

erörtert worden. Am meisten auffallend war die Erkenntnis, daß dem Stoffwechsel Reduktionsmittel von deutlich abgestuftem, immer negativerem Potential zur Verfügung stehen, wenn der Wasserstoff zunächst als $-OH$ an Sauerstoff (Ascorbinsäure etwa $+0.1$ Volt), dann als $-SH$ an Schwefel (Gluthathion ± 0.0 Volt) und schließlich als NH an Stickstoff (Leuko-lactoflavin -0.2 Volt) gebunden auftritt¹¹⁾.

Diese Betrachtungen von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg sind in einem Vortrag von R. Kuhn¹²⁾ durch den Hinweis ergänzt worden, daß das Potential des Pyocyanins (-0.25 Volt) demjenigen der Flavine nahe liegt. Die Zahl -0.25 Volt war der Monographie von L. Michaelis¹³⁾ entnommen, wo sie als Potential gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode angegeben wird. In Wirklichkeit sind aber dort die Potentiale gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode wiedergegeben. Der Vergleichswert für Pyocyanin lautet -0.03 Volt. In der ausführlichen Mitteilung von Th. Wagner-Jauregg, H. Rauen und E. F. Möller¹⁴⁾, die colorimetrisch das Potential von Lactoflavin mit Pyocyanin und Rosindulin verglichen haben, ist der Druckfehler in der Monographie bereits berücksichtigt und der richtige Wert für Pyocyanin angegeben.

Bald darauf hat auch K. G. Stern in diesen Berichten¹⁵⁾ mit großer Ausführlichkeit die im Vortrags-Referat¹²⁾ angegebene Zahl berichtigt und auf den Druckfehler in der Monographie von L. Michaelis hingewiesen. An den früher gezogenen Schlußfolgerungen ändert sich nichts, sie erhalten nur noch erhöhte Bedeutung. Man erkennt nämlich, daß die Leuko-flavine ganz besonders starke Reduktionsmittel sind, an die auch das Leuko-pyocyanin bei weitem nicht heranreicht.

Der Rockefeller-Foundation sprechen wir für die Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

239. L. v. Vargha:

Zur Kenntnis der Acylwanderung in der Zuckergruppe.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität, Szeged.]

(Eingegangen am 7. Juni 1934.)

Vor einigen Jahren hat K. Josephson durch Tritylierung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose eine Substanz erhalten, der er — entsprechend ihrer Synthese — die Formel einer 3-Acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose zuerteilte¹⁾. Später verwendete er die Substanz, die am Kohlenstoffatom 5 die einzige freie Hydroxylgruppe tragen soll, zur Synthese eines Glucose-phosphorsäure-esters²⁾, in dem also der 5-Phosphorsäure-ester der Gluco-furanose — eine in biochemischer Hinsicht interessante Substanz — vorliegen soll.

¹¹⁾ R. Kuhn, Über Flavine, IX. Internat. Chemie-Kongreß, Madrid 1934.

¹²⁾ Referat: Angew. Chem. **47**, 105 [1934].

¹³⁾ Oxydations-Reduktions-Potentiale, 2. Aufl., Berlin 1933, J. Springer, S. 123.

¹⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **224**, 67 [1934].

¹⁵⁾ B. **67**, 654 [1934].

¹⁾ K. Josephson, A. **472**, 217 [1929]; Svensk. kem. Tidskr. **41**, 99 [1929].

²⁾ K. Josephson u. S. Proffe, Biochem. Ztschr. **258**, 147 [1933].

Zum Studium des Gluco-furanose-Typs beabsichtigten wir die Untersuchung der bisher unbekanntenen 5-Methyl-glucofuranose. Zur Synthese dieser Substanz erschien uns die 3-Acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose von K. Josephson als geeignetes Ausgangsmaterial, aus dem durch Methylierung und nachträgliche Abspaltung der Aceton-, Acetyl- und Trityl-Gruppen die 5-Methyl-glucofuranose entstehen müßte.

