

1258, 1238, 1183, 1155, 1130 cm^{-1} . NMR.-Spektrum (8% in CDCl_3): $\delta = 0,82/s$ (3) CH_3 -18; 1,18/s (3) CH_3 -19; 2,06/s (6) 5- und 17- OCOCH_3 ; 2,49/breites s (2) CH_2 -1; ca. 4,6/b (1) CH-17.

2-Oxo-17 β -acetoxy- Δ^5 -3-oxa-4-nor-androsten (O-Acetyl-enol- γ -lacton **40**). 33 mg 2-Oxo-5 β ,17 β -diacetoxy-3-oxa-4-nor-androstan wurden dreimal hintereinander bei 220° im Hochvakuum pyrolysiert. Das Sublimat stellte nach Dünnschichtchromatogramm [Fließmittel: Hexan-Aceton-(3:1)] ein binäres Gemisch dar, das durch Chromatographie an der 30fachen Menge neutralem Al_2O_3 (Akt. III) mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch in 8 mg reines O-Acetyl-enol- γ -lacton **40** und mit Benzol-Äther-(19:1)-Gemisch in 5 mg unverändertes Ausgangsmaterial getrennt werden konnte. Smp. der Verbindung **40**: 124–125°. IR.-Spektrum (CHCl_3): $\nu_{\text{max}} = 1803, 1726, 1710, 1258 \text{ cm}^{-1}$. Literatur-Werte²⁷⁾: Smp. 108° und 123–125°, $[\alpha]_{\text{D}} = -76^\circ$.

Das IR.-Spektrum von **40** ist nicht deckungsgleich mit demjenigen des O-Acetyl-enol- γ -lacton **39**, und die Mischprobe der beiden Präparate ergab eine Depression von ca. 30°.

Die C-Methyl-Bestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Leitung Dr. H. GYSEL) und die übrigen Analysen im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Fr. Dr. D. MEUCHE und die Herren A. WALTER und CHR. CHYLEWSKI besorgten die Aufnahme der NMR.-Spektren, Fr. V. KLOPFSTEIN und Herr R. DOHNER die Aufnahme der IR.-Spektren. Die pK_{MCS}^* -Bestimmungen und Diskussion der Resultate verdanken wir Herrn PD Dr. W. SIMON, Fr. A. TEILHEIMER und die Herren W. GRAF und H. MARKWALDER sorgten für die Wiederholung zahlreicher Experimente.

SUMMARY

UV-irradiation of O-acetyl-1-dehydro-testosterone in dioxane solution yields a mixture of photo-isomers from which four phenolic and five ketonic components have been isolated. Two of the phenols have been identified as the known 17-O-acetyl-1-methyl-estradiol and 1-hydroxy-17 β -acetoxy-4-methyl- $\Delta^{1,3;5,10}$ -estratriene. The constitutions of the two remaining phenols and of four of the ketones have been elucidated.

Preliminary work on the photochemical relationships among these eight photo-isomers and their precursors is presented and discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

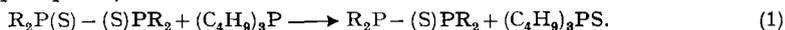
272. Organische Phosphorverbindungen VI.

Neue Darstellungsmethoden für Tetraalkyl-diphosphin-monosulfide¹⁾

von Ludwig Maier

(26. IX. 62)

Wir berichteten kürzlich über die Darstellung von Tetraalkyl-diphosphin-monosulfiden durch Reduktion von Tetraalkyl-diphosphin-disulfiden mit einem Äquivalent Tributylphosphin²⁾:



Inzwischen wurden zwei weitere Darstellungsmethoden für diese Verbindungsklasse gefunden, die hier mitgeteilt werden sollen.

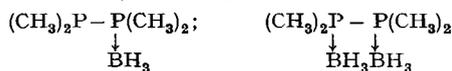
¹⁾ V. Mitteilung: L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry, im Druck.

²⁾ L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry 24, 275 (1962).

