

## Retentionsanalyse und Bestimmung geringer Schmierölgehalte in Kraftmaschinenkondensaten

Von W. SANDKÜHLER, Wärmestelle der Direktionen III/IV der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G., Dortmund-Eving.

Die von Consden, Gordon, Martin und Syngé 1943/44 gezeigte und von Th. Wieland<sup>1)</sup> geschilderte Retentionsanalyse ist, wie einwandfrei nachgewiesen werden kann, schon 1941 in unserem wasserchemischen Labor der Direktionen III/IV der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G. auf der Zeche Minister Stein in Dortmund-Eving mit gutem Erfolge zum Nachweis geringer Schmierölgehalte in Kraftmaschinenkondensaten, welche zur Speisung von Hochdruck-Dampfkesseln dienen, benutzt worden. Die Verdienste der genannten Autoren sollen durch diese Feststellung keineswegs geschmälert werden, zumal nur die grundlegende Methodik, nicht aber Analysenart und Ziel die gleichen sind. Das vom Verf. entwickelte Verfahren entstand 1941 durch Weiterentwicklung bisher benutzter kapillaranalytischer Methoden<sup>2)</sup> ohne Kenntnis der obengenannten Arbeiten.

Von 1940 ab versuchte ich, die geschilderten<sup>2)</sup> kapillaranalytischen Verfahren (Messung der Steighöhe, Tropfenzahl usw.), welche sich alle als zu unempfindlich erwiesen, dadurch empfindlicher zu gestalten, daß ich die Kapillaren immer enger wählte und so bis zum Filtrierpapier vordrang. Begünstigt wurde dies durch die Tatsache, daß es sich bei den obengenannten Kondensaten in den meisten Fällen um sehr reines Wasser handelt, welches nur durch Spuren von Schmieröl verunreinigt ist. Zum Schlusse der Untersuchungen brachte ich je einen Tropfen ölhaltiges Kondensat auf Filtrierpapierstreifen von etwa 7 cm Breite, etwa 20–30 cm Länge in einer Entfernung von etwa 5 cm vom unteren Rande und etwa 3 cm von den seitlichen Rändern auf. Nachdem der Streifen bis zum Verschwinden des feuchten Flecks möglichst schnell an der freien Luft oder über Chlorealcium getrocknet worden war, wurde er, genau wie aus Bild 4 des Wielandschen Aufsatzes<sup>1)</sup> ersichtlich, jedoch mit einem Stativ mit Zahntrieb, senkrecht in eine kleine Jenaer Glasabdampfschale mit etwa 1,0proz. Anilinfarblösung getaucht und die Lösung aufziehen lassen. Dauer etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  h. Um Fälschungen des Resultates zu vermeiden, muß darauf geachtet werden, daß der Papierstreifen völlig frei hängt ohne die Wände der Schale zu berühren, da sonst an den Berührungsstellen infolge Kapillarersehnungen die Farbfähigkeit schneller aufsteigt, als in der Mitte des Papierstreifens.

Je nach dem Ölgehalt des Probetropfens ergaben sich die gleichen charakteristischen Retentionsbilder, wie in dem Wielandschen Aufsatz<sup>1)</sup> (Seite 313, Bild 1, rechte Hälfte), nur mit dem Unterschied, daß im Tropfen selbst natürlich keinerlei Reaktionen auftraten, sondern einzig die aufsteigende Farbschicht vor dem ölhaltigen Tropfen ausbiegt bzw. ihn umfließt. Bei sehr geringen Ölgehalten von 1–5 mg/l, um die es sich meistens handelt, findet dann nach und nach auch ein Einwandern von Farbstoff in den Tropfen selbst statt. Nichtsdestoweniger ist bei sachgemäßer Handhabung das Maß „Unterkante Ölwasserfleck“ (bzw. bei sehr geringen Ölgehalten „Farbfront im Probetropfen“) bis „Oberkante der seitlichen Farbfrent“, also die „Lückenhöhe“, ein sehr gutes Kennzeichen für die im aufgetropften Tropfen enthaltene Ölmenge. Das Schmieröl war anscheinend kolloidal gelöst. Die Proben ergaben einwandfreie Retentionsbilder, derart, daß, je nach Papiersorte, ein Ölgehalt von 1 mg/l einer Lückenhöhe bis schätzungsweise 1 cm, ein Ölgehalt von etwa 5 mg/l einer Lückenhöhe bis zu 3,4 und 5 cm entsprechen kann.

