

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} = (10,46 \pm 0,28) \cdot 10^{-3}$$

$$B = \frac{\lambda^2}{4b^2} = (16,69 \pm 0,27) \cdot 10^{-3}$$

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} = (10,19 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$$

$$D = -\frac{\lambda^2 \cos \beta}{2ac \sin^2 \beta} = (4,20 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$$

berechnet ($\lambda = 1,539 \text{ \AA}$).

Die Indizierung aller auf Drehkristall-, Goniometer- und zur Kontrolle hergestellten Pulveraufnahmen auftretenden Interferenzen ist mit dieser quadratischen Form innerhalb der Fehlertgrenzen möglich. Aus der Statistik der beobachteten Reflexe ergab sich:

- (hk1) tritt in allen Ordnungen auf
- (h01) tritt nur mit $h = 2n$ auf
- (0k0) tritt nur mit $k = 2n$ auf
- (040), (041) und (042) sind außerordentlich schwach.

Die einzige monokline Raumgruppe, die diese Auslöschungen fordert, ist C_{2h}^5 —P 2₁/a. Da im Elementarbereich zwei Moleküle vorhanden sind, würde hieraus folgen, daß die Azulenmolekel ein Symmetriezentrum besitzt, da sie eine der Punktlagen (a), (b), (c) oder (d) besetzen müßte. Aus dem umfangreichen chemischen Erfahrungsmaterial (Substitutionsprodukte) geht jedoch wohl unzweideutig das Fehlen eines Symmetriezentrums hervor. Es sind dementsprechend die beobachteten Auslöschungen nicht im Sinne von Raumgruppenkriterien zu bewerten — die zonale Auslöschung erzeugt durch die Gleitspiegelung a und die seriale durch die Schraubung 2₁ —, sondern es darf den festgestellten Auslöschungen einzig die generelle Aussage entnommen werden, daß einem Streuzentrum in $x\ y\ z$ ein äquivalentes in $x'\ y + \frac{1}{2}z'$, $x + \frac{1}{2}y'\ z$ und $x' + \frac{1}{2}y' + \frac{1}{2}z'$ entsprechen muß. Dabei wäre $x' \neq -x$, $y' \neq -y$ und $z' \neq -z'$ zu setzen, so daß mindestens zwei der Symmetrieeoperationen 1, a, 2, dahinfallen. Eine Rotation der Moleküle im Gitter scheint aus Gründen der Raumbeanspruchung nicht möglich.

MISCH und VAN DER WYK¹ leiteten aus den auf ihren Aufnahmen beobachtbaren Interferenzen die Raumgruppen C_2^2 —P 2₁ oder C_{2h}^2 —P 2₁/m ab, die röntgenographisch ununterscheidbar sind. Es gibt in der Raumgruppe C_{2h}^2 eine zweizählige Punktlage, die die Symmetrieforderung C_s besitzt und gegen die die chemische Erfahrung nicht spricht. MISCH und VAN DER WYK zogen ihren Schluß auf die Raumgruppe C_{2h}^2 bzw. C_{2h}^2 aus dem Fehlen des Reflexes (010) bzw. (0k0) mit ungeradem k, während das Fehlen der Reflexe (h01) mit ungeradem h von ihnen nicht erwähnt wird. Eine Erklärung für diese Unterschiede der Auslöschungsstatistik und damit der Raumgruppe konnten wir nicht geben. Die Wiederholung der Goniometeraufnahmen mit verschiedenen Kristallen ergab stets dieselbe Auslöschungsstatistik, so daß an der Auslöschung der (h01)-Reflexe mit ungeradem h kein Zweifel möglich scheint.

Azulen wird an der Luft unter Einfluß von Röntgenstrahlung in eine weiße Substanz verwandelt; ein Teil der Goniometerdiagramme wurde daher an Kristallen aufgenommen, die in sehr feine Glasrohre unter Stickstoff eingeschmolzen waren.

¹ L. MISCH und A. J. A. VAN DER WYK, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève, 54, 106 (1937). Chem. Zentralbl. 1939, I, 388.

Über die Orientierung der Moleküle im kristallisierten Azulen werden wir später berichten.

H. GÜNTHARD und PL. A. PLATTNER

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, und E. BRANDENBERGER

Röntgenographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 16. Juli 1948.

Résumé

La structure du réseau spatial de l'azulène cristallisé a été déterminée à l'aide des rayons X. Les valeurs des constantes du réseau sont en général les mêmes que celles trouvées par MISCH et VAN DER WYK. Au contraire, la statistique des interférences observées montre des différences importantes et conduit au groupe spatial P 2₁/a, à la place de P 2₁ et P 2₁/m indiqué par les auteurs cités.