Die Methylierung der genau nach den Vorschriften K. Josephsons hergestellten Substanz wurde nach Purdie mit Jodmethyl und Silberoxyd ausgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich eine schön krystallisierende Substanz isolieren, die nach der Analyse eine Monoaceton-acetyl-methyl-trityl-glucose darstellt. Nun wurde zuerst die Acetylgruppe mit Hilfe von wäßrig-alkohol. Natronlauge abgespalten und die entstandene amorphe Monoaceton-methyl-trityl-glucose isoliert. Die Entfernung der Aceton- und Tritylgruppen geschah in einer Operation mit Essigsäure. Aus der Lösung konnte man eine krystalline Monomethyl-glucose isolieren, die mit Phenyl-hydrazin ein schön krystallisierendes Osazon lieferte.

Jedoch zeigten die Eigenschaften sowohl der gewonnenen Monomethyl-glucose, als auch ihres Osazons große Ähnlichkeit mit den Konstanten der 3-Methyl- α -*d*-glucose bzw. des 3-Methyl-glucosazons³⁾. Diese weitgehende Übereinstimmung veranlaßte uns, die Konstitution unserer Monoaceton-acetyl-methyl-trityl-glucose näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir die 3-Methyl-monoaceton-glucose⁴⁾ trityliert und acetyliert. Das erhaltene Produkt erwies sich mit unserer auf anderem Wege hergestellten Substanz vollkommen identisch. Es ergibt sich also, daß die Substanz die 3-Methyl-5-acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose ist (I) und nach der Hydrolyse an Stelle der erwarteten 5-Methyl-glucose die 3-Methyl-*d*-glucose erhalten wurde.

Aus den geschilderten experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß eine Wanderung der Acetylgruppe von 3 nach 5 erfolgt sein mußte; es fragt sich nur, wann diese Acylwanderung stattgefunden hat. Die Konstitution der 3-Acetyl-monoaceton-glucose^{1) 5)} kann als gesichert gelten; dagegen fehlen experimentelle Beweise für die Konstitution der 3-Acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose von K. Josephson. Es ist zwar möglich, daß die Acylwanderung erst bei der Methylierung stattgefunden hat; da jedoch die Isolierung der letztgenannten Substanz aus wäßrig-pyridinscher, d. i. schwach alkalischer Lösung, also unter Umständen erfolgt, welche die Wanderung von Acylradikalen begünstigen, erscheint es uns möglich, daß die Substanz von K. Josephson ein Gemisch von 3-Acetyl-6-trityl- und 5-Acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose darstellt und somit auch die Einheitlichkeit des daraus synthetisierten Glucose-phosphoraäure-esters fraglich ist.

Acylwanderungen an partiell acetylierten und benzoilierten Derivaten der Glucose sind mehrfach beobachtet worden^{1), 5), 6)}, wobei die Verschiebung des Acyls immer von einer sekundären an die primäre Hydroxylgruppe

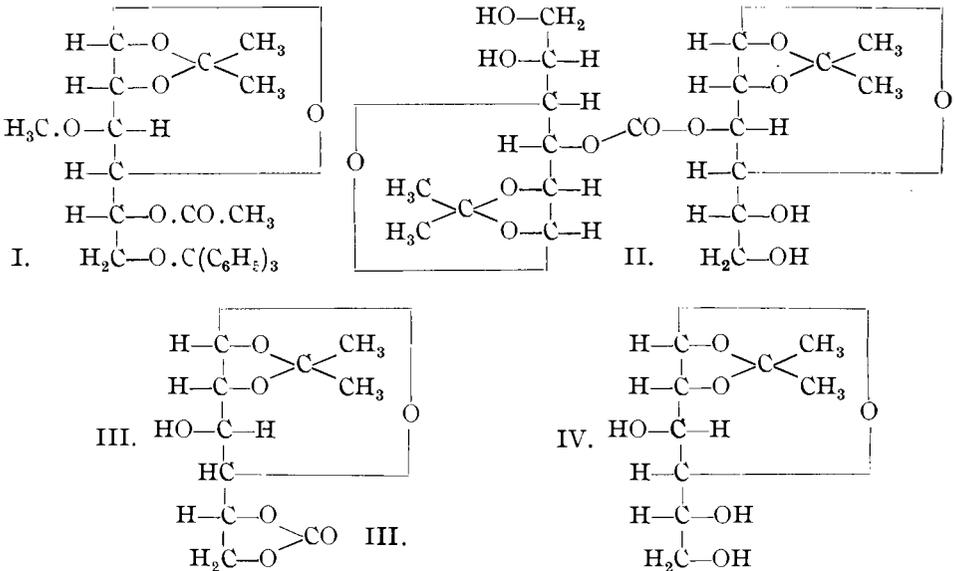
¹⁾ C. G. Anderson, W. Charlton u. W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1329.