1941 wurden bei meinen Vorversuchen etwa 40 verschiedene Anilinfarben geprüft. Nicht jede Anilinfarbe ist brauchbar. Gut geeignet erwies sich, meiner Erinnerung nach, Agfa Neucoccin, danach, mit Abstand, Rhodamin B.

Sehr wesentlich ist das benutzte Filtrierpapier. Es wurden eine ganze Reihe Papiere von Schleicher und Schüll untersucht. Das Papier darf weder zu dick noch zu dünn, weder zu hart noch zu weich sein, es muß glatt und von gleichmäßiger Struktur sein. Vor allem muß es fettfrei sein. Nach Prof. Sozzlet kann Filtrierpapier bis zu 0,66% Fett enthalten, außerdem andere wasserlösliche organische Stoffe, Hemicellulosen, Pektinsäuren, Pentosane usw.<sup>2,3)</sup>. Tüpfelreaktionspapier eignete sich, soweit erinnerlich, überhaupt nicht. Auch bei Verwendung eines als durchaus brauchbar erkannten Filtrierpapiers können Fehlschläge auftreten, da die Struktur des benutzten Papiers selbst bei nur 7 cm Breite nicht immer homogen ist. Ferner sind meist solche Papiere ungeeignet, bei denen Lösungsmittel und Farbstoff in scharf getrennten Zonen erheblicher Höhe aufziehen, z. B. derart, daß das klare Lösungsmittel, in diesem Falle also Wasser, sich in einer Fronthöhe bis zu 2 cm oder über dem Farbstoff emporschiebt. Die Lösungsmittelfront schiebt in solchen Fällen, anstatt auszubuchten, die Ölspur vor sich her aufwärts, bis die Spur nach und nach gänzlich verwischt. Daher kann es u. U. ratsam sein, den Analysenstreifen mit dem Probetropfen soweit in die Farblösung zu tauchen, bis der Flüssigkeitsspiegel der Anilinfarblösung den Probetropfen fast tangiert. Natürlich besteht durchaus die Möglichkeit, die aufgetropfte Ölspur dadurch zu verstärken, daß man eine größere Anzahl von Probetropfen, nach erfolgter Zwischentrocknung, immer auf die gleiche Stelle tropft.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 60, 313 [1948].

<sup>2)</sup> Vgl. W. Sandkübler, „Qualitative betriebsmäßige Feststellung geringer Ölmengen in Dampfcondensaten“, Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer, Heft 93 v. 15. 8. 1943.

<sup>3)</sup> Fitting-Bonn: Jahrb. wissenschaft. Botanik 1925, S. 331; 1926, S. 241.

Hier sei darauf hingewiesen, daß Prüfungen des Ölgehaltes eines bestimmten Kondensates sehr gut unter der Hanauer Analysenquarzlampe vorgenommen werden können. Die üblichen hier in Betracht kommenden Zylinderöle fluoreszieren im UV-Licht stark gelblich-weiß, die meisten Filtrierpapiere dunkel-lavendelgrau, so daß sich die Ölspur gut abhebt. Etwas stärker tritt die Ölspur hervor, wenn man in die Streifen nach Aufbringen und Trocknen des Probetropfens die für diese Art der Retentionsanalyse sonst unbrauchbaren Farbstoffe Rubin S und Ponceaurot aufziehen und trocknen läßt. Rhodamin B ist für diese Art der Prüfung nicht so gut geeignet, da es bekanntlich derartig stark fluoresziert, daß man den gefärbten Teil des Papierstreifens für glühend halten möchte. Rubin S und Ponceaurot hingegen fluoreszieren in einem tief dunklen, satten, samtartigen, schwarz-rotvioletteten Ton, von dem sich die gelblich-weiße Ölspur sehr gut abhebt.

Wesentlich sind gleiche Versuchsbedingungen, absolute Sauberkeit (dazu gehört auch unnötiges Berühren des unbenutzten Papiers mit den Fingern und jedesmaliges sorgfältiges Abwischen des zum Auftropfen benutzten rundgeschmolzenen Glasstabes mit Filtrierpapier!) und vor allem gleichmäßiges Einhalten der Zeiten. Bleibt der Papierstreifen mit dem oder den aufgetropften Probetropfen zu lange liegen, kann es vorkommen, daß sich die Ölspur in dem Papier zu weit verteilt und die Analyse mißlingt. Wie schon früher betont<sup>2)</sup>, besteht die größte Schwierigkeit bei diesen kapillaranalytischen Verfahren in der Probenahme, da in den Aufbewahrungsflaschen sehr leicht Schichtenbildung auftritt, derart, daß in den oberen Schichten der Flaschen der Ölgehalt ungleich höher ist, als in den unteren. Diese Erscheinung tritt um so leichter ein, je größer die Flaschen sind.

