

lösung abgedampft. Der Rückstand ergab nach Kristallisation aus Cyclohexan und aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 121.5° (Ausb. 0.9 g).

$C_{16}H_{16}O_4$ (273.3) Ber. $COCH_3$ 31.62 Gef. $COCH_3$ 32.05

1.5-Di-oxymethyl-naphthalin: 0.8 g 1.5-Di-acetoxymethyl-naphthalin wurden durch 2stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge (2 g Kaliumhydroxyd, 10 ccm Wasser und 5 ccm Äthylalkohol) hydrolysiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit heißem Alkohol bis zur vollständigen Lösung versetzt und abgekühlt: 0.4 g vom Schmp. 191.5° (korr.). Aus der Mutterlauge wurde 1 g 1.5-Di-oxymethyl-naphthalin (Schmp. 191.5°) erhalten.

$C_{18}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.71 H 6.58

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester: 0.4 g 1.5-Di-oxymethyl-naphthalin wurden bei 60–70° mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser oxydiert und 0.2 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) (Schmp. 390°, korr., Zers.) erhalten. Die Dicarbonsäure wurde wie oben beschrieben mit Thionylchlorid, dann mit Methanol behandelt; es entstanden 0.16 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester vom Schmp. und Misch-Schmp. 120°⁴⁾.

99. Rudolf Tschesche und Friedhelm Korte: Über Pteridine, IV. Mittel.*): Zur Konstitution des Chrysopterins und Mesopterins

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 7. Mai 1951)

Es wird die Isolierung des 9-Methyl-xanthopterins aus *Gonepteryx rhamni* ♀ beschrieben und die Identität mit Chrysopterin wahrscheinlich gemacht. Mesopterin ist möglicherweise nur ein verunreinigtes Isoxanthopterin.

In Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Pteridine, ihre Bedeutung, Bildung und Abbau in Organismen, schien es uns wichtig, auch den Aufbau einiger Vertreter dieser Gruppe von Naturstoffen zu klären, deren Konstitution noch nicht ermittelt wurde. Während Leukopterin, Xanthopterin, Isoxanthopterin¹⁾, Erythropterin²⁾ und das wahrscheinlich als ein Sekundärprodukt bei der Aufarbeitung anzusehende Pterorhodin³⁾ in ihrer Konstitution bekannt sind, ist die Natur des Chrysopterins und Mesopterins, die von C. Schöpf und E. Becker⁴⁾ aus den Flügeln von *Gonepteryx rhamni* isoliert wurden, noch offen.

Wir arbeiteten nun 140 g (die Flügel von ungefähr 17000 Faltern) von *Gonepteryx rhamni* ♀⁵⁾ auf ihre Pigmentbestandteile hin auf. Unser besonderes Augenmerk galt dabei dem 9-Methyl-xanthopterin, welches als Vorstufe

*) III. Mittel.: B. 84, 579 [1951].

1) R. Purmann, Angew. Chem. 56, 253 [1943].

2) R. Tschesche u. F. Korte, B. 84, 77 [1951].

3) P. B. Russell, R. Purmann, W. Schütt u. G. H. Hitchings, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 3412 [1949].

4) A. 507, 266 [1933], 524, 49 [1936].

5) Wir sind Hrn. Prof. C. Schöpf für die Überlassung des kostbaren Materials zu großem Dank verpflichtet.

der Pterorhodinbildung³⁾ angesehen wird. Leider standen uns nur die Flügel der weiblichen Tiere zur Verfügung, die im allgemeinen blasser als die männlichen und reich an Leukopterin sind. Es hat den Anschein, daß bei männlichen Schmetterlingen die größere Farbfreudigkeit durch den höheren Gehalt an farbigen Pteridinen, wie Xanthopterin, 9-Methyl-xanthopterin oder Erythropterin hervorgerufen wird, während bei den Weibchen die farblosen Pteridine wie Leukopterin, Isoxanthopterin und möglicherweise noch Purine, wie Harnsäure⁶⁾, Isoguanin⁷⁾, Hypoxanthin⁸⁾ oder Xanthin⁸⁾ in den Vordergrund treten.

So war es Becker und Schöpf⁹⁾ 1936 erstmalig gelungen, in den Flügeln von Weibchen das aus diesen in Substanz noch nicht gefaßte Xanthopterin mikrochemisch nachzuweisen. Da das Chrysopterin dem Xanthopterin offenbar chemisch sehr ähnlich ist, lag die Vermutung nahe, daß man es ebenfalls aus den Flügeln von *Gonepteryx rhamni* ♀ isolieren könnte.