⁴⁾ K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. **61**, 1740 [1928].

⁵⁾ H. Ohle, E. Euler u. R. Lichtenstein, B. **62**, 2885 [1929].

⁶⁾ H. Ohle, B. **57**, 403 [1924]; B. Helferich u. A. Müller, B. **63**, 2142 [1930]; P. Brigl u. H. Grüner, A. **495**, 66 [1932].

erfolgte. Vor kurzem konnten P. Brigl und R. Schinle⁷⁾ die Wanderung des Benzoylradikals von 2 nach 5, bzw. von 2 nach 4 beweisen, nun ist die Wanderung der Acetylgruppe von 3 nach 5 beobachtet worden. Die Acylwanderung scheint also regelmäßig in der Richtung der primären Hydroxylgruppe vor sich zu gehen.



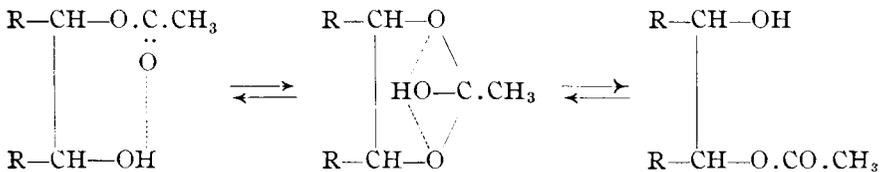
Um weitere Einblicke in das Wesen der Acylwanderungen zu gewinnen, wurden noch die Eigenschaften des Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen säure-esters untersucht. Die Darstellung dieser bisher noch nicht beschriebenen Substanz erfolgte analog wie die der 3-Acetyl-monoaceton-glucose. Diaceton-glucose reagiert in Pyridin-Lösung mit der berechneten Menge Phosgen glatt unter Bildung des Bis-(diaceton-glucose)-3.3'-kohlen säure-esters, der durch partielle Hydrolyse mit Essigsäure unter Abspaltung von zwei Acetongruppen den Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen säure-ester (II) liefert. Die Substanz II kann man aus Handels-Essigester unverändert umkrystallisieren, beim Acetylieren in Pyridin gibt sie ein Tetraacetat, und beim Reacetonieren mit wasserfreiem Kupfersulfat liefert sie das Ausgangsmaterial zurück. Die Konstitution der Substanz II darf also als gesichert angesehen werden. Dieser Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen säure-ester ist in seinen Lösungsmitteln sehr instabil. Beim Lösen in Wasser, in absol. Methyl- und Äthylalkohol, in wasser- und alkohol-freiem Pyridin und Dioxan erleidet er eine intramolekulare Umwandlung: es entstehen aus ihm in molaren Verhältnissen einerseits das von Haworth und Porter⁸⁾ beschriebene 1.2-Aceton-glucose-5.6-carbonat (III) und Monoaceton-glucose (IV). Die Reaktion verläuft schon in der Kälte mit ziemlicher Geschwindigkeit, in der Wärme ist sie

⁷⁾ P. Brigl u. R. Schinle, B. 65, 1890 [1932].

⁸⁾ W. N. Haworth u. Ch. R. Porter, Journ. chem. Soc. London 1929, 2796.

praktisch in einigen Minuten beendet. Es ist merkwürdig, daß bei so schnellem Verlauf der Umwandlung in den verschiedensten Lösungsmitteln der Bis-(monoaceton-glucose)-3,3'-kohlen säure-ester überhaupt darstellbar ist. Es scheint, daß die Essigsäure auf die Umwandlung eine hemmende Wirkung ausübt. Für diese Feststellung spricht auch die experimentelle Tatsache, daß die Substanz aus Handels-Essigester unverändert umkrystallisierbar ist; dagegen unterliegt sie der erwähnten Disproportionierung beim Lösen in essigsäure-freiem Essigester. Diese Umwandlung ist auch als Acylwanderung zu bezeichnen, die bekannte Neigung des Kohlen säureradikals zur Bildung von Ringsystemen (z. B. Glucose-dicarbonat) erklärt, daß die Acylwanderung unter Disproportionierung des Moleküls vor sich geht.