Leider wurde das vollständige Laboratorium mit gesamtem Inhalt, u. a. auch alle Versuchsprotokolle, Chromatogramme usw. im weiteren Verlaufe des Krieges durch Bombenwurf vernichtet, so daß weitere Einzelheiten nicht mehr mitgeteilt werden können. Es steht außer Frage, daß dieses elegante Verfahren noch entwicklungsfähig ist. Unsere Versuche werden wegen der hohen wirtschaftlichen Bedeutung der Untersuchungen nach erfolgter Neuerstellung des Labors binnen kurzem wieder aufgenommen.

Eingeg. am 11. Mai 1949.

[A 213]

## Verseifung von Nitropenta (Pentaerythrit-tetranitrat) zur Gewinnung von Pentaerythrit

Von Dr. O. SCHMIDT, Aschau b. Krauburg a. Inn

In dieser Zeitschrift 60, 334 [1948] wurde das Ergebnis von Arbeiten, die Dr. H. Fischer über die Rückgewinnung von Pentaerythrit aus dem Sprengstoff Nitropenta ausgeführt hatte, veröffentlicht.

Fischer suspendierte 1 Mol Nitropenta in 450 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und ließ dann unter bestimmten Bedingungen 4 Mol Na<sub>2</sub>S (960 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O) in 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gelöst zufließen. Die Dauer der Verseifung betrug  $\frac{23}{4}$  h, die Ausbeute 69,9% der Theorie; der Fp des nach Einengen gewonnenen Pentaerythrits lag bei 240–245°. Zur allgemeinen Erklärung des an sich komplizierter verlaufenden Prozesses führte er die Gleichung  $C(CH_2ONO_2)_4 + 2Na_2S + 4H_2O = C(CH_2OH)_4 + 4NaNO_3 + 2H_2S$  an, die eine H<sub>2</sub>S-Entwicklung bestätigt.

Der hohe Na<sub>2</sub>S-Verbrauch und das Entstehen von H<sub>2</sub>S, das im Betrieb immer unerwünscht ist, geben den Anstoß zu neuen Verseifungsversuchen.

Der Verfasser kam schließlich zu folgender vorteilhafteren neuen Arbeitsweise:

2 Mol Na<sub>2</sub>S, als Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O angewendet und nach dem festgestellten Na<sub>2</sub>S-Gehalt mengenmäßig berechnet, wurden in 500 g H<sub>2</sub>O gelöst. In die ca. 60–70° warme Lösung wurde nach und nach 1 Mol Nitropenta (316 g) trocken im Laufe einer Stunde eingetragen. Die Lösung schäumte bei jeder Nitropenta-Zugabe unter lebhafter Gasentwicklung (NH<sub>3</sub>-Geruch, kein H<sub>2</sub>S) leicht auf, ohne jedoch dadurch oder durch die Wärmeentwicklung Schwierigkeiten zu bereiten. Man konnte den Reaktionsablauf leicht durch entsprechendes Abklingenlassen nach der Nitropenta-Zugabe leicht regeln. Die Reaktion geschah, um Wasserverluste zu vermeiden, am Rückflußkühler. Nach völligem Eintragen des Nitropenta wurde noch eine Stunde am Rückflußkühler zum leichten Sieden erhitzt. Das Nitropenta löste sich im Verlauf des Prozesses auf, die Flüssigkeit wurde bis auf sehr geringe, zu vernachlässigende Schwefel-Ausscheidungen klar und zeigte orangegelbe Farbe. Sie wurde heiß filtriert (um sie völlig klar zu erhalten, was ohne weiteres durch ein gewöhnliches Filter bewirkt wurde) und sodann in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Pentaerythrit-Krystallisation eingedampft, was nach Abdampfen von etwa  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Flüssigkeitsmenge der Fall war. Die nach dem Erkalten reichlich erhaltene Krystallmasse wurde sogleich abgenutscht und mit wenig Wasser abgedeckt. Die Ausbeute an Pentaerythrit betrug 101,1 g = 74% der Theorie. Fp 249–250°.

