

Diergosteryl-phosphorsäure:

Die Darstellung schließt sich ganz an die für Dicholesteryl-phosphorsäure gegebene an. Umkrystallisation aus Pyridin.

Dicholesteryl-[β -chlor-äthyl]-phosphorylester.

Nachdem Versuche, diesen Körper durch Einwirkung von [β -Chlor-äthyl]-phosphorylchlorid auf Cholesterin in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung und Erwärmen darzustellen, nicht das gewünschte Produkt, sondern den Cholesteryläther vom Schmp. 194⁰ (Dibromverbindung: Schmp. 138⁰, Misch-Schmp. keine Depression) ergeben hatten, wurde die Reaktion in Pyridin-Lösung vorgenommen: 9 g Cholesterin werden in 40 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Kühlung 2.5 g [β -Chlor-äthyl]-phosphorylchlorid zutropfen gelassen. Unter Erwärmung und Violettfärbung, die aber bald verschwindet, tritt die Reaktion ein, und es scheidet sich das Pyridin-Chlorhydrat aus. Nach Stehen über Nacht wird die Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich zuerst farblose Flocken abscheiden, die aber bald krystallin erstarren. Ausbeute an Rohprodukt 12 g. Man krystallisiert aus Äthylalkohol um, dem man einige Tropfen Benzol zugesetzt hat. Perlmutterglänzende Prismen vom Schmp. 158⁰.

0.1523 g Sbst.: 0.4166 g CO₂, 0.1465 g H₂O. — 0.3244 g Sbst.: 0.0477 g AgCl.
C₅₆H₉₆O₄PCl (899.3). Ber. C 74.73, H 10.76, Cl 3.94. Gef. C 74.60, H 10.76, Cl 3.64.

Diesen Körper mit Trimethylamin in Toluol-Lösung in den Cholin-ester umzuwandeln, gelang bis jetzt nicht.

Diergosteryl-[β -chlor-äthyl]-phosphorylester.

1.8 g Ergosterin werden in 15 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 0.5 g [β -Chlor-äthyl]-phosphorylchlorid versetzt. Unter starker Erwärmung und Gelbfärbung der Lösung tritt erst nach längerem Stehen Ausscheidung des Pyridin-Chlorhydrats ein. Man gießt in Eiswasser, wobei eine gelbliche Gallerte ausfällt. Diese wird abgesaugt und auf Tonscherben im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung löst man sie aus Äthylalkohol unter Zusatz von wenig Benzol um. Submikroskopische Krystalle vom Schmp. 165—167⁰.

0.1472 g Sbst.: 0.4024 g CO₂, 0.1434 g H₂O. — 0.2836 g Sbst.: 0.0478 g AgCl.
C₅₆H₉₆O₄PCl (899.3). Ber. C 74.73, H 10.76, Cl 3.94. Gef. 74.56, H 10.90, Cl 4.17.

388. P. Lipp und H. Seeles: Neue Bildungsweise des 2-Phenyl-pyrrolins.

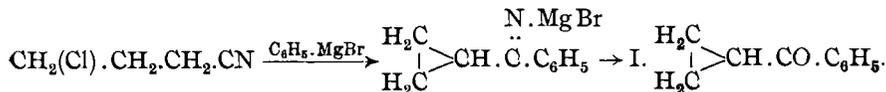
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 8. August 1929.)

