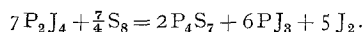
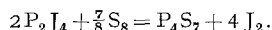


Über die Phosphor-thiojodide $P_2S_2J_4$ und P_2SJ_4

Diphosphor-tetrajodid reagiert mit Schwefel im Molverhältnis $1 P_2J_4 : \frac{7}{8} S_8$ in siedendem Benzol oder Schwefelkohlenstoff unter der Einwirkung von diffusum Tageslicht zu Tetraphosphor-heptasulfid, Phosphor(III)-jodid und Jod¹⁾ entsprechend:



Mit überschüssigem Schwefel setzt sich auch das Phosphor(III)-jodid zu Tetraphosphor-heptasulfid um²⁾, und es tritt eine vollständige Substitution des Jods am Phosphor durch Schwefel ein:

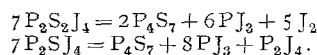


Bei vollständigem Lichtausschluß findet dagegen zwischen Diphosphor-tetrajodid und Schwefel (Verhältnis P:S = 1:1) in Schwefelkohlenstoff (mehrständiges Erhitzen am Rückfluß oder mehrtägiges Stehen bei Raumtemperatur) eine weitgehende Umsetzung unter Bildung des Phosphor-thiojodids $P_2S_2J_4$ statt. Beim Einengen der Lösung scheidet sich die Verbindung in orangeroten, stumpfen Kristallen ab, die in allen Befunden (Analyse, Molekulargewicht, IR-Spektrum) mit den für $P_2S_2J_4$ erwarteten Daten übereinstimmen.

Noch einfacher lassen sich die beiden Phosphor-thiojodide $P_2S_2J_4$ und P_2SJ_4 unmittelbar aus den Elementen in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff durch mehrtägiges Stehen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß erhalten. Die Isolierung erfolgt durch Absaugen des Lösungsmittels bis auf ein geringes Restvolumen, Dekantieren der Mutterlauge und Befreiung von anhaftendem Schwefelkohlenstoff im Vakuum. Dieser Darstellungsweg bietet einen außerordentlich bequemen präparativen Zugang zu diesen neu aufgefundenen Diphosphan-Derivaten.

Die beiden Phosphor-thiojodide kristallisieren aus Schwefelkohlenstoff in Blättchen von merklich geringerem Reflexionsvermögen als Diphosphor-tetrajodid. $P_2S_2J_4$ ist orange-rot und etwas dunkler als P_2J_4 ; P_2SJ_4 ist ziegelrot und merklich heller. Beide Verbindungen riechen an feuchter Luft deutlich nach Schwefelwasserstoff. Sie sind gut löslich in Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Mit Wasser und absol. Äthanol erfolgt schnelle Hydrolyse bzw. Alkoholyse; die Untersuchung der dabei gebildeten Reaktionsprodukte ist im Gange.

Beide Phosphor-thiojodide sind bei Raumtemperatur nicht unersetzt haltbar. Im Laufe einiger Stunden oder Tage findet weitgehende Umwandlung unter Oxydo-Reduktion statt, wobei Tetraphosphor-heptasulfid, Phosphor-jodide und (im Fall des $P_2S_2J_4$) freies Jod gebildet werden. Die Zersetzungsreaktionen verlaufen sehr wahrscheinlich nach:



In beiden Fällen wird der Zerfall durch Erwärmen begünstigt, ebenso durch Einwirkung von diffusum Tageslicht. Die Schmelzpunkte³⁾ liegen bei. $P_2S_2J_4$ 90 bis 93° C (Zers.), P_2SJ_4 105 bis 110° C (Zers.).

Die IR- und Raman-Spektren zeigen in Bestätigung der angenommenen Konstitution Frequenzen im P=S-Valenzschwingungsgebiet, während elementarer Schwefel sowohl molekülspektroskopisch als auch röntgenographisch nicht nachweisbar ist. Das Verhalten der Verbindungen in Lösung wird noch näher untersucht.

Von den durchgeführten Reaktionen der Phosphor-thiojodide ist vor allem die Umsetzung mit Sauerstoff bemerkenswert, bei der in beiden Fällen unter Substitution des Schwefels das kürzlich bei der Oxydation des Diphosphor-tetrajodids⁴⁾ aufgefundene polymere Phosphor-oxid-jodid $(P_2J_2O_6)_n$ neben Phosphor(III)-jodid und Jod gebildet wird. Der freigesetzte Schwefel reagiert in einer Folgereaktion mit Phosphor(III)-jodid zu dem gleichfalls bisher unbekannten Phosphor-sulfid-jodid PSJ_3 , das wir auch durch analoge Umsetzung aus den Elementen darstellen konnten²⁾.

Die ausführliche Mitteilung der Ergebnisse erfolgt in den „Chemischen Berichten“.

