

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

Der nach *Schiedt*² 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 sind¹. 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 können². Hingegen führt die von *L. Claisen*³ angegebene Methode mit Alkohol und Orthoformiat vielfach zum Ziel. Speziell für die von mir untersuchten Acetale von α -Formyl-fettsäureestern leistet die Darstellung aus α -Brom-fettsäureester, Orthoformiat und Zink nach *N. C. Deno*⁴ 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.

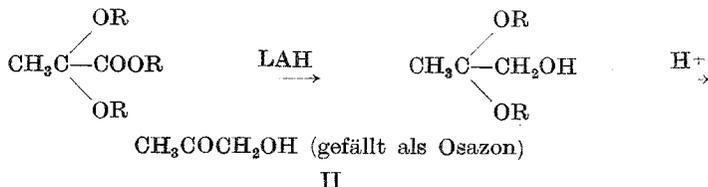
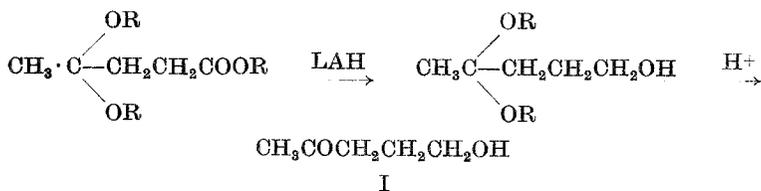
¹ J. Amer. chem. Soc. 71, 756 (1949).

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

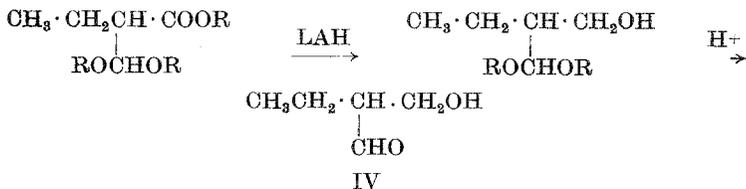
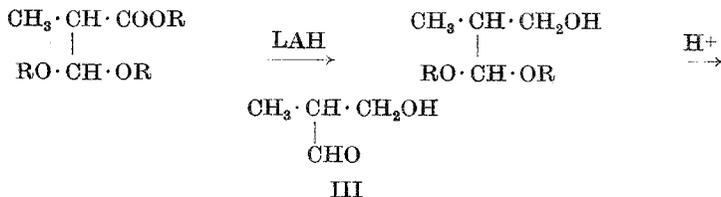
³ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1010 (1898); 40, 3908 (1907).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 69, 2233 (1947).

Die letztere wurde aus 2-Oxymethyl-propen-1-ol-3 durch Säurebehandlung erhalten⁵. IV war bisher unbekannt.

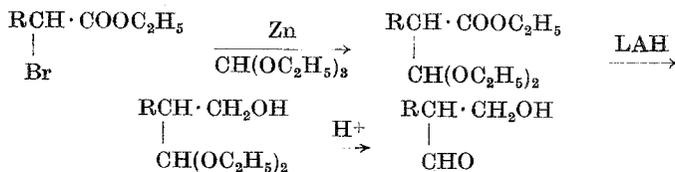


R = C₂H₅



Über die Darstellung von p-Oxymethyl-acetophenon, das ebenfalls aus dem Ketalester gewonnen werden kann, wird später genau berichtet.

Damit sind α -Alkyl- β -oxy-aldehyde, für die bisher keine befriedigende Darstellungsmethode vorlag, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden, da das Ausgangsmaterial, die Acetale der α -Formyl-fettsäureester leicht erhältlich sind⁴. Der Weg für die Darstellung der Oxy-Aldehyde ist aus dem Formelbild ersichtlich:



⁵ Chem. Zbl. 1934 II, 1531; F. P. 763286.

Die Reduktion von Ketalestern bietet eine neue Möglichkeit zur Gewinnung von Ketolen.

Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse erfolgt schon jetzt, da kürzlich eine Arbeit von *C. S. Marvel* und *H. W. Hill Jr.*⁶ erschien, in der ebenfalls der Schutz einer Aldehydgruppe durch Acetalisierung die Darstellung eines Aldehydalkoholacetals mit LAH aus einer Aldehydcarbon säure ermöglichte.