H. Ohle⁹⁾ hat zur Erklärung des Reaktions-Mechanismus von Acylwanderungen angenommen, daß dabei intermediär Derivate des betreffenden Orthocarbonsäure-esters auftreten, welche dann in die möglichst stabile Form übergehen:



Unsere Erfahrungen bezüglich des Bis-(monoaceton-glucose)-3,3'-kohlen säure-esters können als experimentelle Stützen der von H. Ohle entwickelten Theorie der Acylwanderung angesehen werden. Mit der Annahme eines intermediär auftretenden Orthocarbonsäure-Derivates stehen nämlich unsere folgenden Beobachtungen in Übereinstimmung: 1) daß die Acylwanderung in diesem Falle offensichtlich ohne Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion verläuft, und 2), daß die Umlagerung durch Säure, die bekanntlich die Bildung von Orthocarbonsäure-Derivaten hindert, stark gehemmt wird.

Es sei auch an dieser Stelle der „Rockefeller Foundation“ für die materielle Unterstützung verbindlichst gedankt.

Beschreibung der Versuche.

3-Methyl-5-acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose (I).

1) 5 g Acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose¹⁾ (über P₂O₅ scharf getrocknet) wurden in 25 ccm Methyljodid mit 5 g Silberoxyd 7–8 Stdn. am Rückfluß-Kühler gekocht. Hierauf wurde der Silber-Niederschlag abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und die Lösung im Vakuum eingedampft. Den Rückstand löste man in wenig Äther und trocknete mit wasser-freiem Natriumsulfat. Nach Eindampfen der Äther-Lösung im Vakuum wurde die Methylierung mit frischem Jodmethyl und Silberoxyd wiederholt. Die Isolierung der Substanz erforderte experimentelle Geschicklichkeit. Den erhaltenen Sirup löste man unter Verwendung von Tierkohle in 25 ccm heißem Benzin (Sdp. 70–80°). Beim langsamen Abkühlen (falls die Lösung

⁹⁾ H. Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse [1931], S. 92.

sich milchig trübt, gibt man einige Tropfen Äther zu) und Reiben krystallisierte die Substanz aus. Sie wurde abfiltriert und aus Benzin umgelöst. Ausbeute 0.5—1 g. Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß die Trityl-gruppe während der Methylierung größtenteils abgespalten wird. Aus der Mutterlauge läßt sich nämlich 1 g Methyläther des Triphenyl-carbinols (Schmp. 82°) isolieren.

Die 3-Methyl-5-acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose krystallisiert aus Benzin in Nadeln vom Schmp. 155°, sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

$$[\alpha]_D^{20} = -37.0^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 1.08).$$

4.870 mg Sbst.: 12.812 mg CO₂, 2.839 mg H₂O-Methoxyl-Bestimmung. — 4.310 mg Sbst.: 1.52 ccm $n_{30}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$.

$$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_7 \text{ (518.27). Ber. C 71.77, H 6.61, OCH}_3 \text{ 5.98.}$$

$$\text{Gef. ,, 71.75, ,, 6.52, ,, 6.06.}$$

2) 5.8 g 3-Methyl-monoaceton-glucose⁴⁾ wurden in 20 ccm Pyridin mit 6.7 g Tritylchlorid 24 Stdn. bei 15—20° stehen gelassen, hierauf mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach 12 Stdn. goß man das Reaktionsprodukt in Eiswasser; das anfangs ölig ausgeschiedene Produkt erstarrte bald krystallin. Es wurde abfiltriert, getrocknet und aus Benzin umgelöst. Die Substanz erwies sich nach Schmp., Misch-Schmp. und Drehung mit der 3-Methyl-5-acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose identisch. Ausbeute fast quantitativ.

3-Methyl-6-trityl-monoaceton-glucose.

