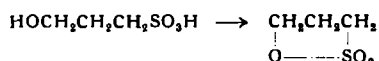


A. ALBERT, Frankfurt/M.-Schwanheim: *Neues Verfahren zur Reinigung von Rohbenzin*.

Bei der Reinigung von Rohbenzin sind in erster Linie die korrosiv wirkenden und stark geruchverschlechternden Mercaptane zu entfernen. Das sehr häufig angewendete Oleum oder die konz. Schwefelsäure wirken zwar gut entschwefelnd, bilden aber verharzte Oxydations-Sulfonierungs- oder Polymerisationsprodukte, die vorwiegend im Rückstand auftreten und sich bei der Destillation durch Abspaltung geruchverschlechternder, meist Mineralsäure enthaltender Stoffe bemerkbar machen, insbes. wenn nicht exakt mit Alkali und Wasser gewaschen wurde. Diese und andere störenden und qualitätsvermindernden Faktoren werden beseitigt, indem man Rohbenzin mit Alkalisulfiden, danach gleichzeitig mit Bisulfit und wäßriger Formaldehyd-Lösung kräftig durchrührt und dann mit o-Nitroanisol extrahiert. Destilliert man z. B. aus einer Eisenblase, so bilden sich keine säure- und Schwefelabspaltenden, korrosiv wirkenden oder Phenol-haltigen Harze. Insbes. die höher siedenden Schnitte riechen schwach Terpentinarig, angenehm mild und verbrauchen praktisch kein Alkali mehr. Die zum Lösen von z. B. Natriumsulfid verwendete Natronlauge muß 5–6proz. oder 14–17proz. sein. Andere Konzentrationen bedingen höheren Alkaliverbrauch der Schnitte. Natriumsulfid nimmt freien Schwefel auf und setzt den Klopffwert ungünstig beeinflussende Disulfide z. T. in Mercaptane um, die ebenfalls noch durch Formalin-Bisulfit entfernt werden. Jene Schwefel-Verbindungen, die bei der Schwefelsäure-Wäsche leicht zu zusätzlichem elementarem Schwefel abgebaut werden, löst Natriumsulfid ebenfalls aus Rohbenzin. Eine weitergehende Desodorisierung bewirkt die (dritte) Extraktion mit o-Nitroanisol. Das mit 2% Verlust zurückgewinnbare Lösungsmittel gestaltet durch die Reduzierung der Sulfid-Sulfit-Formalin-Mengen den Prozeß wirtschaftlicher, als die Schwefelsäure-Raffination. Das resultierende Testbenzin, dessen Olefine weder polymerisiert, noch verharzt sind — auch ist das Verhältnis von Aromaten: Aliphaten gleich geblieben — hat einen gegenüber dem Schwefelsäure-Verfahren um 85% geringeren, klaren, honiggelben fast geruchlosen und bis 160°C keine Kongo- oder lackmussauren Stoffe abspaltenden Rückstand. Der Doctor-Test aller Schnitte ist negativ. Die Reihenfolge bei der Chemikalienwäsche ist einzuhalten.

J. H. HELBERGER, Tucumán (Argentinien): *Propan-sulfon*.

Durch Wasserabspaltung bei etwa 150°C unter den Bedingungen einer Vakuumdestillation läßt sich die 1-Oxypropan-3-sulfonsäure glatt und quantitativ in Propan-sulfon verwandeln:



Da es kein einfaches und billiges Verfahren zur Gewinnung der 1-Oxypropan-3-sulfonsäure gab, wurde die bekannte Anlagerung von Bisulfit an Allylalkohol eingehend untersucht. Kharasch, May und Mayo<sup>5)</sup> fanden, daß die Anlagerung von Bisulfit an die nicht durch negativierende Reste aktivierte olefinische Doppelbindung nur in Gegenwart von Sauerstoff oder von Oxydationsmitteln vor sich geht; für das Zustandekommen dieser Anlagerungsreaktion wurde ein durch Radikale (die bei der Autoxydation des Bisulfits entstehen) ausgelöster Kettenmechanismus verantwortlich gemacht. Schon früher war mit H. M. Fischer gefunden worden, daß Allylalkohol und Bisulfit nur etwa zu 30–40% in Salze der 1-Oxypropan-3-sulfonsäure umgewandelt werden, und als Hauptprodukt nicht kristallisierte Salze gebildet werden, die Kharasch und Mitarbeiter nicht erwähnen.

