

steroids regardless of the steric configuration of the A/B ring juncture.

CARL DJERASSI and G. ROSENKRANZ

Research Laboratories, Syntex, S.A., Laguna Mayran 413, Mexico City, D.F., August 9, 1950.

Zusammenfassung

Die Bromwasserstoffabspaltung aus den bisher als 4,4-Dibrom-Verbindungen aufgefaßten *normalen* Dibrom-3-ketosteroiden führt zur Bildung von 1,4-Dien-3-onen (IV), welche bisher nur aus 2,4-Dibrom-3-ketoallosteroiden erhalten worden waren. Daneben entstehen kleine Mengen von Δ^1 -2-Brom-3-ketonormalsteroiden (V). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die überdies durch UV- und Infrarotspektren gestützt sind, machen es äußerst wahrscheinlich, daß die Dibromierung der *normalen* 3-Ketosteroide in 2,4-Stellung erfolgt. Die in dieser Arbeit beschriebene Herstellung von 1,4-Dien-3-onen (IV) der Steroid-Reihe erweist sich somit als eine zweite Methode¹ zur partiellen Synthese östrogenen Hormone, ausgehend von Steroiden der *normalen* Serie.

¹ G. ROSENKRANZ, C. DJERASSI, ST. KAUFMANN, J. PATAKI, and J. ROMO, *Nature* 165, 814 (1950). – C. DJERASSI, G. ROSENKRANZ, J. ROMO, ST. KAUFMANN und J. PATAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4534 (1950).

The Action of *t*-Butyl Hypochlorite on 1-Methyl-4-isopropyl-3-cyclohexene [*p*-Menthene-(3)]

For the reaction of α -pinene with *t*-butyl hypochlorite, RITTER and GINSBURG¹ have proposed a mechanism which involves addition of the reagent to the double bond and subsequent elimination of *t*-butanol. This mechanism suggested a number of interesting synthetic possibilities in the terpene series.

Table I

Compound	b.p.	n_D^{25}	d_{25}	$(\alpha)_D^{25}$
Menthenylchloride A	90–94°/12 mm	1.4982 ¹	1.033 ²	–0.74°
Menthenylchloride B	102–105°/12 mm	1.4934 ¹	0.955 ²	–0.69°
Menthenol A . . .	105°/36 mm	1.4719	0.913	–4.52°
Menthenol B . . .	95°/36 mm	1.4650	0.930	–1.06°
Menthenone A . . .	95–100°/23 mm	1.4864	0.935	
Menthenone B . . .	105–110°/23 mm	1.4798	0.941	

¹ n_D^{20} ; ² d_{20}

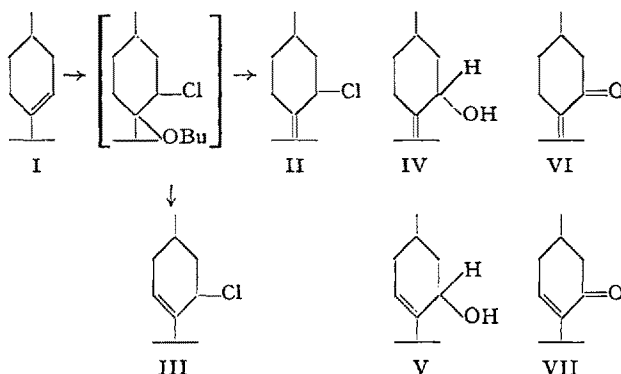
Table II

Dinitrophenylhydrazone	λ_{max} calculated	λ_{max} found	ϵ_{max} found
Menthenone A (VI) . .	3860	3860	18,800
Menthenone B (VII) . .	3810	3820	30,800

¹ J. J. RITTER and D. GINSBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 2381 (1950).

From *p*-menthene-(3) (I), two isomeric chloromenthenes were obtained, which were separated by fractional distillation. Both of them were *secondary* chloro-compounds, as both corresponding alcohols (obtained by alkaline hydrolysis, and purified through the benzoates) could be oxidised to *ketones* by OPPENAUER's method. The physical constants of the substances isolated are summarized in Table I.