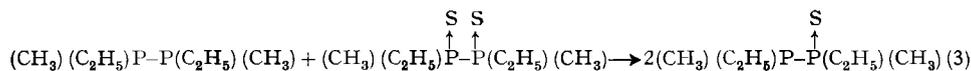
A. Aus Tetraalkyl-diphosphinen und einem Äquivalent Schwefel. 1,2-Dimethyl-1,2-diäthyl-diphosphin reagiert mit einem Äquivalent Schwefel sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung. Da das Reaktionsgemisch hierbei flüssig bleibt, nehmen wir an, dass jeweils nur ein Phosphoratom im Diphosphin ein Schwefelatom addiert und dass sich sofort das Tetraalkyl-diphosphin-monosulfid bildet (Gl. 2):



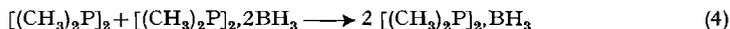
Würde die Reaktion über die Stufe des Diphosphindisulfides verlaufen und dieses dann in einer Folgereaktion mit Diphosphin zum Endprodukt reagieren (Gl. 3), so sollte das Diphosphindisulfid zunächst als Festsubstanz ausfallen, da dieses im Diphosphin sehr wenig löslich ist. Die Komproportionierungsreaktion tritt nämlich erst bei höherer Temperatur ein (siehe B). Dass die Umsetzung der Diphosphine mit zwei Äquivalenten Schwefel ausschliesslich zu den Diphosphindisulfiden führt, ist bekannt³). Ein ähnliches Verhalten der Diphosphine wie gegenüber Schwefel wurde auch gegen Diboran beobachtet. Hier konnte ebenfalls das Mono- und das Diboran-Addukt vom Tetramethyl-diphosphin isoliert werden⁴):



B. Aus Tetraalkyl-diphosphinen und Tetraalkyl-diphosphin-disulfiden. Erhitzt man 1,2-Dimethyl-1,2-diäthyl-diphosphin und 1,2-Dimethyl-1,2-diäthyl-diphosphin-disulfid im Verhältnis 1:1 15 Stunden auf 190°, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute 1,2-Dimethyl-1,2-diäthyl-diphosphin-monosulfid (Gl. 3).



Beim Erwärmen auf 80° konnte hier noch keine Reaktion beobachtet werden. Die analoge Reaktion des Tetramethyl-diphosphins mit dem Diboran-Addukt führt dagegen bei dieser Temperatur schon quantitativ zum Monoboran-Addukt (Gl. 4)⁴):



Die Eigenschaften der Tetraalkyl-diphosphin-monosulfide wurden von uns bereits mitgeteilt²). Es ist interessant, darauf hinzuweisen, dass auch beim Tetraphenyl-cyclotetraphosphin neben dem Tetraphenyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfid⁵) Produkte zu existieren scheinen, die weniger als vier Schwefelatome pro Molekel enthalten⁶). Das Tetraphenyl-cyclotetraphosphin-monosulfid wurde kürzlich von uns isoliert.

Experimentelles⁷). – Alle Reaktionen wurden in einem gut ziehenden Abzug und unter einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1) Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,2-diäthyl-diphosphin-monosulfid (I) nach A. Zu 2,61 g $[(CH_3)(C_2H_5)P]_2$ ²) gibt man in kleinen Anteilen 0,557 g Schwefel. Die Reaktion ist stark exotherm. Zu Beginn wird der zugefügte Schwefel vollständig aufgelöst, gegen Ende zu bleibt etwas Schwefel

³) K. ISSLEIB & W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 (1959).

⁴) A. B. BURG, J. inorg. nucl. Chemistry 11, 258 (1959); J. Amer. chem. Soc. 83, 2226 (1961).

⁵) W. KUCHEN & H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2296 (1958).

⁶) L. MAIER, «The Preparation and Properties of Primary, Secondary, and Tertiary Phosphines», in Progress in Inorganic Chemistry, editor F. A. COTTON, Interscience Publishers Inc., New York, Vol. V, in press.