Über die Konstitution des Tribrom-koprostanons

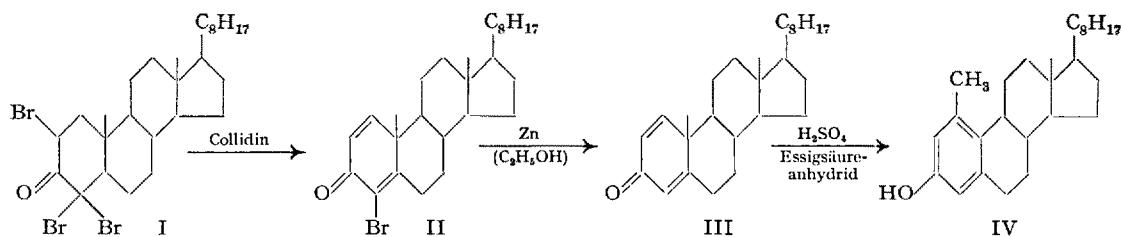
Nachdem aus Cholestan- und Ätio-allo-cholan-Verbindungen Stoffe mit aromatischem Ring A dargestellt werden konnten¹, schien es wünschenswert, eine gleiche Aromatisierung auch mit solchen Steroidabkömmlingen durchzuführen, bei denen die Ringe A und B cis-verknüpft sind. Diese Aufgabe erscheint deswegen reizvoll, weil die natürlich vorkommenden Steroide vorwiegend Vertreter der cis-Reihe sind. Schließlich erwarteten wir speziell in der Reihe der Gallensäuren partiell aromatische Substanzen mit einer Methylgruppe in 1-Stellung und hieraus gegebenenfalls kanzerogene Stoffe bis zum entsprechenden Dimethyl-cholanthen.

In Analogie zu den Aromatisierungen in der trans-Reihe sollten in der cis-Reihe 3-Keto-sterioide dargestellt werden, die an C₂ und C₄ halogensubstituiert waren. Nach Abspaltung von Halogenwasserstoff wollten wir schließlich $A^{1,4}$ -Dienone darstellen und diese in bekannter Weise mit konz. Schwefelsäure-essigsäureanhydrid unter Methylwanderung aromatisieren. Da in der cis-Reihe das erste Halogenatom nicht in 2-, sondern in 4-Stellung eintritt, war beabsichtigt, zunächst zwei Atome in der bevorzugten 4-Stellung einzuführen und anschließend die Bromsubstitution in 2-Stellung zu erzwingen. Einen solchen Körper beschreiben Ruzicka und Mitarbeiter² im «Tribrom-koprostanon» (I), das entstehen soll, wenn auf 4,4-Dibrom-koprostanon 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung über 48 Stunden unter starker Belichtung bei einer Temperatur von etwa 12° zur Einwirkung kommt. Wir erwarteten aus diesem 2,4,4-Tribrom-koprostanon nach der Halogenwasserstoffabspaltung mit Collidin ein $A^{1,4}$ -Brom-cholestadien-on-3 (II). Aus diesem sollte das Brom an der Doppelbindung mit Zink herausgenommen werden und das entstandene bekannte Cholestadienon (III) wie üblich aromatisiert werden (IV).

Wir stellten das Tribrom-keton aus Koprostanon dar und erhielten es mit einem Schmelzpunkt von 178° (nicht korr.), Ruzicka 180° (korrig.). Als dieses Produkt 45 Minuten mit Collidin bei 170–180° gekocht wurde, erhielten wir ein Kristallisat, das bei 159° scharf schmolz, in der Analyse aber noch $\sim 1\frac{1}{2}$ Atome Brom aufwies. Das UV-Spektrum war nicht wie erwartet das

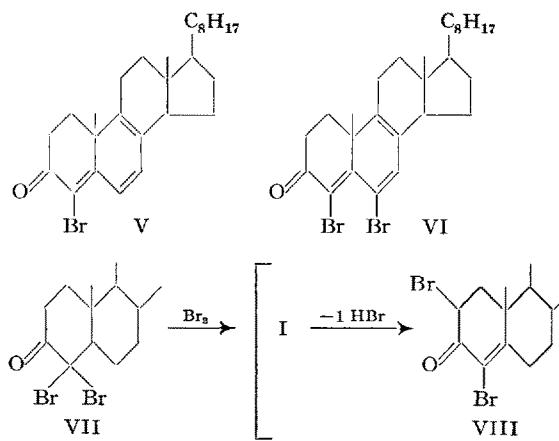
¹ H. H. INHOFFEN, Z. Angew. Ch. 53, 471 (1940); Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 604 (1941).

² L. Ruzicka, W. Bosshard, W. H. Fischer und H. Wirz, Helv. chim. acta 19, 1147 (1936).



eines $\Delta^{1,4,4}$ -Brom-cholestadienons, sondern zeigte zwei Maxima (vgl. die untenstehende kleine Tabelle) und eine starke Absorption unterhalb $230 \text{ m}\mu$.

