigester zugetropft. Dann wurde die Temperatur innert 3—4 Stunden auf 160—165° erhöht. Während der ganzen Reaktionsdauer fand schwache Stickstoffentwicklung statt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das unveränderte Tetramethyl-indan im *Vigreux*-Kolben abdestilliert. Als Rückstand verblieb ein braunes, viskoses Öl, das unter CO₂-Abschluss in der Kälte aufbewahrt wurde. Das zurückgewonnene Tetramethyl-indan wurde erneut mit Diazoessigester umgesetzt. Nach zwölfmaliger Umsetzung wurden die vereinigten Rückstände im Hochvakuum destilliert. Der Hauptteil des Kondensationsproduktes destillierte bei 105—125° (0,1 mm) als gelbrotes, noch sehr unreines Öl, das direkt verseift wurde.

21,3 g ergaben nach der üblichen Aufarbeitung 11 g Säuren (Krystallbrei) und 4 g Neutralprodukte. Aus den sauren Anteilen konnte durch Auskochen mit Petroläther in geringer Menge eine nach 4-maligem Umkrystallisieren konstant bei 184,5° schmelzende Säure abgetrennt werden, deren Analyse auf die Formel C₁₅H₂₀O₂ stimmende Werte ergab; diese wurde nicht näher untersucht.

3,802 mg Subst. gaben 10,811 mg CO₂ und 2,917 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₂ Ber. C 77,54 H 8,68%
Gef. „ 77,60 „ 8,59%

Zur Dehydrierung wurde das rohe Säuregemisch direkt verwendet. 3,5 g davon gaben 440 mg über Phosphorsäure gereinigte blaue Fraktion. Das violett-schwarze Trinitro-benzolat schmolz nach Umkrystallisieren konstant bei 194°. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei Zimmertemperatur über CaCl₂ getrocknet.

3,818 mg Subst. gaben 8,456 mg CO₂ und 1,642 mg H₂O

C₂₀H₁₉O₆N₃ Ber. C 60,45 H 4,82%
Gef. „ 60,44 „ 4,81%

Es liegt das Trinitro-benzolat des 1,3,4,8-Tetramethyl-azulens vor.

Zur Herstellung des freien Azulens wurde das Trinitro-benzolat an Aluminiumoxyd chromatographisch zerlegt, wobei das Azulen mit Petroläther eluiert wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erstarrte die Substanz zu blauen, schuppigen Kristallen, die aus 80-proz. Methanol 2-mal umkrystallisiert und anschliessend bei 15 mm Druck sublimiert wurden. Smp. 88—89°. Vor dem Verbrennen musste das 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen kurz im Vakuum geschmolzen werden.

2,942 mg Subst. gaben 9,840 mg CO₂ und 2,308 mg H₂O

C₁₄H₁₈ Ber. C 91,25 H 8,75%
Gef. „ 91,28 „ 8,78%

Für die Absorptionsbanden vgl. den theoretischen Teil.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

241. Steroide und Sexualhormone.

(120. Mitteilung¹).

Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Geruch bei Steroiden

von *L. Ruzicka*, *V. Prelog* und *P. Meister*.

(31. X. 45.)

Die vorliegenden Untersuchungen sind durch die überraschende Tatsache angeregt worden, dass gewisse Steroide der Androstan-Reihe intensiv riechen²). So zeigt z. B. das Androstan-ol-(3 α) einen intensiven moschusähnlichen Geruch, während das Androstan-ol-(3 β) sehr schwach aber ähnlich riecht. Das entsprechende Keton, das Androstan-on-(3) zeigt dagegen einen durchdringenden „Harngeruch“.

In dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich die Gerüche der drei erwähnten Verbindungen ändern, wenn man im Androstan-Gerüst den Ring A verengert, oder den Ring D erweitert. Es wurden zu diesem Zwecke die entsprechenden A-Nor-androstan-Derivate³) IV, V und VI und die entsprechenden D-Homo-androstan-Derivate³) XIV, XV und XVI hergestellt und auf ihren Geruch geprüft. Von den Verbindungen mit verengertem Ring A des Perhydro-cyclopenteno-phenanthren-Gerüsts prüften wir noch das A-Nor-ätio-cholan-on-(3) (VIII). Es konnte dabei die interessante

¹) 119. Mitt., *Helv.* **28**, 1609 (1945).

²) *Helv.* **27**, 66 (1944); **28**, 618 (1945).

³) Über die Nomenklatur A-Nor- und D-Homo- vgl. *L. Ruzicka* und *H. F. Meldahl*, *Helv.* **23**, 364 (1940).