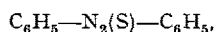


On the Sulphur Analogue of Azoxy-Benzene: Azo-Thio-Benzene

In continuation of previous work on organic sulphur compounds¹, we treated thionyl-aniline, $C_6H_5-N(S)O$, first prepared by MICHAELIS and HERZ² from thionylchloride and aniline, with sodium in boiling toluene and obtained a reddish oil which can be purified by careful distillation *in vacuo*. Elementary analysis and molecular weight determination (cryoscopy in benzene) gave results in accordance with the formula $C_{12}H_{10}N_2S$ (calculated: C 67.29%; H 4.67%; N 13.09%; S 14.96%; found: C 67.14%; H 4.75%; N 13.14%; S 15.04%; molecular weight, calculated: 214.27; found: 202.64). By heating with powdered zinc the substance is desulphurated to azo-benzene. These facts together with deep colour of the product, are in favour of a structure corresponding to azo-thio-benzene



the sulphur analogue of azoxy-benzene.

From *p*-chloro- and *p*-bromo-aniline, following the same procedure, dichloro- and dibromo-azo-thio-benzene have been obtained.

The UV-absorption spectra, in *n*-hexane solution (concentration 10^{-2} g/l) of azo-thio-benzene and of its bromo-derivative shows a maximum at 410 resp. 425 μ ($\lg \epsilon$ 3.99 resp. 4.18).

Details of preparation and experiments in progress will be published elsewhere.

G. LEANDRI and P. REBORA

Institute of Industrial Chemistry, University of Bologna (Italy), September 24th, 1956.

Riassunto

Trattando la tionil-anilina con sodio, in toluolo bollente, si ottiene l'azo-tio-benzolo, l'analogo solforato dell'azossi-benzolo.

Con lo stesso procedimento, dalla *p*-bromo- e dalla *p*-clorotionil-anilina, è stato preparato il *p-p'*-dibromo- ed il *p-p'*-dicloro-azo-tio-benzolo.

Sono stati registrati gli spettri UV dell'azo-tio-benzolo e del *p-p'*-dibromo-derivato.

¹ G. LEANDRI *et al.*, see e.g. notes I-XVI, Ann. Chim. 44 (1954) and 45 (1955).

² A. MICHAELIS and R. HERZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3480 (1890).

Neue Totalsynthese einer razemischen Doisynolsäure¹

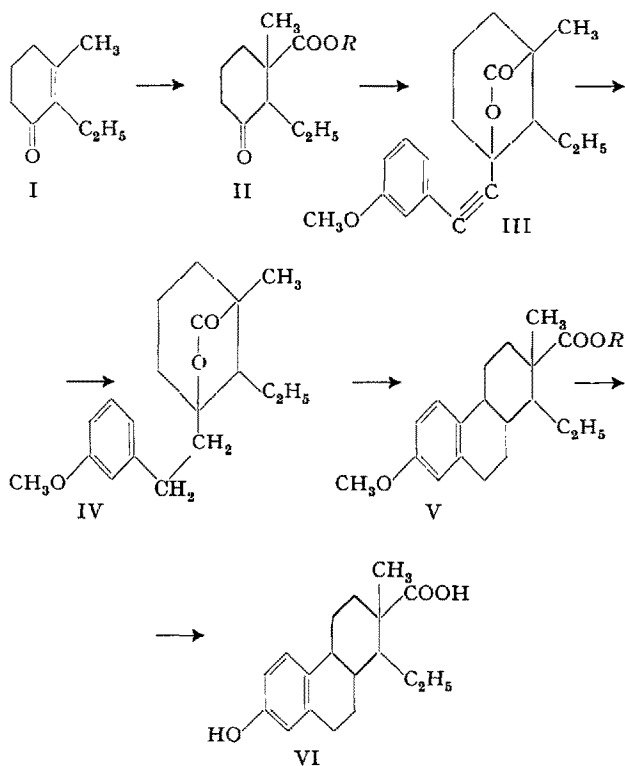
Durch die hervorragenden Arbeiten von MIESCHER *et al.*² wurde die Doisynolsäure, die erstmals von DOISY *et al.*³ aus Östron dargestellt worden war, als 1-Äthyl-2-methyl-7-hydroxy-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthren-2-carbonsäure (VI) identifiziert. Von den acht möglichen stereoisomeren Razematen stellten ANNER

¹ XIII. Mitteilung *Synthetische Versuche in der Gruppe der östrogenen Hormone*; XII. Mitteilung siehe Chem. listy 50, 2004 (1956).

² K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 27, 1727 (1944); Chem. Rev. 43, 367 (1948).

³ D. W. MAC CORQUODALE, S. A. THAYER und E. A. DOISY, J. biol. Chem. 99, 327 (1933); 101, 753 (1933); U.S. Patent 2,069,096 (1933).

und MIESCHER⁴ auf totalsynthetischem Wege deren fünf in Form der Methyläther dar, indem sie als Ausgangsstoffe die drei kristallisierten Ketoester verwendeten, die aus dem Bachmannschen öligen Ketoester⁵ erhalten werden konnten; zwei dieser Razemate erhielten sie auch durch Reduktion des α -Monodehydro-doisynolsäuremethylresters mittels Natrium und Ammoniak und nachfolgende Verseifung. HUNTER und HOGG⁶ reduzierten die synthetische Monodehydro-doisynolsäure mit katalytisch angeregtem Wasserstoff und gewannen hierbei ebenfalls zwei razemische 7-Methyldoisynolsäuren (V, $R = H$), deren eine mit keinem der fünf Razemate von ANNER und MIESCHER⁴ identisch zu sein scheint.



Im Hinblick auf die hohe östrogene Wirksamkeit einiger Stereoisomeren der 7-Methyldoisynolsäure waren wir bemüht, eine geeignete Synthese dieser Verbindungen zu finden, die die Darstellung einer zur eingehenderen pharmakologischen, eventuell auch klinischen Prüfung nötigen Substanzmenge gestatten würde. Wir gelangten hierbei durch ein neues, im Schema angedeutetes Verfahren zu einem kristallinen Razemat der erwähnten Säure (V, $R = H$) und von diesem zu einer neuen Doisynolsäure (VI).

Ausgehend von 2-Äthyl-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (I), das durch Äthylierung und Hydrolyse von Hagemanns Ester zugänglich ist⁷, erhielten wir durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und nachfolgende Hydrolyse die kristalline 2-Äthyl-3-methylcyclohexanon-3-carbonsäure (II, $R = H$) vom Schmelzpunkt 137–138°. Der durch Umsetzung mit Diazomethan oder mit

⁴ G. ANNER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 30, 1422 (1947).

⁵ W. E. BACHMANN, S. KUSHNER und A. C. STEVENSON, J. Amer. chem. Soc. 64, 974 (1942).

⁶ J. H. HUNTER und J. A. HOGG, J. Amer. chem. Soc. 68, 1676 (1946); 71, 1922 (1949).

⁷ L. I. SMITH und G. F. ROUAULT, J. Amer. chem. Soc. 65, 631 (1943).