Ein gleiches Spektrum hatten seinerzeit BUTENANDT und Mitarbeiter¹ für Körper mit der wahrscheinlichen Konstitution V oder VI gefunden:



Die Daten der drei Spektren seien hier nochmals zusammenge stellt:

4-Brom-Cholestatrien-4,6,8-on-3	λ_{max} 298 m μ	λ_{max} 267 m μ	$\lambda_{max} < 230 \text{ m}\mu$
	ϵ 10 200	ϵ 12 200	$\epsilon > 12 000$
4,6-Dibrom-cholestatrien-4,6,8-on-3	λ_{max} 297 m μ	λ_{max} 267 m μ	$\lambda_{max} < 230 \text{ m}\mu$
	ϵ 9 300	ϵ 12 200	$\epsilon > 12 000$
Produkt aus «Tribrom-koprostanon»	λ_{max} 302 m μ	λ_{max} 268 m μ	$\lambda_{max} < 230 \text{ m}\mu$
	ϵ 9 900	ϵ 11 700	$\epsilon > 12 000$

Für das Spektrum ist es nicht entscheidend, daß das Abspaltungsprodukt neben Monobromid noch Dibromid enthielt, da Monobrom- und Dibrom-trien das gleiche Spektrum aufweisen.

Wir untersuchten daraufhin das «Tribrom-koprostanon» und stellten fest, daß es selbst ungesättigt ist, wie das UV-Spektrum eindeutig beweist. Das Maximum liegt bei $270 \text{ m}\mu$, ϵ 11 300. Die Analyse ergab:

gef.: C 52,17	H 6,64	Br 38,70
ber.: Tribrom-koprostanon $C_{27}H_{41}OBr_3$	C 52,18	H 6,65
ber.: Tribrom-koprostanon-3 $C_{27}H_{39}OBr_3$	C 52,34	H 6,35

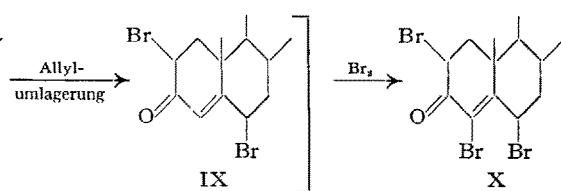
Das Produkt ist nicht identisch mit dem bei 182° schmelzenden 4,6,6-Tribrom-cholestonen-3¹; der Misch-

¹ A. BUTENANDT, G. SCHRAMM und H. KUDSUS, Liebigs Ann. Ch. 31, 176 (1937). – W. BARKOW, Dissertation (Danzig 1939).

schmelzpunkt ergab eine starke Depression (145–155°).

Da dieses ungesättigte Tribrom-koprostanon für unsere Zwecke nicht geeignet war, wurde seine Konstitution nicht restlos abgeklärt. Auf Grund unserer Beobachtungen möchten wir aber die Formel X diskutieren; es handelt sich sehr wahrscheinlich um das $\Delta^{4,5,6}$ -Tribrom-cholestonen.

Der Reaktionsverlauf wäre somit folgender. Aus dem 4,4-Dibrom-koprostanon VII entsteht zunächst das gesättigte 2,4-Tribromid I, das 1 HBr abspaltet zum 2,4-Dibromid unter Ausbildung der Cholestenonanordnung (VIII). Damit nimmt die weitere Bromierung den vom Cholestenon her bekannten Verlauf¹, indem durch Allylumlagerung zunächst das 2,6-Dibromid entsteht (IX), welches schließlich zum 2,4,6-Tribrom-cholestonen bromiert wird (X).



Wir halten in dieser Konstitutionsformel lediglich die 2-Stellung des einen Bromatoms für unsicher, da bei der langen Bromierungsdauer auch mit einer Substitution tertären Wasserstoffs außerhalb des Bereichs der Ketogruppe gerechnet werden kann.

Das Spektrum des Abspaltungsproduktes kann nur durch weitgehende Bromwanderung bzw. Doppelbindungsverlagerung bei der Collidinbehandlung erklärt werden.

H. H. INHOFFEN und G. STOECK

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig, den 7. Mai 1948.

Summary

In the literature has been described that the further bromination of 4,4-dibromo-koprostanon results in the formation of a 2,4,4-tribromo-koprostanon. In this paper it is shown that the tribromo-compound obtained from koprostanon is a 2,4,6-tribromo-cholestene.

¹ H. H. INHOFFEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 2141 (1936).

Kondensationsprodukte von Oxyketonen und Aminoketonen mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin

Es wurde gefunden, daß bei der Kondensation von p-Tolyl-d-isoglukosamin $H_3C(p\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}CH}_2\text{-CO}\text{-}[CH(OH)]_3\text{-CH}_2\text{OH}$ mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin (I) das 2-Amino-6-oxy-9(2',3',4'-trioxy[d-erythro]butyl)-