5 g 3-Methyl-5-acetyl-6-trityl-monoaceton-glucose wurden in 100 ccm heißem Methanol gelöst, zur Lösung gab man tropfenweise 5 ccm 2-n. Natronlauge. Nach 1-stdg. Stehen bei 15—20° verdünnte man die Lösung mit dem 2-fachen Volumen Wasser; die dabei entstandene Emulsion flockte allmählich aus. Die Substanz wurde abfiltriert und aus Alkohol-Wasser umgelöst. Ausbeute fast quantitativ. Das amorphe Produkt ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Schmp. unscharf ab 60°.

$$[\alpha]_D^{20} = -38.6^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 1.14).$$

4.840 mg Sbst.: 12.852 mg CO₂, 2.868 mg H₂O.

$$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6 \text{ (476.25). Ber. C 73.07, H 6.77. Gef. C 72.42, H 6.63.}$$

3-Methyl- α -glucose: 2.5 g 3-Methyl-6-trityl-monoaceton-glucose wurden in 14 ccm heißem Eisessig gelöst, zur Lösung gab man im Laufe einer Stunde 10 ccm Wasser. Es schied sich bald Triphenyl-carbinol aus. Die Lösung wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und filtriert. Nach Vertreiben der Essigsäure im Vakuum wurde der erhaltene Sirup aus Alkohol unter Zugabe von Äther 3-mal umkrystallisiert. Schmp. 167—168°. Das Produkt zeigte in wäßriger Lösung Mutarotation.

Anfangsdrehung: $[\alpha]_D^{20} = +104.5^{\circ}$, Gleichgewichts-Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +55.5^{\circ}$ (Wasser, $c = 1.11$).

3-Methyl-glucosazon: 0.5 g 3-Methyl-glucose wurden in 5 ccm Wasser mit 1 ccm Eisessig und 1.2 g Phenyl-hydrazin versetzt und auf

dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das Osazon fiel zuerst ölig aus, erstarrte aber schnell beim Abkühlen. Es wurde abfiltriert, mit verd. Essigsäure gewaschen und aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadelchen, Schmp. 176–177°.

Anfangsdrehung: $[\alpha]_D^{20} = -105.5^\circ$, Gleichgewichts-Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -41.6^\circ$ (Alkohol, $c = 1.08$).

Bis-(diaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester.

26 g Diaceton-glucose wurden in einem Gemisch von 60 ccm Benzol und 40 ccm Pyridin gelöst und die Lösung im Laufe einer Stunde unter Kühlung und Schutz vor Luft-Feuchtigkeit mit der berechneten Menge Phosgen in Benzol oder Toluol versetzt. Nach 2–3 Stdn. wurde die Lösung mit 100 ccm Äther verdünnt, mit Wasser ausgeschüttelt, mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand krystallisierte man aus heißem Benzin um. Schmp. 149°. Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhl. organ. Lösungsmitteln, unlöslich in Petrol-äther und Wasser. Ausbeute 20 g.

$[\alpha]_D^{20} = -50.8^\circ$ (Chloroform, $c = 2.50$).

5.116 mg Sbst.: 10.312 mg CO₂, 3.367 mg H₂O.

C₂₅H₃₈O₁₃ (546.27). Ber. C 54.91, H 7.01. Gef. C 54.97, H 7.36.

Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester (II).

20 g Bis-(diaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester wurden in 100 ccm 80-proz. Essigsäure gelöst und die Lösung 2 Stdn. bei 50° aufbewahrt. Während dieser Zeit fiel die Drehung von -7.74° auf -3.9° ab (1-dm-Rohr), änderte sich aber bei weiterem Stehen nur noch sehr langsam. Nach Eindampfen in Vakuum bei 40° Badtemperatur löste man den sirupösen Rückstand in wenig warmem Essigester. Bei allmählicher Zugabe von Petrol-äther krystallisierte die Substanz aus, sie wurde aus Handels-Essigester umgelöst. Ausbeute 10–12 g. Schmp. unscharf 95–115°.

Zur Analyse wurde in Vakuum über P₂O₅ bis zu konstantem Gewicht getrocknet. 4.073 mg Sbst.: 7.221 mg CO₂, 2.338 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₁₃ (466.24). Ber. C 48.92, H 6.49. Gef. C 48.35, H 6.42.

1 g Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester wurde in 20 ccm Aceton mit 2 g wasser-freiem Kupfersulfat 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, dann abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Den Rückstand krystallisierte man aus Benzin um. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Bis-(diaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester vom Schmp. 149°. Ausbeute fast quantitativ.