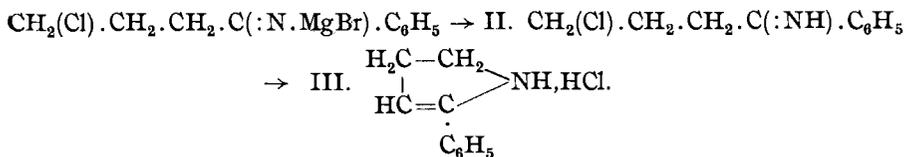
Im Verlauf einer Untersuchung über die Bildungs-Bedingungen des Cyclopropanons¹⁾, über die später im Zusammenhang berichtet werden soll, benötigten wir Phenyl-cyclopropyl-ke-ton (I) in größeren Mengen. Zu

1) vergl. P. Lipp und C. Padberg, B. 54, 1316 [1921]; Seeles, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen, 1929, noch nicht veröffentlicht.

seiner Gewinnung beschritten wir anfänglich den gleichen Weg, der de Booseré zum Cyclopropyl-äthyl-keton führte²⁾:



Die Umsetzung von γ -Chlor-butyronitril mit Phenyl-magnesiumbromid lieferte aber überraschenderweise nicht das gesuchte Keton, sondern salzsaures 2-Phenyl-pyrrolin (III), das Gabriel und Colman³⁾ bereits eingehend beschrieben haben. Die dabei beobachteten Erscheinungen sprechen dafür, daß zunächst die CN-Gruppe in normaler Weise mit der Grignard-Lösung in Reaktion tritt unter Bildung von [γ -Chlor-propyl]-phenyl-ketimin (II), und daß dieses erst beim Erwärmen seiner ätherischen Lösung oder besser für sich den intramolekularen Ringschluß erfährt unter Übergang des nicht ionogen gebundenen Halogens in ionogene Bindung⁴⁾:



Wir haben uns nicht damit begnügt, den Identitäts-Nachweis unseres 2-Phenyl-pyrrolins mit der von Gabriel und Colman beschriebenen Verbindung auf analytischem Wege zu führen, sondern wir haben außerdem nach den Angaben dieser Autoren auch die Ring-Aufspaltung mittels Phthalsäure-anhydrids zum γ -Phthalimido-propiophenon durchgeführt.

Der eigenartige Pyrrolin-Ringschluß aus in γ -Stellung halogenierten Ketiminen, wie sie mit Hilfe von Grignard-Verbindungen verhältnismäßig leicht zugänglich sind, läßt sich vermutlich zu einer brauchbaren Darstellungsmethode für in 2-Stellung substituierte Pyrroline ausarbeiten. Wir beabsichtigen jedoch nicht, dieses Arbeitsgebiet weiter zu verfolgen, da J. B. Cloke⁵⁾, der fast gleichzeitig und unabhängig von uns, von ganz anderen Überlegungen ausgehend, die gleichen Beobachtungen machte, ein ähnliches Programm aufgestellt hat.

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

Zu einer Grignard-Lösung aus 78 g Brom-benzol (= rd. $\frac{1}{2}$ Mol.) ließen wir unter Eiskühlung 25.7 g γ -Chlor-butyronitril (= $\frac{1}{4}$ Mol.) in wenig absol. Äther tropfenweise fließen. Wir kochten zur Vervollständigung der Umsetzung 2 Stdn. unter Rückfluß und zersetzten dann den Grignard-Komplex mit Eis-Chlorammonium-Lösung. Aus der gewaschenen und scharf getrockneten Äther-Lösung versuchten wir zunächst, durch Einleiten von Chlorwasserstoff das salzsaure Salz des darin vermuteten Ketimins zu fällen,

²⁾ Bull. Soc. chim. Belgique **32**, 26 [1923].

³⁾ B. **41**, 513 [1908].

⁴⁾ Zur Bildung dieses Heterorings aus γ -Chlor-buttersäure-Abkömmlingen vergl. auch P. Lipp und F. Caspers, B. **58**, 1011 [1925].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1174 [1929]; C. **1929**, I 3104.

