

Tabelle 1. IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PtPy}_2\text{Cl})_2$: Carbonylvalenz- und -deformationsschwingungen

Absorptionsbanden (cm^{-1})	Zuordnung (D_{2d} -Symmetrie)
1895 Sch	νCO (B_2)
1849 SS	νCO (E)
616 S	$\delta(\text{Fe}-\text{C}-\text{O})$ (B_2)
594 S	$\delta(\text{Fe}-\text{C}-\text{O})$ (E)
498 M	$\nu(\text{Fe}-\text{C})$ (B_2)
476 M	$\nu(\text{Fe}-\text{C})$ (E)

Sch = Schulter, SS = sehr stark, S = stark, M = mittel.

orangefarbenes Pulver erhalten, das sorgfältig mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Der Komplex ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von Dichlormethan. Darin ist er jedoch nur schwer löslich und erleidet rasche Zersetzung. Die Analyse (C, H, N, Fe) stimmt mit der Formel (I) bestens überein. Die Substanz besitzt ein charakteristisches Pulverdiagramm. Das IR-Spektrum wurde in Nujol zwischen KBr-Platten unter Luftausschluss aufgenommen.

Wenn man die örtliche Symmetrie am Eisenatom in $\text{trans-Fe}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Verbindungen als D_{4h} betrachtet, sollte nur eine νCO -Schwingung IR-aktiv sein. Das Vorhandensein einer Schulter oberhalb der breiten, bei 1849 cm^{-1} liegenden Bande beruht wahrscheinlich auf einer raumbedingten Verminderung der Symmetrie, so daß die Liganden in einer Punktsymmetrie D_{2d} um das Eisenatom liegen wie im $\text{trans-Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ [2]. Die mittlere Frequenz der Carbonylvalenzschwingungen (1864 cm^{-1}) liegt zwischen der der neutralen Spezies ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, 1992 cm^{-1}) und der des Dianions ($\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 1788 cm^{-1}) und zeigt einen ausgesprochenen anionischen Charakter für die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe im Komplex (I) [1]. Eine ausführliche Untersuchung der Schwingungsspektren (IR und Raman) ist in Arbeit.

Eingegangen am 27. September 1972

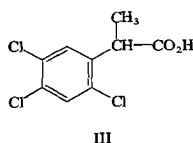
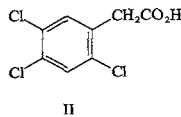
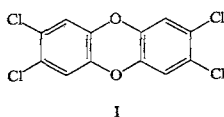
[1] Braunstein, P.: C. N. R. S., A. O. 6254 Thesis Strasbourg 1971. — [2] Bigorgne, M., Poilblanc, R., Pankowski, M.: Spectrochim. Acta 26 A, 1217 (1970).

Formation of "Dioxin" in the Pyrolysis of Sodium α -(2,4,5-trichlorophenoxy)-propionate

G. Saint-Ruf

Centre Marcel Délépine du C. N. R. S., 45045 Orléans-Cédex France

In previous papers [1, 2] we demonstrated the outstanding toxicity of Dioxin, or 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (I), a substance present in herbicides and defoliant prepared from 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (II), and revealed the similarities of this compound with carcinogens, in particular in its effects *in vivo* on enzymatic systems in animals. Further, we showed that dioxin could be formed in relatively important proportions in the course of pyrolysis of (II) or of matter arising from vegetable products impregnated with this defoliant [3]. The present paper reports the results of the pyrolysis of α -(2,4,5-trichlorophenoxy)-propionic acid (III) and its derivatives which are the base of another defoliant, „Sylvex“.



α -(2,4,5-Trichlorophenoxy)-propionic acid of a high degree of purity was prepared by reacting α -bromopropionic acid with 2,4,5-trichlorophenol and purification by chromatography (alumina column). The acid, heated alone to ca. 500°C , underwent easily distillation and after 5 h heating no products other than the acid itself could be identified in the residues of the pyrolysis. Under the same conditions, however, the sodium salt of (III) furnished a charry residue which, after being washed first in aqueous sodium hydroxide then in water, was extracted in chloroform, the solvent evaporated, the residue dissolved in dioxane, and the dioxane solution chromatographed [neutral activated alumina column (calibrated between the modules AFNOR 18-23)]. Two fractions were obtained: a) a first elution with pure benzene afforded, on evaporation of the benzene layer, a colourless product (approximately 1% of the starting material) identical with dioxin (m. p., and chromatogram on Merck Kiesel gel HF-254 according to Stahl; solvent, benzene + cyclohexane 3:1; detector, H_2SO_4 and u. v.); b) a second elution with a 50:50 mixture of benzene + ethanol furnished 5% non-identified products.