Es wurde nun beobachtet, daß Allylalkohol mit Bisulfit in wäßriger Lösung ein stark autoxydables System bildet, das unter stark positiver Wärmetönung Luftsauerstoff absorbiert, wobei neben Sulfat Salze der 1-Oxypropan-3-sulfonsäure und andere, Schwefel-reichere amorphe Salze entstehen. Es konnte ein Verfahren entwickelt werden, welches bei tieferer Temperatur die Salze der 1-Oxypropan-3-sulfonsäure fast quantitativ (berechnet auf Allylalkohol) gibt; und zwar dann, wenn auf jedes Mol anzulagerndes Bisulfit genau ein halbes Mol neutrales Sulfit zu Sulfat oxydiert wird. — Auf Allylalkohol berechnet betragen die Ausbeuten an Sulfon durchschnittlich 80–90%.

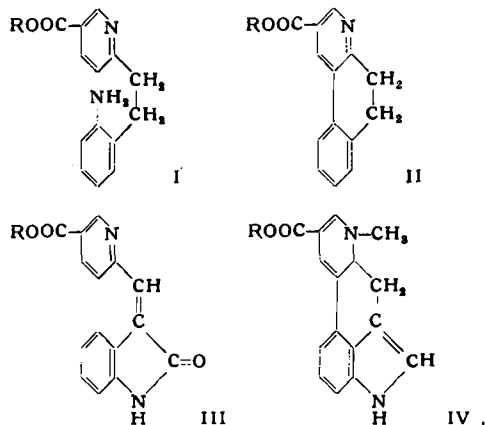
Propan-sulfon ist eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindung, die, ähnlich dem Äthylenoxyd, unter Anlagerung an alkylierbare Verbindungen reagiert (vgl.<sup>6)</sup>).

<sup>5)</sup> J. Organic. Chem. 3, 175 [1939], dort weitere Literatur.

<sup>6)</sup> J. H. Helberger, G. Manecke u. R. Heyden, Sulfalkylierungsreaktionen der Sultone, Liebigs Ann. Chem. 565, 22 [1949].

H. PLIENINGER, Heidelberg: *Neue Synthesen von Benzo-chinolin-Derivaten*.

Das Diazoniumsalz oder Acetodiazotat der Verbindung (I) wurde in geringer Ausbeute zu 7,8-Dihydro-5,6-benzochinolin-3-carbonsäureester (II) cyclisiert. Die Ausgangsverbindung wurde hergestellt durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit 6-Methyl-pyridin-3-carbonsäure und Reduktion der Nitro-Gruppe und Doppelbindung zu 6-(2-Aminophenyläthyl)-pyridin-3-carbonsäure und nachträgliche Veresterung zur Verbindung (I). Da auch Isatin mit der „Methylnicotinsäure“ zu III kondensiert, ergeben sich hier vielleicht Ansätze zu einer Synthese der Lysergsäure(IV).



K. BÜRGER, München-Obermenzing: *Fluor-Bestimmungen in organischen Verbindungen*.

2–3 mg Substanz werden in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas mit metallischem Kalium ähnlich wie beim Kalium-Aufschluß zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene nach Bürger thermisch umgesetzt, wobei quantitativ Kaliumfluorid gebildet wird. Bei einem genauen  $p_H$  von 1,00 wird das Kaliumfluorid mit einer schwefelsauren Peroxy-disulfat-titan-säure,  $H_2[TiO \cdot O(SO_4)_2]$ , umgesetzt, wobei eine dem Fluorid-Gehalt proportionale Aufhellung der orangeroten komplexen Titansäure-Lösung infolge der Ausbildung von komplexem, farblosem Titanfluorid, eintritt. Das Maß der Aufhellung wird mit einem lichtelektrischen Kolorimeter bei der Hg-Linie 546 m $\mu$  ermittelt und an Hand einer Eichkurve der Fluor-Gehalt in mg abgelesen. Das Verfahren erfordert 30 min, Genauigkeit  $\pm 0,3\%$  relativ. Das Verfahren ist eine ausschließliche Mikromethode und eignet sich besonders gut zur Bestimmung kleiner Fluor-Mengen bis zu 1,5 mg Fluor maximal. Bei größerem Fluor-Gehalt wird ein aliquoter Teil des gebildeten Fluorides kolorimetriert.

