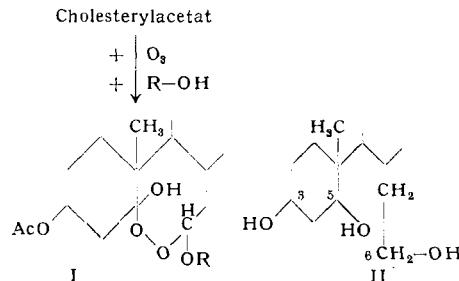


*Criegee*³) in ihnen die Stabilisierungsprodukte aus dem über ein Primärozonid entstandenen Zwitterion und dem im Medium vorhandenen Alkohol. Nach dem IR-Spektrum ist keine Carbonyl-Bande vorhanden, während die einer Hydroxyl-Gruppe und einer Äther-Gruppe deutlich ist. Die Äther-Gruppe läßt sich auch 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 LiAlH_4 lassen sich die Verbindungen in ein kristallisiertes Triol $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_3$ überführen, das 5,6-Secocolestan(?)³, 5,6-triol (II), in dem die sterische Anordnung der Hydroxyl-Gruppe an C-5 noch unbestimmt ist.



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 LiAlH_4 ist bei heterocyclischen⁵) und aliphatischen⁶) Verbindungen angewendet worden. Ozonisierungsprodukte des Cholesterins wurden nach gleicher Methode in das 5,6-Secocolestan(?)³-3,5,6-triol $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_3$ übergeführt⁷). Analog haben wir aus Sitosterylacacetat das 5,6-Secosito-stan(?)³-3,5,6-triol $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{O}_3$ 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. Fernholz*⁸) selektiv eine Spaltung der Doppelbindung der Seitenkette durch Ozon herbeiführen und so die Δ^5 -3 β -Oxy-bisnorcholsäure erhalten. Wir ozonisierten Stigmasterylacacetat in Chloroform-Lösung bei -50 °C, entfernten das Lösungsmittel und reduzierten das gesamte Ozonid mit LiAlH_4 . Es wurde so in einer

Ausbeute von 60% d.Th. das 5,6-Secobisnor-cholan(?)³-3,5,6,22-tetrol $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (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 Phenylierung der Chlor-Aromaten mit Phenyl-lithium

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

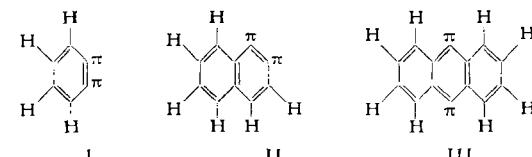
Institut für Organische Chemie der Universität München

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 $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br}$, bei der zweiten $\text{F} \approx \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}^3$)—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:

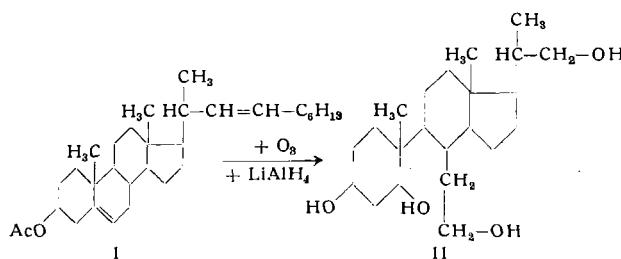
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} + \text{H-P} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Li-P}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Li-P} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4$ (Benz-in) + $\text{LiCl} + \text{H-P}$
- $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \rightarrow \text{o-Li-Diphenyl}$
- $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{H-P} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{P}$
- $\text{o-Li-Diphenyl} + \text{H-P} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Li-P}$

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
“ ” (+ $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$)	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. Körckow 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 C_6H_4 (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].