Although the quantity of dioxin formed in the pyrolysis of sodium α -(2,4,5-trichlorophenoxy)-propionate is less considerable than what had been observed with derivatives of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, it is nevertheless sufficiently important to render the utilization of herbicides having an α -(2,4,5-trichlorophenoxy)-propionic acid (or 2,4,5-T. P.) base extremely dangerous for man and animals, especially in areas where treated vegetable matter is likely to be used as domestic foodstuffs.

We thank Dr. S. S. Epstein, Cleveland, Ohio, for advice.

Received October 4, 1972

[1] Buu-Hoi, N. P., *et al.*: C. R. Acad. Sci. (Paris), Sér. D 272, 1447 (1971). — [2] Buu-Hoi, N. P., *et al.*: Naturwissenschaften 59, 173 (1972); 59, 174 (1972). — [3] Buu-Hoi, N. P., *et al.*: C. R. Acad. Sci. (Paris), Sér. D 273, 708 (1971).

Photolyse von 20-Hydroxy-steroiden

I. Darstellung von 18 $\rightarrow$ 20-Lactonen

G. Habermehl und K.-P. Swidersky

Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Darmstadt

Zur Synthese des Griseogenins (I) [1–4] dient Lanosterin, das durch Seitenkettenabbau zum 3β -Hydroxy-4.4.14-trimethyl- $\Delta^{18,5\alpha}$ -pregnan-20-on umgewandelt werden kann [2]; das heteroannulare Diensystem ($\Delta^{7,9(11)}$) läßt sich dann einführen [3]. Wichtig ist nun die Einführung eines 5gliedrigen Lactonringes (18 $\rightarrow$ 20), der an C-20 mit zwei verschiedenen Alkylgruppen substituiert ist. Zur Darstellung derartiger Fünfringlactone beschäftigten wir uns mit Photoreaktionen an 20α -Hydroxycholestanen als Modells-substanzen.

Zur Darstellung von 20-Methyl-(18 $\rightarrow$ 20)-lactonen in der Allo-pregnanreihe kann man, ausgehend von 3β -Acetoxy-20-hydroxy-20-methyl-5 α -pregnan, durch Photolyse [4] des 20-Hypochlorites oder durch Blei(IV)-acetat-Oxidation [5] des tert. Alkohols an C-20 jeweils das 18,20-Oxido-steroid erhalten, das mit Chrom(VI)-oxid in sied. Eisessig zum (18 $\rightarrow$ 20)-Lacton oxidiert wird. Es galt mildere Bedingungen zu finden. Zur photochemischen Funktionalisierung der 18-Methylgruppe wählten wir die Hypojodit-Reaktion [6]. Sie führt zu den hydrolyseempfindlichen und schwer charakterisierbaren 18,20-Oxido-18-jod-hemiacetalen, die unter sehr schonenden Bedingungen zu den (18 $\rightarrow$ 20)-Lactonen oxidiert werden können. Bestrahlt man Verbindungen des Typs II unter den Bedingungen der Hypojodit-Reaktion, so werden — begünstigt durch die Spannungsverminderung infolge Ausstoßung raumerfüllender Gruppen [7] — bevorzugt die beiden größeren Reste an C-20 abgespalten. Als Hauptprodukte erhielten wir daher aus IIa und IIb 3β -Acetoxy-5 α -pregnan-20-on (V) (Ausb. $\sim 30\%$) [8]. Weiterhin entstehen die epimeren 17-Jod-androstane (vgl. [9]), von denen bei der Photolyse von IIa bzw. IIb das 3β -Acetoxy-17 β -jod-5 α -androstane (IV) durch präparative Dünnschichtchromatographie abgetrennt werden konnte (Schmp. 180 – 182°C ; Ausb. 7%).

Die (18 $\rightarrow$ 20)-Lactone haben wir erhalten, indem wir die 20α -Hydroxy-steroiden IIa bzw. IIb der Photolyse unter den Bedingungen der Hypojoditreaktion unterwarfen. Neben der Fragmentierung findet dabei eine zweifache Abstraktion eines Wasserstoffatoms an der 18-Methylgruppe statt [10] unter