

In einer Arbeit zu unserem Thema hat *Francis*⁴⁾ bei der Prüfung des von ihm vorgeschlagenen molekülspektroskopischen Analysenverfahrens ebenfalls ein Paraffinöl analysiert. Wir haben die von ihm gefundenen Werte unter der Kennzeichnung „Öl X“ mit in Tabelle 6 aufgenommen. Die Übereinstimmung mit unserem Resultat für das Öl 2 ist überraschend gut. Da für die behandelten Produkte bestimmte Eigenschaftswerte gefordert werden, braucht die Ähnlichkeit des Aufbaus nicht zufällig zu sein.

Um einen allgemeinen Überblick zu erhalten, welcher Molekelaufbau vorliegen müsse, wenn aus dem Analysenergebnis eine „mittlere Molekel“ abgeleitet würde, rechneten wir die in Tabelle 6 wiedergegebenen Molanteile auf die Zahl der einzelnen Gruppen in der hypothetischen Moleköl des gefundenen mittleren Molgewichts um. Tabelle 7

Atomgruppe	Molanteile					
	(g/Mol)		(Mol/Mol)			
	Öl 1	Öl 2	Öl 3	Öl 1	Öl 2	Öl 3
CH ₃	78	81	72	5,2	5,4	4,8
CH ₂ p	148	112	164	10,6	8,6	11,7
CH ₂ K	43	58	41	3,1	4,1	2,9
CH ₂ n	48	59	45	3,4	4,2	3,2
CH	40	87	35	3,1	6,8	2,8

Tabelle 7

Gewichts- und zahlenmäßige Verteilung der Atomgruppen in Weißölen

enthält das Ergebnis. Danach würde die mittlere Moleköl in Öl 1 aus einem einfach methylierten Cyclopentan-Ring an einer zweifach durch Methyl-Gruppen verzweigten C₁₉-Kette bestehen. Die mittlere Moleköl des Öles 2 würde dagegen ein Dekalin mit mehreren teilweise verzweigten Seitenketten sein. Selbstverständlich ist damit nicht gemeint, daß sich so die tatsächlichen Strukturverhältnisse eindeutig ermitteln lassen, zumal sie auf das mittlere Molekulargewicht

wicht bezogen sind. Andererseits widersprechen derartige Bilder unseren heutigen Anschauungen über die Grundkomponenten von gesättigten Ölen nicht^{8b, 9)}.

Zeitbedarf und Fehlergrenzen des Verfahrens

Nach unseren bisherigen Erfahrungen können wir für die Dauer einer Analyse 4 $\frac{1}{2}$ h angeben.

Einwaagen und Küvettenfüllung ...	30 min
Spektrenregistrierung	90 min
Spektrenaussmessung	90 min
Berechnung der Endwerte	60 min

Bei planmäßiger Einteilung der Arbeiten ist eine Verkürzung möglich. Für die n-d-M-Methode benötigen wir 3 h.

Den maximalen Fehler der Methode haben wir zu $\pm 19\%$ abgeschätzt. Den größten Beitrag von $\pm 5\%$ liefert die Bestimmung der naphthenischen Anteile.

Für die Überlassung nennenswerter Mittel zur Beschaffung des eingesetzten IR-Spektrometers möchten wir den beteiligten Werken der Deutschen Erdöl- und Kabelindustrie, in Sonderheit Generaldirektor Dr. G. Schlicht, Hamburg und Direktor Dr. M. Förster, Köln, unseren herzlichen Dank aussprechen.

Ferner gilt unser Dank nochmals den genannten Herren der British Petroleum, Sunbury, die uns eine große Reihe der den Messungen zugrunde liegenden Substanzen zur Verfügung stellten. Eingegangen am 18. Oktober 1956 [A 793]

Berichtigung

In dem Aufsatz „Kinetic des Ionenaustauschs“ von Dr. F. Helfferich, diese Ztschr. 68, 693 [1956], sind Bilder vertauscht worden. Die Abbildungen sind folgenden Bildtexten zuzuordnen: Bild 4 der Bildunterschrift 5, Bild 5 der Bildunterschrift 6, Bild 6 der Bildunterschrift 7, Bild 7 der Bildunterschrift 4.