Both ketones were α, β -unsaturated, as the colour and the absorption spectrum of their 2,4-dinitrophenylhydrazones indicated. Using the data reported by BRAUDE and JONES¹, even more definite conclusions can be drawn, as to the *structure* of these unsaturated ketones, from the exact location of the ultraviolet absorption maxima and their extinction coefficients: both are dependent on the degree of substitution of the absorbing system $C=C=N$. From the data in Table II, it can be concluded that one of the dinitrophenylhydrazones belongs to the type $R_2C=CR \cdot CR=N$, the other to the type $R \cdot CH=CR \cdot CR=N$. The former could, therefore, be *pulegone* (VI), the latter *1-methyl-4-isopropyl-4-cyclohexen-3-one* (VII); their formation would be easily understood from the following reaction scheme:



As, however, no data are available regarding the spectral properties of the dinitrophenylhydrazones of these ketones, especially of the—somewhat unusual—type (VI), further evidence is being sought by conventional, chemical methods.

DAVID GINSBURG

Daniel Sieff Research Institute, Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel, August 27, 1950.

Résumé

Les formules (II) et (III) sont proposées pour deux chlorures secondaires obtenus par l'action de l'hypochlorite de butyle tertiaire sur le *p*-menthène-(3) (I). La transformation de ces chlorures en deux cétones α, β -non-saturées, par hydrolyse et déhydrogénation, confirme ces formules.

¹ E. A. BRAUDE and E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 498 (1945).

Etude de la molécule d'acide thymonucléique par des mesures de biréfringence d'écoulement dans des solvants de viscosité variable¹

On admet généralement qu'une molécule en chaîne peut affecter suivant sa structure chimique et suivant la nature du solvant, des formes très variables, depuis le bâtonnet quasi-rigide jusqu'au peloton souple et recro-

¹ Une publication détaillée paraîtra dans un autre recueil.

quevillé. Des expériences de biréfringence d'écoulement permettant de mettre en évidence ces différences de structure ont été décrites récemment par l'un de nous¹. Soit $(tg \alpha)_0$ la valeur extrapolée à concentration nulle de $tg \alpha$, pente de la tangente au départ de la courbe $\varphi(G)$ donnant la position des lignes neutres de la solution en écoulement en fonction du gradient de vitesse G de l'écoulement. Il s'agit de mesurer $(tg \alpha)_0$ pour les solvants de viscosités différentes. Dans le travail cité, on comparait le comportement des molécules de virus de la mosaïque du tabac (bâtonnets rigides) et celui des molécules de polystyrène (chaînes pelotonnées). Les variations de viscosité du solvant étaient obtenues en faisant varier la température de l'expérience.

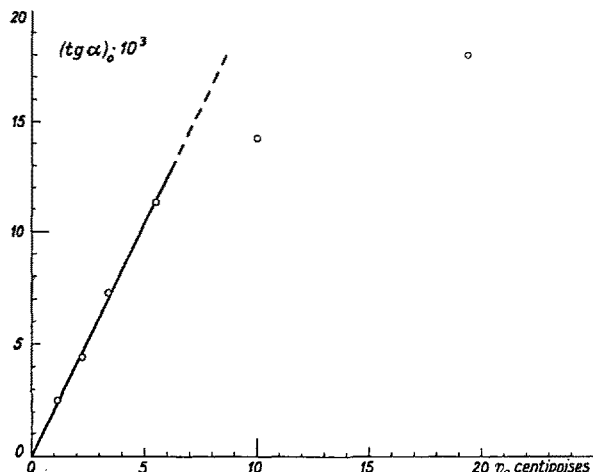


Fig. 1.

Nous avons repris ici ces expériences sur des molécules d'acide thymonucléique². Les variations de la viscosité η_0 ont été réalisées en employant comme solvant un mélange eau avec 10% de ClNa et de glycérine en proportion variable. Nous avons pu ainsi faire varier la viscosité du solvant dans un rapport de 1 à 20.

a) La figure 1 représente en fonction de la viscosité η_0 les valeurs de $(tg \alpha)_0$ pour six concentrations différentes en glycérine. On obtient ainsi une courbe qui, à l'approximation des expériences, passe par l'origine des coordonnées.

Ainsi le comportement de $(tg \alpha)_0$ en fonction de η_0 pour les faibles valeurs de η_0 rappelle-t-il celui que l'on connaît pour la molécule de virus de la mosaïque du tabac³. On se souvient que les points expérimentaux se placent dans le cas du virus de la mosaïque du tabac sur une droite passant par l'origine des coordonnées en accord avec la théorie de l'orientation⁴, tandis que dans le cas du polystyrène la courbe, conformément à la théorie de la déformation, possède une ordonnée à l'origine positive.