T.-St. [VB 558]

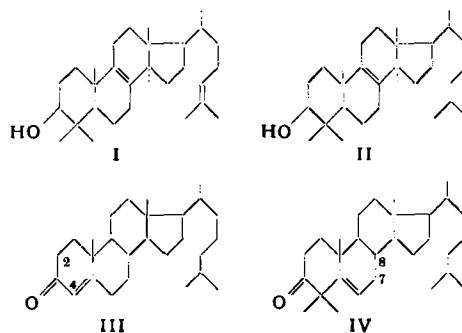
## Kolloquium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

am 24. Mai 1954

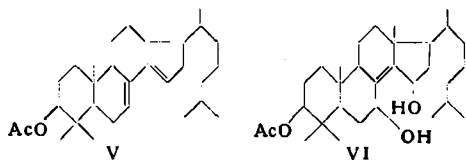
R. B. WOODWARD, Cambridge, Mass.: *Totalsynthese von Dihydro-lanosterin*.

Die Konstitution des Lanosterins (Lanostadienols, I), eines Sterins aus dem Wollfett der Schafe, ist in den vergangenen Jahren von L. Ruzicka, O. Jeger und Mitarbeitern durch Abbaureaktionen aufgeklärt worden. Durch die Totalsynthese des Hydrierungsproduktes von I, des Lanostenols (II), wurden nun die letzten Zweifel über dessen Konstitution beseitigt.

Als Ausgangsmaterial diente das Cholestenon (III), das mittels Methyljodid und Kalium-tert.-butylat in Stellung 4 direkt zweifach methyliert werden konnte. Das Methylierungsprodukt (IV) wurde reduziert und acetyliert, wonach sich durch Bromierung



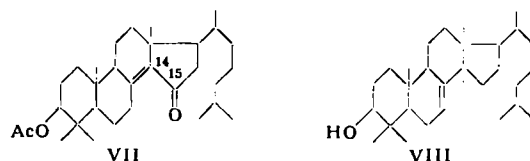
mit Brom-succinimid und Abspaltung von Bromwasserstoff in Stellung 7 eine zweite Äthylen-Bindung einführen ließ. Wie dies nach den Erfahrungen in der normalen Steroid-Reihe zu erwarten war, konnten die beiden Doppelbindungen mit Hilfe von sauren Katalysatoren verschoben werden. Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen (HCl in Chloroform bei  $-40^{\circ}\text{C}$ ) wurde in guter Ausbeute das Dien V erhalten. Mit Phthalmonopersäure in alkalischer Lösung konnte nun eine 1,4-Oxydation zum Diol VI erzielt



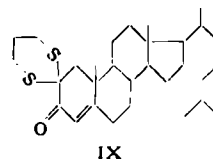
werden, das unter der Einwirkung von Säure zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton VII isomerisiert wurde. Die Methylierung dieser Verbindung in Stellung 14 gelang leicht mittels Methyljodid und Kalium-tert.-butylat. Nach der anschließenden reduktiven Entfernung der Ketogruppe in Stellung 15 nach *Wolff-Kishner* wurde das  $\Delta^7$ -Lanostenol (VIII) erhalten, das in saurer Lösung mit dem Dihydro-lanosterin (II) im Gleichgewicht steht. Aus dem Gleichgewichtsgemisch konnte synthetisches Dihydro-lanosterin (II) isoliert werden, das in allen Eigenschaften mit dem Hydrierungsprodukt des Lanosterins übereinstimmte.

Da der Eintritt der Methyl-Gruppen in Stellung 4 des Cholesterons (III) nicht ohne weiteres zu erwarten war, wurde die Me-

thylierung noch auf einem Umweg durchgeführt, bei dem eine Methylierung am C-Atom 2 durch Blockierung verhindert wurde.



2-Oxymethylen-cholestenon wurde mit Trimethylen-bis-p-Toluol-thiosulfonat umgesetzt, wobei das cyclische Thioketal IX erhalten wurde. Nach der zweifachen Methylierung und Entschwefelung mit Raney-Nickel wurde dasselbe 4,4-Dimethylcholestenon (IV) erhalten wie bei der direkten Methylierung von Cholestenon.