Die gesamte Wasser-Zusatzmenge war also auf ca.  $\frac{1}{3}$  reduziert, die Na<sub>2</sub>S-Menge um die Hälfte. H<sub>2</sub>S-Entwicklung fand überhaupt nicht statt. Das Letztere bestätigte dann auch der Betrieb. Vakuumdestillation konnte, wegen der geringeren abzudampfenden Wassermengen, unterbleiben.

Die an sich wohl interessante Theorie dieses Reduktions- und Verseifungsprozesses konnte infolge fehlender Einrichtungen und auch aus Zeitmangel leider nicht mehr geklärt werden. Nach den gemachten Beobachtungen und der dem Verf. zugänglichen Literatur dürfte sich die Reaktion wie folgt abspielen:  $C(CH_2ONO_2)_4 + 6Na_2S + 11H_2O = 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH + 4NH_3OH + C(CH_2OH)_4$ . Unter dem

verseifenden resp. reduzierenden Einfluß des NaOH und  $\text{NH}_2\text{OH}$  im statu nascendi werden weitere 2 Mol Nitropenta in Pentaerythrit verwandelt, so daß sich ein Verhältnis 3 Mol Nitropenta: 6 Mol  $\text{Na}_2\text{S} = 1:2$  ergibt. Das Hydroxylamin zerfällt in der alkalischen Flüssigkeit im Sinne der Gleichung:  $3\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , soweit es nicht auf die Nitratgruppen einwirkt. Eingeg. am 15. Juni 1949. [A 227]

## Sekundäre Alkylchloride und ihre Bedeutung als Lösungsmittel

Von Dr. H. SCHMITZ, Moers (Niederrhein)

Sekundäre Alkylchloride besitzen als Lösungs- und Extraktionsmittel hervorragende Eigenschaften. Die einfachsten Glieder wie das Isopropylchlorid und das sek. Butylchlorid sind leicht siedende Substanzen, die ein hohes Lösungsvermögen für Fette, Öle und andere mit Wasser nicht mischbare, organische Stoffe besitzen; nachteilig ist ihre Brennbarkeit.

In der folgenden Tabelle werden die wichtigsten Eigenschaften dieser Verbindungen denen der gebräuchlichsten niedrigsiedenden Lösungsmittel gegenübergestellt:

Substanz	Kp	Dichte 20°	Wasserlöslichkeit
Isopropylchlorid .....	36,5°	0,8588	0,3% bei 30°
sek. Butylchlorid .....	68,0°	0,8707	0,1% „ 20°
Äthyläther .....	36,5°	0,710	7,5% bei 16°
Methylenchlorid .....	41,6°	1,336	2,0% „ 20°
Chloroform .....	61,3°	1,489	0,8% „ 20°
Äthylacetat .....	77,1°	0,899	7,9% „ 15°
Benzol .....	80,2°	0,874	0,15% „ 15°

## Isopropylchlorid

Der Siedepunkt entspricht völlig dem des Äthyläthers. Die Verbindung besitzt diesem gegenüber den großen Vorteil, daß sie keine Peroxyde bildet und ein gefahrloses Arbeiten ermöglicht. In Wasser ist sie kaum löslich, was u. U. sehr nützlich sein kann. Isopropylchlorid ist chemisch weitgehend stabil. Das Halogen ist sehr fest gebunden und reagiert unter normalen Bedingungen nicht mit Alkoholen, Aminen, Säuren oder anderen Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen. Erst bei extremen Bedingungen von Druck und Temperatur gelingt es mit konzentrierter Natronlauge eine Verseifung zu erzwingen. Isopropylchlorid kann daher unbedenklich als Lösungsmittel verwendet werden.

## Sek. Butylchlorid

Die günstige Siedelage und die sehr geringe Wasserlöslichkeit lassen sek. Butylchlorid für manche Zwecke als ideales Lösungsmittel erscheinen. Der Verfasser hat in mehr als einjähriger Verwendung von sek. Butylchlorid beim präparativen Arbeiten auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie seine Vorteile kennengelernt. Insbesondere hat sek. Butylchlorid weitgehend als Ersatz für Äthyläther gedient. Sein Lösungsvermögen ist beträchtlich, so daß seine Verwendung nur empfohlen werden kann.

Hiermit soll nicht gesagt werden, daß die übrigen Lösungsmittel durch sek. Alkylchloride ersetzt werden können. Es ist klar, daß sie ihre Bedeutung behalten werden. Insbesondere werden die nicht brennbaren Chlorkohlenwasserstoffe Methylenchlorid und Chloroform nach wie vor eine Sonderstellung einnehmen. Hier soll nur auf die günstige Eigenschaft längst bekannter Verbindungen hingewiesen werden, die durch die Entwicklung der Technik heute zu leicht darstellbaren Produkten geworden sind und daher eine größere Beachtung verdienen.

