

ist es vorteilhaft, das Reaktionsprodukt fraktioniert zu sublimieren. Auf diesem Wege gelingt es, einen flüchtigeren, ziegelroten Anteil abzutrennen, der aus Benzol in mikroskopischen Plättchen kristallisiert und einen unscharfen Schmp. von etwa 314° aufweist. Die Substanz, die offenbar in *Clars* Präparaten noch enthalten war, löst sich in organischen Mitteln gelb mit grüner Fluoreszenz. Wir haben sie vorläufig noch nicht näher untersucht.

## Über das vermeintliche 2,3,10,11-Dinaphtopyrylen B. Schiedts.

Kurze Mitteilung zur I. Abhandlung<sup>1</sup> dieses Titels.

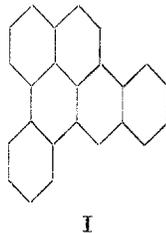
Von  
A. Zinke.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz.

(Eingelangt am 8. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Der von *B. Schiedt*<sup>2</sup> durch Umsetzung von Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol dargestellte Kohlenwasserstoff ist, wie wir vor kurzem zeigen konnten<sup>1</sup>, kein Perylenabkömmling, sondern ein 1,2,4,5- (-3,4,6,7-) -Dibenzpyren (I). In zwei weiteren, ausführlicheren Mitteilungen<sup>3</sup> wird diese Strukturannahme eingehender begründet und das experimentelle Material gebracht.

In der ersten Abhandlung<sup>1</sup> bezeichneten wir das Dibenzpyren I als eine noch nicht beschriebene Verbindung. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu. Ein Kohlenwasserstoff I wurde schon von *E. Clar*<sup>4</sup> beschrieben; er gewann ihn durch Umsetzen des 1',3',1,9-Naphtanthrens mit Maleinsäureanhydrid und Verschmelzen der dadurch erhaltenen Säure mit Chlorzink und Natriumchlorid. *Clar* scheint allerdings die Verbindung nicht völlig rein in Händen gehabt zu haben. Er beschreibt sie als blaßgelbe Kristalle, die bei 225° (evak. Röhren, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann braun lösen. Wir erhielten den Kohlenwasserstoff I auch in Form blaßgelber Nadeln; sie schmelzen jedoch bei 241—242° (unkorr., *Schiedt* 240°), ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst gelblichrot mit schwach grünlichgelber Fluoreszenz, in dünnen Schichten violett, beim Stehen schlägt die Farbe über rotbraun in gelbgrün um.



Die Identität des *Clars*chen 1,2,4,5-Dibenzpyrens mit dem von *Schiedt* beschriebenen Kohlenwasserstoff zeigen vor allem die grundsätzlich übereinstimmenden UV-Absorptionskurven, die von *E. Clar*<sup>4</sup> bzw. von *E. Schauenstein*<sup>5</sup>

<sup>1</sup> A. Zinke und W. Zimmer, Mh. Chem. 81, 783 (1950).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1248 (1938).

<sup>3</sup> A. Zinke, W. Zimmer, R. Ott und L. Pack, Mh. Chem. im Druck.

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 609 (1943).

<sup>5</sup> Mh. Chem. im Druck.

und *W. Berndt* aufgenommen wurden. Gewisse Unterschiede zeigt *E. Schauenstein* in seiner Arbeit auf.

Der nach *Schiedt*<sup>2</sup> aus Chrysen dargestellte Kohlenwasserstoff ist als Rohprodukt orangefarb gefärbt. Die Ursache dieser Färbung dürfte eine Begleitsubstanz sein, die vielleicht das von *Schiedt* gesuchte Dinaphtoperylen ist. Mit Versuchen zu ihrer Isolierung sind wir beschäftigt.

## Über die Reduktion von Acetal-, bzw. Ketalestern mit Lithiumaluminiumhydrid.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Swoboda.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Von *P. L. Julian* wurde gezeigt, daß, wie zu erwarten, cyclische Ketale gegen die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid (LAH) beständig sind<sup>1</sup>. Es schien daher möglich, Keto- bzw. Aldehydalkohole aus Keto- bzw. Aldehydsäureestern durch Reduktion der Estergruppe mit LAH zur primären Alkoholgruppe zu erhalten, wenn für einen vorübergehenden Schutz der Oxogruppe durch Ketalisierung bzw. Acetalisierung gesorgt wird. Da es wünschenswert ist von leicht rein zu erhaltenden Ketalen bzw. Acetalen der Aldehyd- bzw. Ketoester auszugehen, erwies sich der Schutz der Oxogruppe mit Glykol als wenig geeignet, da durch diesen Stoff auch eine Umesterung eintritt und so schwer zu trennende Gemische entstehen können<sup>2</sup>. Hingegen führt die von *L. Claisen*<sup>3</sup> angegebene Methode mit Alkohol und Orthoformiat vielfach zum Ziel. Speziell für die von mir untersuchten Acetale von  $\alpha$ -Formyl-fettsäureestern leistet die Darstellung aus  $\alpha$ -Brom-fettsäureester, Orthoformiat und Zink nach *N. C. Deno*<sup>4</sup> gute Dienste.

In der Tat gelang es in den bisher untersuchten Fällen die Reduktion in der gewünschten Weise durchzuführen. Es wurden bisher folgende Verbindungen der Reduktion mit LAH unterworfen und in guter Ausbeute die entsprechenden Keto- bzw. Aldehydalkohole erhalten; sie wurden einstweilen in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert. Von den Verbindungen I—IV sind I, II und III bekannt.

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 71, 756 (1949).

<sup>2</sup> E. Vogel u. H. Schinz, Helv. chem. Acta 33, 116 (1950).

<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1010 (1898); 40, 3908 (1907).

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. 69, 2233 (1947).