Da die Totalsynthese des Cholesterins und Cholestenons bereits vor einigen Jahren dem Vortragenden und seinen Mitarbeitern möglich war, kommt dieser Synthese des Dihydrolanosterins ebenfalls die Bedeutung einer Totalsynthese zu. —K. [VB 564]

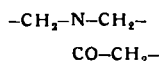
## Chemie und Physik synthetischer Fasern

Symposium vom 24. bis 26. März 1954 in London

Die Tagung wurde von der Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group im Institute of Electrical Engineers, London W.C.2. abgehalten. Am ersten Tag konnte der Vorsitzende *J. R. Whinfield*, der Erfinder der Terylene-Faser, mehr als 300 Tagungsteilnehmer, darunter zahlreiche Ausländer, begrüßen. Die Vorträge waren bereits vor dem Symposium als Manuskripte gedruckt an die Teilnehmer versandt worden, so daß sich die Referenten im wesentlichen auf Kommentare zu ihren Arbeiten beschränken konnten und somit reichlich Zeit für die Diskussion zur Verfügung stand. Vormittags wurden im allgemeinen zwei und nachmittags nur ein Thema behandelt. Die vorbildliche Zeiteinteilung und nicht zuletzt auch die jeweils eingeschalteten Kaffee- und Teepausen ermöglichten eine wirkliche Mitarbeit ohne Ermüden und die sich ergebenden fruchtbaren Diskussionen trugen zum Erfolg der Veranstaltung bei.

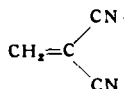
*R. HILL*, Welwyn-Hertfordshire: *Chemische Gesichtspunkte bei Fasern.*

Es wurden die wichtigsten, zu linearen Makromolekeln führenden Reaktionen wie Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition behandelt. Bei der Bildung von Polyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren können durch Nebenreaktionen Imidazol-, Succinimid-, Oxazol- und Glutarimid-Ringe entstehen, wobei es durch die Cyclisierung zum Kettenabbruch kommt. Verzweigung an linearen Ketten ist durch Ammoniak-Abspaltung zweier Amino-Gruppen unter Bildung einer NH-Gruppe und anschließende Kondensation mit einer Carboxyl-Gruppe der entspr. Dicarbonsäure bzw. eines Polyamids möglich:

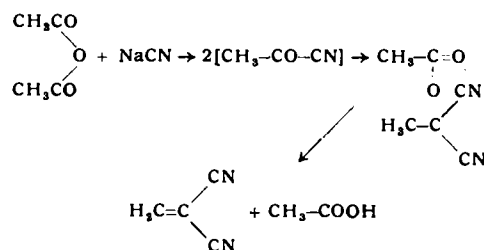


In der Reihe der Polyester wurden Mischkondensate aus Polyterephthalsäure-glykolester, Adipinester und Sebacinsäureester beschrieben. Es zeigen sich interessante Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

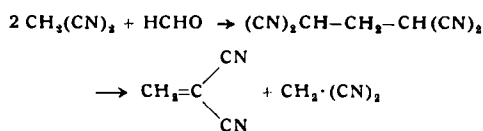
Auf der Suche nach neuen Monomeren wurde vor wenigen Jahren das Vinylidencyanid gefunden:



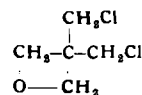
welches heute besonders als Komponente bei der Mischpolymerisation interessiert. Ein Weg zur Darstellung ist die Pyrolyse des 1-Acetoxy-1,1-dicyanoäthans:



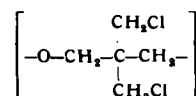
Eine elegante Synthese nimmt folgenden Verlauf:



Unter weiteren neuen Produkten wurde das Bis-(chlor-methyl)-oxa-cyclobutan genannt:



welches unter Ringaufspaltung zum Poly-bis-(chlor-methyl)-oxa-cyclobutan polymerisiert und folgende sich wiederholende Gruppe enthält:



Die Chemie des 1941 entdeckten Terylenes wurde an Vergleichszahlen und Diagrammen über die Dichte und Kristallstruktur sowie Schmelz- und Erweichungstemperaturen der Polyester aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Normalphthalsäure einerseits und Glykol andererseits diskutiert. Terylene ist kristallin und zeigt eine Dichte von 1,420, während die anderen Polyester amorph sind und Dichten unter 1,35 besitzen. Die Länge des