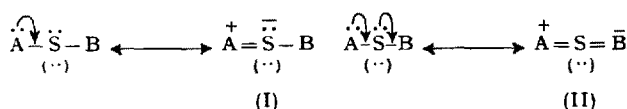


Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

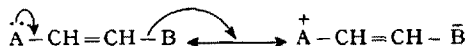
Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Can the Sulphur Bridge be Considered as a Relay of Conjugation?

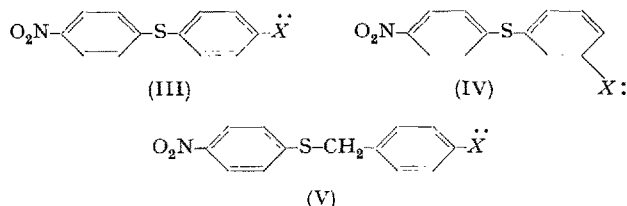
The problem of the "expansion of the valence shell of sulphur" can be considered—as is well known—from two different aspects: (i) sulphur "acceptor" as formulated in (I); (ii) sulphur "donor-acceptor" as in (II):



In both cases, sulphur does expand its eight-electrons-shell (to 10 electrons), but in (II)—differently from (I)—sulphur seems to behave as a true "relay of conjugation", analogously, for instance, to the vinyl group



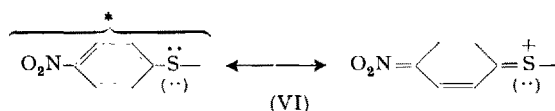
Our new researches¹ deal with the comparison of the UV. spectra of the following series of compounds (III, IV, V) (X = electron-donor substituent)



where for the compounds (IV) and (V) the effect of the substituent cannot reach the NO₂ group:

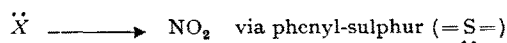
¹ Previous researches: A. MANGINI *et al.*, J. Chem. Soc. **1**, 68 (1952); Gazz. chim. ital. **84**, 3, 36, 47, 73, 606 (1954); J. Phys. et le Radium, **15**, 625 (1954).

The data reported in the Table make it evident that the longer wave-length band in sulphides—assigned to



the excited chromophoric system (VI)—are similarly modified by the molecular residue, either when *p*-substituted phenyl (III), or *m*-substituted phenyl (IV) or *p*-benzyl (V) groups are involved; moreover, analogous modification does take place when the substituent in the phenyl-group has its auxochromic effect "hindered" by salt formation (see amino-derivatives): in this case, moreover, we have noticeable bathochromic shift.

Such modifications affecting the chromophore (VI), depending from the substituted phenyl or benzyl, can only be due to an effect inductive in nature and origin. Therefore the claimed through-conjugation



finds no experimental support in our examples, in contrary to the conclusion of SZMANT and McINTOSH².

A. MANGINI and R. PASSERINI

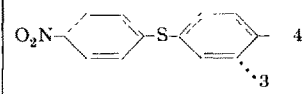
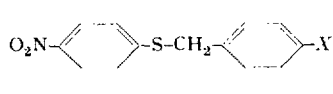
Institute of Industrial Chemistry, University of Bologna, October 15, 1955.

Riassunto

Vengono studiati gli spettri di assorbimento u.v. del nitro-difenil-, nitro-fenil-benzil-solfuro e loro derivati

² H. H. SZMANT and J. J. McINTOSH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4356 (1951).

Ultra violet absorption spectra of compounds III, IV and V (λ , m μ ; log ϵ in brackets).

X =	Solvent			$\Delta\lambda$		Solvent			$\Delta\lambda$
		3	4	3	4		3	4	
H ^{ad}	H	325 (4.20)	325 (4.20)	0	0	C	329 (4.17)		0
OCH ₃ ^{bc}	H or C	328 (4.17)	327 (4.17)	3	2	C	331 (4.19)		2
OH ^{bc}	C	328 (4.14)	329 (4.18)	3	4	—	—		—
OC ^c	NaOH	357 (4.05)	345 (4.14)	32	20	—	—		—
NH ₂ ^{ac}	C	331 (4.16)	331 (4.16)	6	6	—	—		—
NHAc ^{ac}	H or C	328 (4.13)	325 (4.03)	3	0	—	—		—
NH ₂ ·HCl	HCl	343 (4.01)	345 (4.06)	18	20	—	—		—
N(CH ₃) ₂ ^{ac}	C	331 (4.21)	324 (4.15)	6	-1	C	322 (4.10)		-7
N(CH ₃) ₂ ·HCl ^c	HCl	342 (4.18)	345 (4.05)	17	20	HCl	342 (4.08)		13

H = *n*-hexane; C = cyclo-hexane; NaOH N/10; HCl N/1.