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Köln

M. BAUDLER, G. FRICKE, K. FICHTNER und G. WETTER

Eingegangen am 30. März 1963

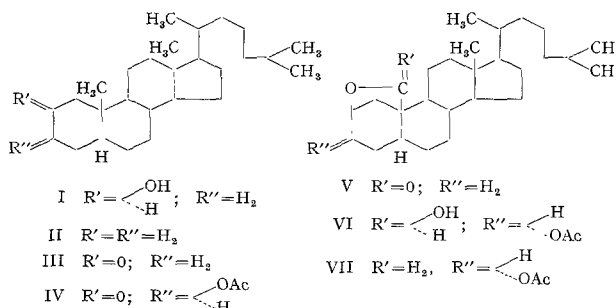
¹⁾ BAUDLER, M.: Angew. Chem. 73, 761 (1961); 74, 493 (1962). —

²⁾ BAUDLER, M., G. FRICKE u. K. FICHTNER: Z. Naturforsch. (im Druck). — ³⁾ Bestimmung im vorgeheizten Apparat; CS_2 -Gehalt der Verbindungen etwa 0,2%. — ⁴⁾ BAUDLER, M., u. G. FRICKE: Z. anorg. u. allgem. Chem. 319, 211 (1963).

The Action of Lead Tetraacetate on 2 β -Hydroxy Steroids

Reactions involving intramolecular attack by radical or cationic oxygen on suitably oriented methyl groups leading to the formation of cyclic ethers have been well documented¹⁾. In all these instances the hydroxyl and the methyl groups are 1,3-diaxially oriented and lead tetraacetate has been found to be one of the reagents to bring about such an attack. However, it has also been shown that the nature of the end product is largely dependent on the neighboring environment of the hydroxyl group and different reaction pathways are possible with lead tetraacetate²⁾. In 2 β -hydroxy steroids the 2 β -hydroxyl function and the C-19 methyl group are 1,3-diaxially oriented (5 α series) and the reaction with lead tetraacetate would be expected to produce the 2 β →19-oxido compounds³⁾. Since the environment of the hydroxyl function influences the course of the reaction it was of interest to determine whether 2 β →19-oxido formation would occur in 2 β -hydroxy steroids substituted at C-3 position. With a view to examine this possibility, experiments were initiated with 5 α -cholestane-2 β -ol and some of its derivatives.

5 α -cholestane-2 β -ol (I)⁴⁾ was reacted with lead tetraacetate in boiling benzene for 20 hours to give a mixture of three compounds. Chromatographic separation on alumina



gave 2 β ,19-oxido-5 α -cholestane (II, 60% yield) m.p. 91 to 93°, (α)_D²⁷ + 41° (CHCl₃), $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ hydroxyl absorption absent, 1012 cm⁻¹ (ether linkage). Calcd. for C₂₇H₄₆O: C, 83.87; H, 11.99. Found: C, 83.80; H, 11.98; 2-oxo-5 α -cholestane (III, 13% yield) m.p. 129 to 130° (infrared spectrum identical with authentic sample)⁵⁾ and 2-oxo-3 β -acetoxy-5 α -cholestane (IV, 14% yield), m.p. 146 to 147°, (α)_D²⁷ + 83° (CHCl₃); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1750 cm⁻¹ (acetate carbonyl), 1718 cm⁻¹ (ketone), 1245 cm⁻¹ (acetoxyl). Calcd. for C₂₉H₄₈O₃: C, 78.32; H, 10.87. Found: C, 78.12; H, 10.96. In the N.M.R. spectrum⁶⁾ of II the peak at 1 ppm from the C-19 methyl was absent. There appeared instead a pair of doublets centered at 3.72 ppm characteristic of non-equivalent but closely coupled protons (19-CH₂). Oxidation of II with chromium trioxide in acetic acid at 90° gave a γ -lactone, 5 α -cholestane-2 β -ol-19-oic acid 2 β ,19-lactone (V) m.p. 145 to 146°, (α)_D²⁷ + 48° (CHCl₃), $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1758 cm⁻¹ (γ -lactone). Calcd. for C₂₇H₄₄O₂: C, 80.95; H, 11.08. Found: C, 81.40; H, 11.43.

Reaction of 5 α -cholestane-2 β ,3 α -diol-3-acetate (VI)⁷⁾ with lead tetraacetate under identical conditions and subsequent separation of the resulting mixture gave comparatively negligible amount (0.7%) of the 2 β ,19-oxido-3 α -acetoxy-5 α -cholestane (VII) m.p. 134 to 135°, (α)_D²⁷ + 28° (CHCl₃), $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ hydroxyl absorption nil, 1725 cm⁻¹ (acetate carbonyl), 1235 cm⁻¹ (acetoxy) and 1030 cm⁻¹ (ether linkage). Calcd. for C₂₉H₄₈O₃: C, 78.32; H, 10.88. Found: C, 78.44; H, 10.79. The N.M.R. spectrum of VII did not show the peak at 1 ppm (C-19 methyl absent) but a doublet centered at 3.7 ppm did appear (C-19-methylene). The mixture consisted mostly of the unreacted starting material (VI, 55%) and 2-oxo-3 β -acetoxy-5 α -cholestane (IV, 31%), resulting from the oxidation of the 2 β -hydroxyl function and subsequent isomerization of the 3 α -acetoxy group to the stable (equatorial) 3 β -form.

This indicates that substitution of an α -acetate at C-3 considerably alters the course of the reaction with lead tetraacetate and apparently negates the preferential formation of 2 β →19-oxido. The influence of other substituents at C-3 on the formation of 2 β →19-oxides are currently under investigation.

We wish to thank Mr. WILLIAM H. STOREY jr., Southwest Research Institute, for the N.M.R. data and their interpretation.