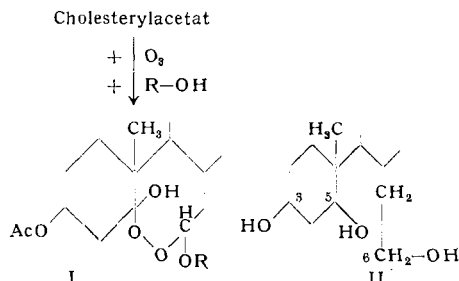


Criegee³⁾ in ihnen die Stabilisierungsprodukte aus dem über ein Primärozonid entstandenen Zwitterion und dem im Medium vorhandenen Alkohol. Nach dem IR-Spektrum ist keine Carbonyl-Bande vorhanden, während die einer Hydroxyl-Gruppe und einer Äther-Gruppe deutlich ist. Die Äther-Gruppe läßt sich auch durch 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 Criegee⁴⁾ 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-Secocholestan(2)-3,5,6-triol (II), in dem die sterische Anordnung der Hydroxyl-Gruppe an C-5 noch unbestimmt ist.



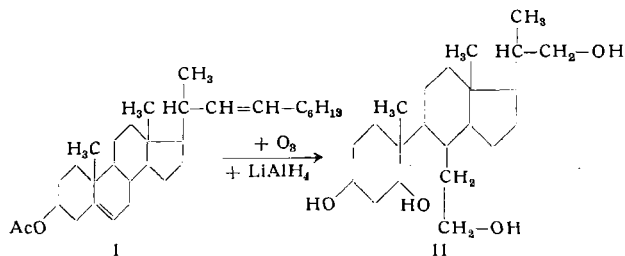
II erhält man auch durch Einwirkung von LiAlH₄ auf die in alkohol-freien Lösungsmitteln hergestellten Ozonisierungsprodukte oder auf die durch Oxydation von Cholesterylacetat mit CrO₃ erhaltenen Säuren.

Eingegangen am 29. März 1957 [Z 449]

Darstellung von Sterin-polyalkoholen durch Reduktion von Ozoniden

Von Prof. Dr. H. LETTRÉ 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-Seco-cholestan(2)-3,5,6-triol C₂₇H₅₀O₃ übergeführt⁷⁾. Analog haben wir aus Sitosterylacetat das 5,6-Seco-sitostan(2)-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-bisnorcholensäure 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



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].

Ausbeute von 60 % d.Th. das 5,6-Seco-bisnor-cholestan(2)-3,5,6,22-tetrol C₂₂H₄₀O₄ (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

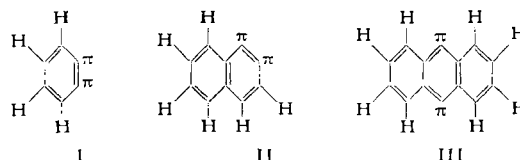
Institut für Organische Chemie der Universität München

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 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 schnell 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	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

Diese freie Konkurrenz um das C₆H₄ (I) tut dessen Natur als Zwischenstufe („Delle“ im Energieprofil) unzweifelhaft dar⁴⁾. Dar ber 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 3 mal 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, unveröffentlicht.

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].