Das Chrysopterin wurde von Schöpf und Becker¹⁰⁾ als möglicher Begleiter des Xanthopterins angesprochen, das sich vom letztgenannten durch seinen etwas stärker sauren Charakter (schwer löslich in $n/4$ HCl), die violett-blaue Fluoreszenz in $n/2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (bei Xanthopterin gelb) und seine stärkere Adsorption aus wäßr. $n/250$ HCl an Aluminiumoxyd¹¹⁾ unterscheidet. Sonst sind die beiden Farbstoffe chemisch zum Verwechselln ähnlich. Beide bilden ein schwer lösliches Bariumsalz, beide sind gelb und zeigen, abgesehen von dem Verhalten in $n/2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei verschiedenen p_{H} -Werten wie auch an der Al_2O_3 -Säule gleiche Fluoreszenz.

70 g *Gonepteryx rhamni* ♀-Flügel wurden nach dem von Schöpf und Becker¹²⁾ angegebenen Verfahren aufgearbeitet. Dabei ließen wir das Filtrat, das nach dem Abfiltrieren des Roh-Leukopterins anfiel, 30 Min. bei p_{H} 1 stehen, wobei sich 150 mg einer violettrotten Substanz abschieden, die sich als Pterorhodin identifizieren ließ. Durch die inzwischen veröffentlichte Synthese des Pterorhodins³⁾ — Behandlung einer Mischung von Xanthopterin und 9-Methyl-xanthopterin mit Luft in saurem Medium — schien es wahrscheinlich, daß auch hier neben dem Xanthopterin 9-Methyl-xanthopterin anwesend war. Da jedoch Pterorhodin auch auf andere Weise entsteht (so aus Xanthopterin und z. B. Acetaldehyd), war die Isolierung des 9-Methyl-xanthopterins unerläßlich. Die Trennung der beiden Pterine erwies sich jedoch als sehr schwierig.

Wir versuchten zunächst die Isolierung von Xanthopterin und 9-Methyl-xanthopterin aus einem Gemisch synthetischer Präparate mit Hilfe der Gegenstromverteilung von L. C. Craig¹³⁾, die bereits von H. M. Rauen und H. Waldmann¹⁴⁾ bei Pteridinen angewendet wurde. In saurem Medium bildet sich jedoch stets Pterorhodin, wogegen wir im alkalischen Gebiet kein Lösungsmittelpaar finden konnten, das bei einer 30stufigen Verteilung eine Trennung der beiden Stoffe gestattete.

⁶⁾ A. Tartter, Ztschr. physiol. Chem. **266**, 130 [1940].

⁷⁾ R. Purrmann, A. **544**, 182 [1940].

⁸⁾ R. Purrmann, Ztschr. physiol. Chem. **260**, 105 [1939].

⁹⁾ A. **524**, 137 [1936]. ¹⁰⁾ A. **524**, 55, 70, 94, 119 [1936].

¹¹⁾ C. Schöpf u. E. Becker, A. **524**, 131 [1936]. ¹²⁾ A. **524**, 91 [1936].

¹³⁾ Journ. biol. Chem. **155**, 519 [1944].

¹⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **286**, 180 [1950].

Es zeigte sich jedoch ein Unterschied in der Kristallisationsfähigkeit der Barium-Salze von Xanthopterin und 9-Methyl-xanthopterin in bei 20° halbgesättigter Bariumhydroxyd-Lösung. Erhitzte man eine Mischung der beiden Substanzen mit Bariumhydroxyd zum Sieden und ließ abkühlen, so kristallisierte das Bariumsalz des Xanthopterins bevorzugt bei Zimmertemperatur aus¹⁵⁾. Das Bariumsalz des 9-Methyl-xanthopterins dagegen zeigt eine schlechtere Kristallisationsfähigkeit. Durch 10 maliges Wiederholen der Kristallisation unter jeweiliger Abnahme der Spitzenfraktion ließ sich so das 9-Methyl-xanthopterin anreichern. Wir erhielten aus einer Mischung synthetischer Präparate von je 100 mg Xanthopterin und 9-Methyl-xanthopterin 40 mg eines Xanthopterins, das keine Pterorhodin-Bildung mehr zeigte. 70 mg der angereicherten 9-Methyl-xanthopterin-Fraktion gaben beim Stehen mit $n/_{10}$ HCl noch etwa 25 mg Pterorhodin. Das Präparat war also nicht ganz einheitlich. Wir oxydierten es trotzdem mit Selendioxyd, analog der Darstellung des 6.9-Dioxy-2-amino-pteridin-aldehyds-(8)¹⁶⁾ und erhielten einen gelb-braunen Stoff, der ein Phenylhydrazon ergab. Die Analyse stimmte auf den 6.8-Dioxy-2-amino-pteridin-aldehyd-(9), die des Phenylhydrazons ungefähr auf die berechnete Formel. Das Reinigungsverfahren über die Bariumsalze ist zwar sehr mühselig, auf diese Weise lassen sich jedoch die Komponenten weitgehend trennen.