Eingeg. am 30. September 1948. [A 172]

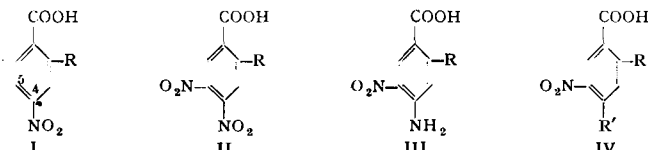
# Versammlungsberichte

## Schweizerische Chemische Gesellschaft Sommersammlung in Lausanne

am 3./4. September 1949

H. GOLDSTEIN, A. TARDENT, M. URVATER et R. JAUNIN, Lausanne: *Sur les acides méthyl-2-, fluoro-2- et amino-2-dinitro-4,5-benzoiques* (vorgetr. von H. Goldstein).

Die Nitrierung der 2-Methyl-4-nitro-benzoesäure I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) ergibt die 2-Methyl-4,5-dinitro-benzoesäure II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) deren Nitro-Gruppe in 4 beweglich ist und sich leicht gegen eine Amino-, Dimethylamino-, Oxy-, Methoxy-Gruppe usw. austauschen läßt. Durch Diazotieren von III ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) entsteht die 2-Methyl-5-nitro-benzoesäure IV ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) welche mit der durch Nitrierung von o-Toluylsäure erhaltenen Säure identisch ist. Dadurch ist die Lage der Nitro-Gruppe in 5 und die Beweglichkeit der Nitro-Gruppe in Stellung 4 bewiesen.



Ebenfalls in Stellung 5 tritt die Nitro-Gruppe bei der Nitrierung der 2-Acetyl-amino-4-nitrobenzoesäure I ( $\text{R} = \text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ ) ein. Die Nitro-Gruppe in 4 ist auch hier beweglich und läßt sich durch eine Amino-Gruppe ersetzen. Das Diacetyl-Derivat dieses Diamins III ( $\text{R} = \text{NH}_2$ ) ist identisch mit der durch Oxydation von 2,4-Diacetyl-amino-5-nitrotoluol erhaltenen Säure. Diazotieren und Umsetzen mit KJ ergibt aus II ( $\text{R} = \text{NH}_2$ ) die 2-Jod-4,5-dinitro-benzoesäure II ( $\text{R} = \text{J}$ ). Die Diazo-Gruppe in 2 macht die p-ständige Nitro-Gruppe beweglich, so daß bei der Hydrolyse und anschließendem Erhitzen von II ( $\text{R} = \text{N}_2^+\text{X}^-$ ) mit  $\text{CuSO}_4$  leicht die 1,5-Dioxy-4-nitro-benzoesäure entsteht. Wird die Diazotierung in Gegenwart von Salzsäure ausgeführt, so wird die Nitro-Gruppe 5 durch Cl und  $\text{R} = \text{NH}_2$  durch H ersetzt.

Die 2-Fluor-4-nitro-benzoesäure I ( $\text{R} = \text{F}$ ) wird durch Nitrierung in II ( $\text{R} = \text{F}$ ) übergeführt. Bei dieser Verbindung ist hauptsächlich das Fluoratom beweglich, denn mit  $\text{NH}_3$  in der Kälte wird die Säure II ( $\text{R} = \text{NH}_2$ ) erhalten. Anilin führt die 2-Fluor-4,5-dinitro-benzoesäure II ( $\text{R} = \text{F}$ ) zuerst in IV ( $\text{R} = \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{NO}_2$ ) und dann in IV ( $\text{R} = \text{R}' = \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ) über.

J. CHATELAN-FLEURY, Lausanne: *Une méthode de fabrication de la déshydrase lactique.*

Die reversible Dehydrierung der Milchsäure zu Brenztraubensäure ist häufig untersucht worden. In Gegenwart von Methylenblau als Wasserstoffakzeptor kann dieser Vorgang folgendermaßen formuliert werden:

- 1) Milchsäure + Coferment I = Brenztraubensäure + Coferment I- $\text{H}_2$ .
- 2) Coferment I- $\text{H}_2$  + Diaphorase = Coferment I + reduzierte Diaphorase.
- 3) reduzierte Diaphorase + Methylenblau = Diaphorase + Leukomethylenblau.