⁷) Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg (AG), durchgeführt.

ungelöst. Nun wird noch 4 Std. auf 190° erhitzt. Man erhält eine klare Lösung. Die Destillation ergibt I in fast quantitativer Ausbeute. Sdp. 92°/0,5 Torr (2,8 g entspr. 88%).

$C_6H_{16}P_2S$ (181,2) Ber. C 39,76 H 8,90 S 18,11% Gef. C 39,31 H 8,80 S 17,68%

Das ^{31}P -NMR.-Spektrum stimmt mit dem einer authentischen Probe²⁾ überein.

2) *Darstellung von I nach B.* Eine Mischung von 2,696 g $[(CH_3)(C_2H_5)P]_2$ und 3,848 g $[(CH_3)(C_2H_5)PS]_2$ (niedrig schmelzende Form)³⁾ wird 15 Std. unter Rühren auf 190° erhitzt. (Nach 3stdg. Erhitzen war die Reaktion noch nicht beendet.) Man erhält eine klare, sauerstoffempfindliche Flüssigkeit, die bei der Destillation 5,7 g (80%) reines I ergibt. Sdp. 85–86°/0,025 Torr.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden zwei neue Darstellungsmethoden für die Tetraalkyl-diphosphinmonosulfide beschrieben.

MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45

³⁾ L. MAIER, Chem. Ber. 94, 3043 (1961).

273. Über C-substituierte Piperazinderivate

Untersuchungen über synthetische Arzneimittel, 10. Mitteilung¹⁾

von E. Jucker und E. Rissi

(27. IX. 62)

Seit Jahren sind die verschiedenartigsten Piperazinderivate Gegenstand zahlreicher chemischer und pharmakologischer Untersuchungen. Die Mehrheit aller Veröffentlichungen über die Chemie des Piperazingerüsts beschäftigt sich mit Verbindungen, welche ausschliesslich an den Stickstoffatomen substituiert sind. Verschiedene derartige Derivate zeigen ausgeprägte pharmakologische Wirkungen und haben hauptsächlich als Anthelmintica, Antihistaminica und Psychopharmaka Eingang in die Klinik gefunden.

Piperazinderivate, welche an den Kohlenstoffatomen des Ringes Substituenten aufweisen, sind zwar bekannt, wurden aber bis heute verhältnismässig wenig bearbeitet. Mehrere Autoren berichten über die Darstellung von C-Alkyl- und C-Arylpiperazinen²⁾.

Einzelne Arbeiten über die Substitution von C-Atomen des Piperazinringes mit funktionellen Gruppen sind ebenfalls erschienen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Piperazin-C-carbonsäuren und deren Ester^{3) 4) 5)} und um Piperazin-C-carbinole^{6) 7)}. In diesen Verbindungen, welche zum Teil aus den entsprechend substituierten Pyrazinderivaten durch katalytische Reduktion erhalten werden, sind bis auf wenige

¹⁾ 9. Mitt.: Helv. 45, 2316 (1962).

²⁾ J. D. BEHUN & R. LEVINE, J. org. Chemistry 26, 3379 (1961); L. T. PLANTE, W. G. LLOYD, C. E. SCHILLING & L. B. CLAPP, *ibid.* 21, 82 (1956); T. JSHIGURO, M. MATSUMURA & M. AWAMURA, J. pharmac. Soc. Japan 78, 571 (1958); L. J. KITCHEN & C. B. POLLARD, J. Amer. chem. Soc. 69, 854 (1947); DOW CHEMICAL CO., DAS 1102748; N. V. NEDERLANSCHE COMBINATIE VOOR CHEMISCHE INDUSTRIE, U.S. Patent 2997473.

³⁾ F. L. BACH JR., S. KUSHNER & J. H. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. 77, 6049 (1955).

⁴⁾ E. FELDER, S. MAFFEI, S. PIETRA & S. PITRÈ, Helv. 43, 888 (1960).

⁵⁾ W. RIED & W. HÖHNE, Chem. Ber. 87, 1811 (1954).