^b A. MANGINI, R. PASSERINI, and S. SERRA, Gazz. chim. ital. **84**, 47 (1954).

^c Experimental details will be published elsewhere.

^d W. R. WALDRON and E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2399 (1923).

References:

^a A. MANGINI and R. PASSERINI, J. chem. Soc. **1952**, 1168.

X-sostituiti: dove X è eguale ad NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OH, OCH_3 in posizione para- o meta- nel fenile non nitro-sostituito rispetto allo zolfo.

Viene dimostrato che una coniugazione che si estenda da un fenile all'altro, attraverso il ponte di zolfo nella serie dei difenil-solfuri non è suffragata dai fatti spettroscopici.

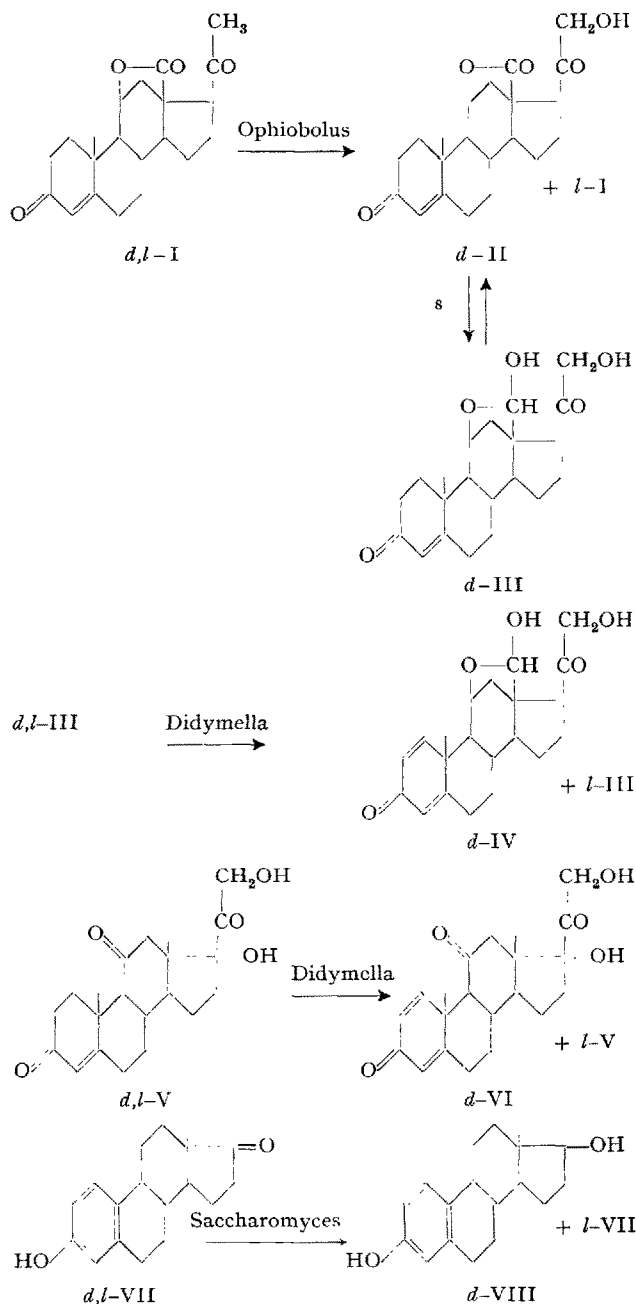
Mikrobiologische Spaltung racemischer Steroide¹. Synthese von *d*-Aldosteron^{2,3}

Im Verlaufe der Totalsynthese des racemischen Aldosterons⁴ haben wir kürzlich die Gewinnung des *d,l*- Δ^4 -3,20-Dioxo-11 β -oxy-pregnen-18-säure-lactons-(18 $\rightarrow$ 11) der Formel I beschrieben.

Wir stellten uns die Aufgabe, dieses Methylketon nach der von uns früher gefundenen mikrobiologischen Methode⁵ in 21-Stellung zu hydroxylieren, um damit das bewährte, aber mehrstufige Oxalesterverfahren^{4,6} zu umgehen. Bei der Einwirkung von *Ophiobolus herpotrichus* (Fr.) Sacc. auf racemisches I wurde dieses nur teilweise zum 21-Oxy-lacton II umgesetzt. Das durch präparative Papierchromatographie isolierte Hydroxylierungsprodukt war überraschenderweise stark optisch aktiv und stellte die reine *d*-Form von II dar. In seinen Eigenschaften stimmte es mit der aus natürlichem *d*-Aldosteron (III) gewonnenen, optisch aktiven Verbindung II⁷ überein: Smp. 208–220°; Mischschmelzpunkt 207–219°; $[\alpha]_D^{27} = +120^\circ \pm 10^\circ$, $c = 0,171$ in Azeton; IR.-Spektrum siehe Abb. 1 A. Letzteres erwies sich als identisch mit dem Spektrum, Abb. 1 B, der *d*-Verbindung II aus *d*-Aldosteron sowie mit dem Spektrum, Abb. 1 C, der nach der Oxalestermethode totalsynthetisch erhaltenen, racemischen Verbindung II⁴. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial besaß eine negative optische Drehung: $[\alpha]_D^{24} = -154^\circ \pm 10^\circ$. Das Ergebnis zeigt, dass dieses Pilzenzym vom racemischen Ausgangsmaterial selektiv nur den *d*-Antipoden hydroxylierte und die *l*-Form unangegriffen liess.