F. Helfferich

Zuschriften

Herstellung von reinem Perchlorylfluorid

Von Dr. J. E. SICRE und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de La Plata/Argentinien

Die Reaktion zwischen Fluor und Kaliumchlorat¹⁾ wurde als Methode entwickelt, um reines Perchlorylfluorid (FCLO₃) hoher Reinheit zu erhalten. Wesentlich ist, daß sowohl das Fluor wie das Salz frei von Verunreinigungen sind, und daß wasserfrei gearbeitet wird, auch muß die Temperatur tief, möglichst unterhalb von -20 °C gehalten werden. Durch Temperaturerhöhung wird der katalytische Zerfall des ebenfalls bei der Reaktion gebildeten Chlorylfluorids (FCLO₂) an der Oberfläche des Salzes stark beschleunigt. Ferner ist anzunehmen, daß die hierbei auftretenden primären Zerfallsprodukte mit dem Perchlorylfluorid (FCLO₃) weiterreagieren, und so die Ausbeute dieser thermisch stabilen Verbindung stark herabsetzen. Um lokale Überhitzungen auszuschalten, muß die Reaktionsgeschwindigkeit klein gehalten werden, auch muß sich das Salz in dünner Schicht im Reaktionsgefäß befinden, da sonst die Wärme nach außen zu langsam abgeführt wird. Reines FCLO₃ wurde so mit einer Ausbeute von 60 %, bezogen auf den Fluor-Verbrauch, erhalten. Als Nebenprodukte entstanden Chlor, Difluormonoxyd (F₂O), Chlorylfluorid (FCLO₂) und dessen Zerfallsprodukte. Die Reaktionsgase wurden zur Reinigung direkt über eine alkalische Lösung von Kaliumjodid geleitet, bei -183 °C ausgefroren und durch eine einmalige Vakuumdestillation von -130 auf -183 °C in absolut reines FCLO₃ überführt. Der Reinheitsgrad wurde durch Dampfdruckmessung und chemische Analyse (Fluor und Perchlorat-Bestimmung der Hydrolyseprodukte) sichergestellt.

Eingegangen am 8. Februar 1957 [Z 435]

¹⁾ A. Engelbrecht u. H. Atzwanger, Mh. Chem. 83, 1087 [1952]. H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 [1951]. H. Bode u. E. Klesper, diese Ztschr. 66, 605 [1954]. H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942]. A. Engelbrecht, diese Ztschr. 66, 442 [1954].

Ozonisierungsprodukte aus Cholesterin

Von Prof. Dr. H. LETTRÉ und Dr. A. JAHN

Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Ältere¹⁾ und neuere²⁾ Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf Cholesterin oder seine Ester haben nicht zu definierten Reaktionsprodukten geführt. Bei längerer Einwirkung von Ozon wird über die für eine Doppelbindung berechnete Menge hinaus Sauerstoff aufgenommen. 1934 hat K. Bonstedt im Windauischen Laboratorium ein kristallisiertes Produkt der Umsetzung von Cholesterylacetat mit Ozon in Eisessig erhalten; die Befunde sind unseres Wissens nicht veröffentlicht worden. Im Zusammenhang mit der Prüfung von Ozoniden einerseits, von Sterin-Derivaten andererseits auf eine cytotoxische Wirkung haben wir uns erneut mit der Umsetzung von Cholesterin, bzw. seines Acetats mit Ozon befaßt.

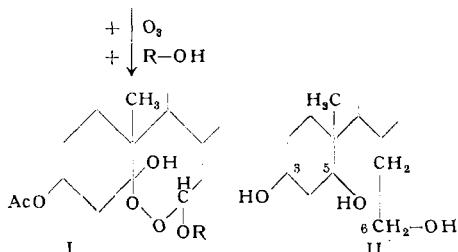
Durch Ozonisierung bei -50 °C wurden Überozonisierungen zu vermeiden gesucht; der Endpunkt der Einwirkung wurde durch bleibende Blaufärbung der Lösung festgelegt. Als Lösungsmittel wurden Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff oder diese Lösungsmittel im Gemisch mit Alkoholen verwendet. Es ist uns bisher nicht gelungen, ein kristallisiertes Produkt mit den Eigenschaften eines Ozonids zu erhalten, das nur drei zusätzliche Sauerstoff-Atome aufgenommen hat; die bei der Ozonisierung in alkohol-freiem Lösungsmittel in geringer Menge kristallin erhaltenen Produkte sollen später beschrieben werden. Kristalline Produkte wurden aus alkohol-haltigen Lösungsmitteln erhalten. Ihre Zusammensetzung zeigt die Aufnahme von 1 Mol Ozon und 1 Mol des verwendeten Alkohols (Methanol, Äthanol oder Amylalkohol) in die Sterin-Moleköl an. Wir sehen in Übereinstimmung mit

¹⁾ O. v. Fürth u. G. Felsenreich, Biochem. Z. 69, 416 [1915]; dort weitere ältere Literatur.

²⁾ M. Berenstein, A. Georg u. E. Brinar, Helv. chim. Acta 29, 258 [1946].