Zu 1) ist Milchsäure-apodehydase nötig, so daß im gesamten folgende 3 Enzyme gleichzeitig anwesend sein müssen: Milchsäure-apodehydase, Coferment I oder Coferment I- $\text{H}_2$  und Diaphorase oder reduzierte Diaphorase. Jede dieser Verbindungen kann die globale Reaktion begrenzen.

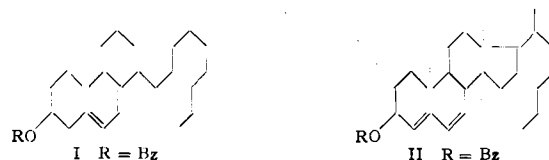
Zur therapeutischen Anwendung von Milchsäuredehydrase wurde ein reines, injizierbares Präparat benötigt. Um zu einem hoch-aktiven Präparat zu gelangen, wird die Reinigungsmethode von Hahn in verschiedenen Punkten verbessert. Als Kontrolle der Anreicherung wird die Methode von Thunberg verwendet, welche auf der Reduktion von Methylenblau beruht.

Untergährige Bierhefe wird nach Maceration mit Toluol bei  $-5^\circ$  mit Alkohol-Äther behandelt, wobei alles Cytochrom c denaturiert wird. Der Niederschlag wird nach dem Auflösen kurz auf  $53^\circ$  erhitzt und nach dem Zentrifugieren bei schwach saurer Reaktion einer zweiten Fällung mit Alkohol-Äther unterworfen. Vom Niederschlag wird eine konzentrierte Lösung hergestellt, wobei sich die Proteine abtrennen lassen. Die Katalase läßt sich mit  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  entfernen, worauf die Lösung steril filtriert wird. Zur Reinheitskontrolle wird der Gehalt an anderen Fermenten und Proteinen bestimmt und das Spektrum aufgenommen. Das trockene Produkt läßt sich länger als einen Monat bei tiefer Temperatur in evakuierten Ampullen aufbewahren ohne seine Aktivität zu verlieren. Es ist leicht löslich in Wasser.

C. G. ALBERTI, B. CAMERINO und L. MAMOLI †, Mailand: *Ein neues Provitamin D: das  $\Delta^{5,7}$ -Norcholesten-3  $\beta$ -ol.* (Vorgetr. von B. Camerino).

Die bis jetzt beschriebenen Vitamin-D aktiven Verbindungen besitzen in Stellung 25 oder 24 und 25 eine Methyl- oder Äthyl-Gruppe. Um daher die biologische Wirkung eines Provitamin-D ohne Verzweigung in Stellung 24 und 25 der Seitenkette mit derjenigen bekannter Provitamine-D zu vergleichen, ist es von Interesse, eine solche Verbindung zu synthetisieren.

Ein bei der Phytosterin-Oxydation entstehendes neutrales Keton, das  $\Delta^5$ -Norcholesten-3 $\beta$ -ol-24-on wird durch Reduktion nach Wolff-Kishner in  $\Delta^5$ -Norcholesten-3 $\beta$ -ol übergeführt. Das Benzoat dieser Verbindung läßt sich leicht nach Ziegler mit N-Brom-succinimid in Allyl-Stellung bromieren. Mit Collidin wird aus der Bromverbindung Bromwasserstoff abgespalten und das  $\Delta^{5,7}$ -Norcholestadien-3 $\beta$ -ol-benzoat (I) als Hauptprodukt erhalten. Daneben bildet sich in kleiner Menge das isomere  $\Delta^{4,6}$ -Norcholestadien-3 $\beta$ -ol-benzoat (II). In den Mutterlaugen findet sich stets Ausgangsmaterial ( $\Delta^5$ -Norcholestenol) das durch reduktive Entbromung entstanden sein dürfte.



Zum Vergleich der neuen Verbindungen mit bekannten Provitaminen werden die UV-Spektren herangezogen. (I) weist dieselben Banden auf wie 7-Dehydrocholesterin und Ergosterin, deren log  $\epsilon$ -Werte jedoch bedeutend niedriger sind. Das Acetat von II (das Benzoat ist nicht geeignet, da die Benzoyl-Gruppe im selben Gebiet eine starke Absorption aufweist) zeigt drei Absorptionsmaxima entsprechend denjenigen von  $\Delta^{4,6,22}$ -Ergostatrien-ol-acetat und  $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-ol-acetat. Das Spektrum der letzteren Verbindung wurde neu aufgenommen, da in älteren Arbeiten nur ein Maximum angeführt ist.