Da das optisch aktive, aus natürlichem Aldosteron (III) gewonnene 21-Oxy-lacton II auf chemischem Wege in Aldosteron zurückverwandelt worden ist⁸, stellt die beschriebene, optisch spezifisch verlaufende mikrobiologische Hydroxylierung die bisher noch fehlende letzte Stufe in der Synthese des *d*-Aldosterons dar.

Angeregt durch dieses Resultat haben wir auch andere mikrobiologische Reaktionen auf ihre Stereospezifität untersucht. Racemisches Aldosteron (III)⁴ wurde mit der in 1-Stellung dehydrierenden *Didymella lycopersici* Kleb.⁹ inkubiert, worauf wir das neue *d*-1-Dehydroaldosteron (IV) (IR.-Banden u. a. bei 2,82 μ , 2,95 μ , 5,87 μ , 6,01 μ , 6,17 μ , 6,24 μ und 6,91 μ ; 21-Monoazetat: Smp. 182–185°, IR.-Banden u. a. bei 2,81 μ , 5,74 μ , 6,01 μ , 6,16 μ und 6,23 μ) und *l*-Aldosteron isolierten. Weiter gewannen wir durch Einwirkung des gleichen Pilzstammes auf *d,l*-Cortison (V)¹⁰ neben *l*-Cortison das be-



¹ 135. Mitteilung Über Steroide; 134. Mitteilung siehe F. W. KAHNT, R. NEHER und A. WETTSTEIN, Exper. 11, 446 (1955).

² «Über Synthesen in der Aldosteronreihe II». I siehe J. SCHMIDLIN, G. ANNER, J.-R. BILLETER und A. WETTSTEIN, Exper. 11, 365 (1955). Zur Nomenklatur siehe J. v. EUW, R. NEHER und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 38, 1423, Fussnote 3 (1955). Einen andern Nomenklaturvorschlag machen A. HOREAU, J. JACQUES und J. M. A. PETIT, Bull. Soc. chim. France 1955, 1304.

³ 8. Mitteilung: Mikrobiologische Reaktionen; 7. Mitteilung siehe E. VISCHER, CH. MEYSTRE und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta 38, 1502 (1955).

⁴ J. SCHMIDLIN, G. ANNER, J.-R. BILLETER und A. WETTSTEIN, Exper. 11, 365 (1955).

⁵ CH. MEYSTRE, E. VISCHER und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta 37, 1548 (1954). – Siehe auch A. ZAFFARONI, C. C. CAMPILLO, F. CORDOBA und G. ROSENKRANZ, Exper. 11, 219 (1955).

⁶ H. RUSCHIG, Angew. Chem. 60A, 247 (1952); Chem. Ber. 88, 878 (1955).

⁷ S. A. SIMPSON, J. F. TAIT, A. WETTSTEIN, R. NEHER, J. v. EUW, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN, Exper. 10, 132 (1954); Helv. chim. Acta 37, 1206, 1215, 1221 (1954). – J. v. EUW, R. NEHER und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 38, 1423 (1955); Verbindung Nr. 885: Smp. roh 203–218°, Smp. rein 215–228°. 21-Azetat = Verbindung Nr. 875: Smp. 200°, $[\alpha]_D^{24} = +117^\circ \pm 3^\circ$ in CHCl_3 .

⁸ J. v. EUW, R. NEHER und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 38, 1423 (1955).

⁹ E. VISCHER, CH. MEYSTRE und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta 38, 1502 (1955).

¹⁰ L. H. SARETT, G. E. ARTH, R. M. LUKES, R. E. BEYLER, G. I. POOS, W. F. JOHNS und J. M. CONSTANTIN, J. Amer. chem. Soc. 74, 4974 (1952), und spätere Veröffentlichungen. – Wir danken Dr. M. TISHLER und Dr. L. H. SARETT bestens für die freundliche Überlassung einer Probe dieser totalsynthetischen Verbindung.