*Criegee*³⁾ in ihnen die Stabilisierungsprodukte aus dem über ein Primärozonid entstandenen Zwitterion und dem im Medium vorhandenen Alkohol. Nach dem IR-Spektrum ist keine Carbonyl-Bande vorhanden, während die einer Hydroxyl-Gruppe und einer Äther-Gruppe deutlich ist. Die Äther-Gruppe läßt sich auch durch die Alkoxy-Bestimmung quantitativ erfassen. Die amorphen Produkte, die bei der Ozonisierung ohne Alkohol-Zusatz erhalten werden, zeigen eine deutliche Carbonyl-Bande. Die kristallinen Verbindungen scheiden aus KJ in Eisessig die einem aktiven Sauerstoff entsprechende Menge Jod aus. Negativ ist hingegen die von *Criegee*⁴⁾ als für die Hydroperoxyd-Gruppe spezifisch angesehene Reaktion mit Bleitetraacetat. Deshalb nehmen wir die Formulierung I an, wobei die Stellung der Hydroxyl-Gruppe an C-5 dadurch begründet wird, daß sie nicht veresterbar ist. Durch Reduktion mit LiAlH₄ lassen sich die Verbindungen in ein kristallisiertes Triol C₂₇H₅₀O₃ überführen, das 5,6-Secocolestan(?)⁵⁾, 3,5,6-triol (II), in dem die sterische Anordnung der Hydroxyl-Gruppe an C-5 noch unbestimmt ist.

Cholesterylacetat



II erhält man auch durch Einwirkung von LiAlH₄ auf die in alkohol-freien Lösungsmitteln hergestellten Ozonisierungsprodukte oder auf die durch Oxydation von Cholesterylacetat mit CrO₃ erhaltenen Säuren.

Eingegangen am 29. März 1957 [Z 449]

Darstellung von Sterin-polyalkoholen durch Reduktion von Ozoniden

Von Prof. Dr. H. LETTRE und Dipl.-Chem. D. HOTZ
Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Die Reduktion der Ozonide mit LiAlH₄ ist bei heterocyclischen⁵⁾ und aliphatischen⁶⁾ Verbindungen angewendet worden. Ozonisierungsprodukte des Cholesterins wurden nach gleicher Methode in das 5,6-Secocolestan(?)⁵⁾-3,5,6-triol C₂₇H₅₀O₃ übergeführt⁷⁾. Analog haben wir aus Sitosterylacetat das 5,6-Secosito stan(?)⁵⁾-3,5,6-triol C₂₉H₅₄O₃ dargestellt (farblose Blättchen, Fp 193 °C). Stigmasterin (I) enthält zwei Doppelbindungen, eine im Ringsystem und eine in der Seitenkette der Molekel. Unter Schutz der Doppelbindung im Ringsystem durch Addition von Brom konnte E. Fernholz⁸⁾ selektiv eine Spaltung der Doppelbindung der Seitenkette durch Ozon herbeiführen und so die Δ⁵-3β-Oxy-bisnorcholsäure erhalten. Wir ozonisierten Stigmasterylacetat in Chloroform-Lösung bei -50 °C, entfernten das Lösungsmittel und reduzierten das gesamte Ozonid mit LiAlH₄. Es wurde so in einer

Ausbeute von 60% d.Th. das 5,6-Secobisnor-cholan(?)⁵⁾-3,5,6,22-tetrol C₂₄H₄₀O₄ (II) erhalten (farblose Kristalle, Fp 223–24 °C).

Die so leicht zugänglichen Polyalkohole werden von uns als Ausgangsmaterialien für weitere Umsetzungen verwendet. Wir haben die Reaktionsfolge daher auf weitere ein- oder zweifach ungesättigte Sterin-Derivate übertragen. Es ist uns bisher nicht gelungen, von dem dreifach ungesättigten Ergosterin direkt zu einem definierten Polyalkohol zu kommen.

Eingegangen am 29. März 1957 [Z 450]

Katalytische Phenyllierung der Chlor-Aromaten mit Phenyl-lithium

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dipl.-Chem. J. SAUER und A. HAUSER

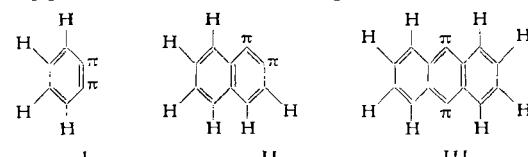
Institut für Organische Chemie der Universität München

Bei der Reaktion der Aryl-halogenide mit Phenyl-lithium¹⁾ sowie mit Alkali-amiden²⁾ vollziehen sich nucleophile Substitutionen über „Arine“. Die unterschiedlichen Reaktivitätsfolgen der Halogen-Aromaten—bei der erstgenannten Reaktion F > Cl > Br, bei der zweiten F ≈ Cl < Br > J³⁾—weisen auf verschiedene Chemismen der Arin-Bildung hin. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für die Überführung des Chlorbenzols in Benz-in (I) mit Phenyl-lithium sowie mit Lithium-piperidid verhalten sich wie 1:70³⁾.