⁶⁾ Für die dankenswerterweise wiederum Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung standen.

jedoch ohne Erfolg. Wir trennten dann die Reaktionsprodukte durch Fraktionierung im Vakuum, wobei bis 115^o (4 mm) flüssige Anteile übergingen, deren Natur wir noch nicht eingehender untersucht haben. Der feste Rückstand, etwas mehr als $\frac{1}{3}$ der gesamten Reaktionsprodukte, bestand aus dem salzsaurer Salz des 2-Phenyl-pyrrolins, das in Äther praktisch unlöslich ist, also erst in der Wärme aus [γ -Chlor-*n*-propyl]-phenyl-ketimin entstanden sein konnte. Wir änderten infolgedessen bei einem zweiten Ansatz die Methode der Aufarbeitung dahin ab, daß wir den Äther-Rückstand $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100^o digerierten, die abgeschiedene Krystallmasse durch mehrmaliges Ausziehen mit Essigester von öligen Reaktionsprodukten befreiten und schließlich aus Essigester-Alkohol umkrystallisierten: Schmp. 206—207^o; Gabriel und Colman geben für den Schmp. 210—212^o unter Sintern ab 200^o an.

Zur Gewinnung des freien 2-Phenyl-pyrrolins zerlegten wir das Salz mit Kalilauge, bliesen mit Dampf ab, sättigten das Destillat mit Pottasche und zogen erschöpfend mit Äther aus; Sdp.₁₁ 118^o; Erstarr.-Pkt. 45^o, entsprechend den Angaben von Gabriel und Colman.

0.2234 g Sbst.: 0.6759 g CO₂, 0.1536 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 16.1 ccm N (15^o, 758 mm).

C₁₀H₁₁N (145.09). Ber. C 82.71, H 7.64, N 9.66. Gef. C 82.53, H 7.69, N 9.42.

Ring-Spaltung: 0.4 g 2-Phenyl-pyrrolin haben wir nach der von Gabriel und Colman gegebenen Vorschrift mit Phthalsäure-anhydrid erhitzt. Aus der in wenig Alkohol aufgenommenen Schmelze krystallisierte γ -Phthalimido-propio-phenon in glänzenden Nadeln vom Schmp. 131—132^o, entsprechend der Literatur-Angabe, aus.

389. Alfred Rieche und Fritz Hitz:

Über Monomethyl-hydroperoxyd. (III. Mitteil. über Alkylperoxyde¹.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

Eingegangen am 21. August 1929.)

Das Hydroperoxyd ist ein für den Ablauf biologischer Oxydationen und Reduktionen sehr wichtiger Körper. Wir wissen heute noch nicht sicher, in welcher Form es sich in der Zelle bildet und umsetzt. So nahe die Beziehungen der Alkylperoxyde zum Hydroperoxyd auch sind, ist es doch unwahrscheinlich, daß die Alkylperoxyde in der Natur eine Rolle spielen. Dagegen kommt den Oxyalkyl-peroxyden und da wohl besonders den Oxyalkyl-hydroperoxyden, wie sie aus den Aldehyden und Hydroperoxyd entstanden gedacht werden können, als Zwischenprodukten für den Ablauf biologischer Oxydationen vielleicht Bedeutung zu. Diese Mono-oxyalkyl-hydroperoxyde, R.CH(OH).OO.H, sind zwar noch nicht synthetisiert worden, treten aber nach der Anschauung Wielands²) wohl als Produkte halbseitiger Hydrolyse von Bis-oxyalkyl-peroxyden oder auch im ersten Augenblick des Zusammenfügens von Aldehyd und Hydroperoxyd intermediär auf. G. Woker³) glaubte dieses System H₂O₂ + Aldehyd

¹) I. und II. Mitteil.: A. Rieche, B. **61**, 951 [1928], **62**, 218 [1929]; IV. Mitteil.: E. Lederle und A. Rieche, erscheint in einem der nächsten Berichte-Hefte; siehe auch Ztschr. angew. Chem. **42**, 814 [1929].

²) H. Wieland und A. Winkler, A. **431**, 301 [1923], u. zw. S. 310.

³) B. **49**, 2311 [1916], **50**, 1223 [1917]; daselbst weitere Literatur.