Bis-(5.6-diacetyl-monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester.

1 g Bis(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen-säure-ester wurde in einer Mischung von 5 ccm Pyridin und 1.1 g Essigsäure-anhydrid gelöst und die Lösung über Nacht aufbewahrt. Nach Eingießen in Eiswasser krystallisierte die Substanz bald aus. Farblose Würfel aus Benzin; Schmp. 104° nach vorherigem Sintern.

$[\alpha]_D^{20} = +7.62^\circ$ (Chloroform, $c = 2.10$).

4.420 mg Sbst.: 8.310 mg CO₂, 2.432 mg H₂O.

C₂₇H₃₈O₁₇ (634.3). Ber. C 51.07, H 6.04. Gef. C 51.28, H 6.16.

Umwandlung des Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlenäure-esters in Monoaceton-glucose-5.6-carbonat (III) und Monoaceton-glucose (IV).

1) Man löst 2 g des Esters II in 100 ccm siedendem Wasser und kocht die Lösung einige Minuten. Beim Abkühlen krystallisiert das Monoaceton-glucose-5.6-carbonat⁸⁾ in langen Nadeln aus. Schmp. 198° unt. Zers. Ausbeute 1 g. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Essigester umgelöst. Schmp. 158°, Mischprobe mit Monoaceton-glucose unverändert. 2) 2 g Ester II wurden in 10 ccm Methyl- oder Äthylalkohol 10 Min. gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte das Monoaceton-glucose-5.6-carbonat aus. Die Mutterlauge enthielt die gleiche Menge Monoaceton-glucose. — 3) 2 g Ester II wurden in 10 ccm absol. Pyridin (absol. Essigester oder Dioxan) 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Trennung der beiden Komponenten wurde die Lösung in Vakuum eingedampft und der Rückstand in 40 ccm Aceton mit 4 g wasserfreiem Kupfersulfat 24 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Eindampfen löste man den Rückstand in heißem Alkohol. Beim Abkühlen krystallisierte das Monoaceton-glucose-5.6-carbonat aus. Die Mutterlauge enthielt die gleiche Menge Diaceton-glucose.

240. Roland Scholl und Kurt Meyer: Die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe des Anth-anthrone, Anth-dianthrone (2.3,4.5-Dibenz-coronenchinone-(1.6)), Pyranthrone bzw. *amphi*-Iso-pyranthrone, Violanthrone, Iso-violanthrone, 1.2.3,7.8.9-Dinaphtho-coronenchinone-(4.10) und das Dibenz-rubicon.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. Juni 1934.)

Die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe zahlreicher und zum Teil wichtiger hochanellierter Verbindungen sind noch nicht bekannt. Die Ursache dürfte in den meisten Fällen darin zu suchen sein, daß bei der Zinkstaub-Destillation der bekannten Sauerstoff-Verbindungen weitgehende Zersetzung eintritt. Es war aber aus verschiedenen Gründen wünschenswert, diese Grundkohlenwasserstoffe kennen zu lernen.

Zur Darstellung der in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffe der Formeln I—V und IX (letztere im Versuchs-Teil) haben wir den zuerst von Scholl und Dischendorfer¹⁾ für die Gewinnung des Phenanthridins und vor 2 Jahren von uns zur Gewinnung des *trans-bisang*-Dinaphth-anthracens²⁾ benutzten Weg eingeschlagen: Reduktion der Sauerstoff-Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu den hydrierten Kohlenwasserstoffen und deren Dehydrierung durch hochoerhitztes Kupfer.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß Pyren, ein noch vor wenig Jahren wohl ziemlich allgemein für gelb gehaltenes, dicht anelliertes, aromatisches Kohlenwasserstoff, wie Chrysen und Fluoranthen jetzt technisch gewonnen, in reinem Zustande nahezu weiß ist, während Perylen gelb oder bronzefarben, noch höher anellierte rot bis blau sind, waren die in der Überschrift genannten

¹⁾ B. **51**, 441 [1918]; vergl. E. Philippi, Monatsh. Chem. **35**, 375 [1914]

²⁾ B. **65**, 1399 [1932]; vergl. E. Clar, B. **62**, 3024 [1929].