Chlorbenzol liefert nach 10 h Kochen mit 2,2 Äquivalenten Phenyl-lithium in Äther 17% Diphenyl; setzt man dem System in 3 h-Abständen 3 mal 20 Mol-% Piperidin zu, dann schnellt die Diphenyl-Ausbeute auf 61% hoch; daneben findet man 13% N-Phenyl-piperidin. Das Formelschema a–e bietet die Deutung und zeigt, daß die Rolle des Piperidins einer Hauptvalenz-Katalyse entspricht:

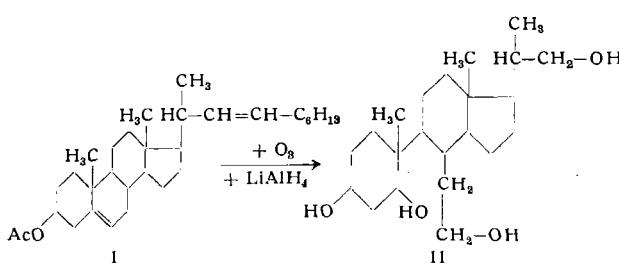
- a) C₆H₅—Li + H—P (= Piperidin) → C₆H₆ + Li—P
- b) C₆H₅—Cl + Li—P → C₆H₄ (Benz-in) + LiCl + H—P
- c) C₆H₄ + C₆H₅Li → o-Li-Diphenyl
- d) C₆H₄ + H—P → C₆H₅—P
- e) o-Li-Diphenyl + H—P → C₆H₅—C₆H₅ + Li—P

Um das in b entstehende Benz-in (I) konkurrieren die in der Lösung vorhandenen Basen; die höhere Konzentration des Phenyl-lithiums läßt d hinter e zurücktreten. Das in b verbrauchte Lithium-piperidid wird in a und e zurückgebildet.



Aryl-halogenid	Rk-zeit h	Produkt	Ausbeute in % d. Th. ohne Zusatz	Ausbeute in % d. Th. mit Piperidin-Katalyse
Chlor-benzol	10	Diphenyl	17	61
Brom-benzol	10	Diphenyl		60
Jod-benzol	10	Diphenyl		46
1-Chlor-naphthalin	8	35 % 1-Phenyl- und 65 % 2-Phenyl-naphthalin	24	66
4-Chlor-diphenyl	6	56% m- und 44 % p-Terphenyl	18	55
9-Chlor-phenanthren ...	1	9-Phenyl-phenanthren	13	58
“ ” (+ n-C ₄ H ₉ -Li)	14	9-n-Butyl-phenanthren	57	45
9-Chlor-anthracen	1	9-Phenyl-anthracen	9	11

Tabelle 1



³⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953]; G. Lohaus, Chem. Ber. 87, 1708 [1954]; R. Criegee, A. Kerckow u. H. Zinke, Chem. Ber. 88, 1878 [1955].

⁴⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

⁵⁾ M. Hinder u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 33, 1308 [1950]. B. Witkop u. B. Patrick, J. Amer. chem. Soc. 74, 3855 [1952].

⁶⁾ F. L. Greenwood, J. org. Chem. 20, 803 [1955].

⁷⁾ H. Lettré u. A. Jahn, diese Ztschr. 69, 266 [1957].

⁸⁾ E. Fernholz, Liebigs Ann. Chem. 507, 128 [1933].

Diese freie Konkurrenz um das C₆H₄ (I) tut dessen Natur als Zwischenstufe („Delle“ im Energieprofil) unzweifelhaft dar⁴⁾. Darüber hinaus eröffnet die Katalyse mit sek. Aminen einen brauchbaren Weg zur Überführung der billigen Chlor-Aromaten in die betreffenden Phenyl-aromaten (vgl. Tab. 1). Die Ausbeute-Unterschiede in der unkatalysierten und katalysierten Reaktion sind besonders groß, wenn man vor vollständigem Verbrauch des Aryl-chlorids unterbricht. So läßt bei 1-stündiger Reaktion des 9-Chlor-phenanthrens mit Phenyl-lithium der Zusatz von 3mal 12 Mol-% Piperidin die Ausbeute an 9-Phenyl-phenanthren von 13

¹⁾ R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954]; Liebigs Ann. Chem. 594, 137 [1955].

²⁾ J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith u. C. W. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 75, 3290 [1953].

³⁾ R. Huisgen u. J. Sauer, unveröffentl.

⁴⁾ Vgl. auch die Dien-Additionen: G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 [1956]; G. Wittig u. R. Ludwig, diese Ztschr. 68, 40 [1956].