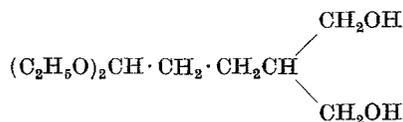


Tabelle 1. 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Verbindungen I—IV.

Substanz	Schmelzpunkt Lösungsmittel	Ausbeute %	Kristall Form Farbe	Berechnet		Gefunden	
				C	H	C	H
I	150—152 Alkohol	56	Nadeln Blättchen orangerot	46,79	5,00	46,56	4,92
II	300—302 Nitrobenzol	53	Nadeln rot	zeigte mit synthetischem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Brenztraubenaldehyds keine Depression			
III	158—161 Alkohol	47,5	Nadeln orange gelb	44,76	4,48	44,81	4,51
IV	114—117 Alkohol	46	Nadeln orange gelb	46,79	5,00	46,32	5,07

Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Die Mikroelementaranalysen wurden von *Dr. G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Zu einer ätherischen LAH-Lösung läßt man unter Rühren eine gleichmolare ätherische Lösung des Ketal- bzw. Acetalesterns zutropfen. Wenn alles zugegeben ist, wird noch eine halbe Stunde bei leichtem Sieden gehalten. Hernach werden überschüssiges LAH und die gebildeten Alkoholate mit Wasser zerstört (auf 1 g LAH kommen 2 ml Wasser), die trübe Reaktionslösung 10 Minuten unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert. Das Auskochen der Hydroxyde mit Äther wird noch zweimal wiederholt. Der Ätherrückstand der vereinigten Auszüge

⁶ *J. Amer. chem. Soc.* 73, 481 (1951).

wird in wenig Alkohol gelöst und mit der erforderlichen Menge einer konzentrierten salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung vereinigt. Die voluminös ausfallenden Hydrazone werden nach 10 Minuten abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit des Acetolhydrazons in Wasser, erwies es sich der besseren Abscheidung halber als zweckmäßig in überschüssiger Lösung am Wasserbad das Osazon des Acetols zu fällen.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, bin ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Die Wirkung von Toxinen auf Fermente.

II. Über den Einfluß von Diphtherietoxin auf den Lactat- und Pyruvatstoffwechsel in Meerschweinchengeweben.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. F. Schwarz, H. Eibl, W. Zischka und O. Hoffmann-Ostenhof.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem Pathologisch-anatomischen Institut der Universität Wien und dem Bundesstaatlichen serotherapeutischen Institut in Wien.

(Eingelangt am 20. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe¹ berichteten wir, daß gewaschene Gewebshomogenate von Meerschweinchen, welche mit Diphtherie intoxicifiziert waren, eine geringere Atmung aufwiesen als Gewebshomogenate unbehandelter Tiere. Versuche, einen dieser Erscheinung parallelen Effekt *in vitro* feststellen zu können, fielen auch in der Folgezeit negativ aus. Es konnte bei genauem Studium des Einflusses des Diphtherietoxins auf die Fermentsysteme des Zitronensäurezyklus keinerlei Anhaltspunkt für einen direkten Angriff auf eines der bekannten Systeme des aeroben Abbaus der Brenztraubensäure gefunden werden.

Verschiedene Angaben in der Literatur² gaben uns Anlaß zur Annahme, daß es vielmehr der Bereich der Glykolyse (also der Vorstufe des aeroben Abbaus der Brenztraubensäure) ist, in welchem wir einen primären Angriffspunkt des Diphtherietoxins zu suchen haben. So konnten Cross und Holmes² zeigen, daß Leberschnitte aus diphtherie-intoxicifizierten Tieren schlechter Glykogen aus Lactat, Pyruvat und Alanin synthetisieren als solche, welche normalen Tieren entstammten.

Wir haben nun versucht, analoge Effekte durch Zusatz von Toxin

¹ Mh. Chem. 81, 616 (1950).

² Vgl. das Übersichtsreferat von E. Holmes, Physiologic. Rev. 19, 439 (1939). — M. Taubenhaus und S. Soskin, J. clin. Endocrinology 2, 171 (1942).