La courbe obtenue ici présente pour les valeurs élevées de la viscosité η_0 une forte concavité dirigée vers le bas.

b) La figure 2 représente en fonction de η_0 les valeurs de $[(n_y - n_x)/Gc]_0$, c'est-à-dire les valeurs extrapolées à gradient de vitesse nul et à concentration nulle du rap-

port $(n_y - n_x)/Gc$. Pour les faibles valeurs de η_0 la quantité $[(n_y - n_x)/Gc]_0$ est proportionnelle à η_0 , tandis que pour les valeurs élevées de η_0 la courbe montre une faible concavité dirigée vers le bas.

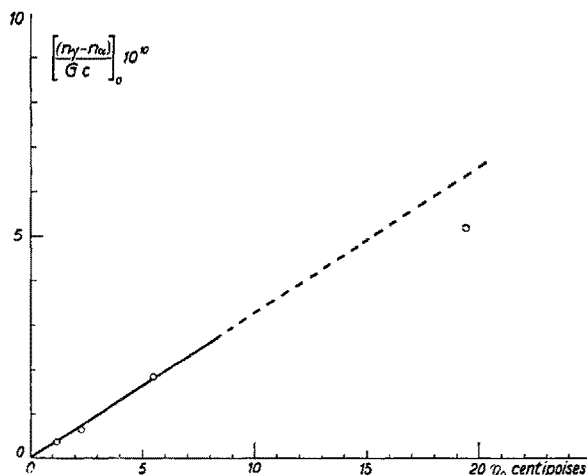


Fig. 2.

C'est pour les faibles valeurs de η_0 que les mesures ainsi que leur interprétation présentent le plus de sécurité. Le résultat b) compatible avec la théorie de l'orientation des particules rigides, l'est aussi avec les différentes théories de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules en chaînes et ne permet pas de conclure. Il confirme toutefois l'existence d'une anomalie pour les valeurs élevées de η_0 .

Le résultat a) montre que la molécule d'acide thymonucléique se comporte ici comme un bâtonnet rigide.

Ce résultat confirme et précise certaines conclusions de SIGNER, CASPERSSON et HAMMARSTEN¹.

Nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à M. le Prof. CH. SADRON, Directeur du C.E.P.M. L'un de nous (H. Sch.) a bénéficié d'une bourse de la « Schweizerische Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie » qu'il tient à remercier également très vivement.

H. SCHWANDER et R. CERF

Institut de Chimie de l'Université de Berne et Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg, le 10 novembre 1950.

Zusammenfassung

Aus Messungen des Orientierungswinkels bei der Strömungsdoppelbrechung in Lösungen verschiedener Viskosität lassen sich Schlüsse auf die Starrheit der gelösten Makromoleküle ziehen.

Bestimmungen an einem Präparat von Natrium-Thymonukleinat (gelöst im System H₂O-NaCl-Glycerin) ergaben ein Verhalten, wie es an Lösungen langgestreckter, starrer Teilchen beobachtet wurde.

¹ Siehe Note 4, links unten.

Zur Molekulargewichtsverteilung von Blutersatzpräparaten aus Polyvinylpyrrolidon

Das von FIKENTSCHER und HERRLE¹ entwickelte Polyvinylpyrrolidon (Kollidon) hat in den Kriegs- und

¹ R. CERF, C. r. Acad. Sci. 230, 81 (1950); J. Chim. Phys. 47, 663 (1950).

² Pour la préparation de l'échantillon cf. R. SIGNER et H. SCHWANDER, Helv. chim. acta 32, 853 (1949).

³ Cf. A. PETERLIN et H. A. STUART, Z. Physik 112, 1 (1939).

⁴ R. SIGNER, T. CASPERSSON et E. HAMMARSTEN, Nature 141, 122 (1938).

¹ Bros Final Report No. 354. – H. FIKENTSCHER und K. HERRLE, Modern Plastics 23, 157, 212 (1945). – G. HECHT und H. WEESE, Münch. Med. Wschr. 90, 11 (1943). – E. KLEES, Münch. Med. Wschr. 90, 29 (1943).