Wir bemühten uns jetzt um die Auffindung eines analytischen Verfahrens zur Identifizierung des Xanthopterins neben dem 9-Methyl-xanthopterin, das wir in der Anwendung der Papierchromatographie fanden. Zur Entwicklung benutzten wir 3-proz. wäBr. Ammoniumchlorid-Lösung. Wir bevorzugten sie vor den bereits empfohlenen Lösungsmittelmischungen, wie *n*-Butanol-Eisessig¹⁷⁾, *sek*-Butanol-Ameisensäure-Wasser¹⁸⁾, oder *n*-Butanol-Morpholin-Wasser¹⁹⁾, da die Entwicklungszeit nur 5 Stdn. betrug, die Flecke schneller wanderten und genügend gut trennbar waren. In einigen Fällen – so bei dem in einer späteren Arbeit zu beschreibenden Ichthyopterin wie auch bei 9-Methyl-xanthopterin-Mischungen – erwies sich das wäßrige Ammoniumchlorid z. B. Butanol-Eisessig-Wasser überlegen.

Wir gingen nun so vor, daß wir von einer Pteridinlösung, die 1 mg der zu untersuchenden Substanz in 10 ccm 3*n* wäBr. NH₃ enthielt, 3 Tropfen zu je 5 ccm auf ein Papier der Firma Schleicher-Schüll 20 43 a auftrugen und wie üblich absteigend entwickelten. Andere Papiersorten, wie z. B. 10 01 a und 20 40 a, bzw. deren dickere b-Sorte zeigten bei den angegebenen Substanzen keinen nennenswerten Unterschied gegenüber 20 43 a. Anstatt das Pteridin in 3*n* wäBr. NH₃ aufzulösen, ließ es sich ohne Veränderung des R_F -Wertes auch in $n/_{10}$, bzw. 2*n* NaOH auflösen. Die Flüssigkeitsfront lief bei NH₄Cl-Wasser 35 cm in 5 Stdn., bei Butanol-Morpholin-Wasser 20 cm in 15 Stdn. und bei Butanol-Essigsäure-Wasser 35 cm in 25 Stunden.

¹⁵⁾ C. Schöpf u. E. Becker, A. 507, 268 [1933].

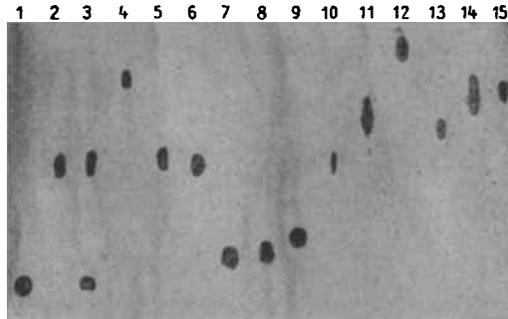
¹⁶⁾ R. Tschesche, F. Korte u. I. Korte, Ztschr. Naturforsch. 5 b, 316 [1950].

¹⁷⁾ S. M. Patridge, Biochem. Journ. 42, 238 [1948], Nature 164, 434 [1949].

¹⁸⁾ F. Weygand, A. Wacker u. V. Schmied-Kowarzik, Experientia 6, 184 [1950].

¹⁹⁾ A. G. Renfrew u. P. C. Piatt, Journ. Amer. Pharm. Ass. 12, 657 [1950].

Die Abbild. 1 veranschaulicht die einzelnen Flächen, die unter der UV-Lampe mit verschiedener Fluoreszenzfarbe und Intensität sichtbar sind.



Abbild. 1. Papierchromatogramm

Tafel. R_F-Werte, Fluoreszenz und Farbe von Pteridinen

Pteridin	R _F -Wert	Fluoreszenz	Farbe
1*) Xanthopterin	0.68	mittel	gelbgrün
2 9-Methyl-xanthopterin	0.39	stärker	gelbgrün
3 Gemisch von Xanthopterin und 9-Methyl-xanthopterin	0.39, 0.68	mittel u. stärker	gelbgrün
4 Pteroyl-glutaminsäure	0.19	schwach	blau
5 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure	0.38	schwach	blau
6 6.9-Dioxy-2-amino-pteridin-aldehyd-(8) ..	0.40	mittel	blau
7 6-Oxy-2-amino-pteridin-aldehyd-(8)	0.61	mittel	blau
8 6-Oxy-2-amino-pteridin-carbonsäure-(8) ..	0.60	mittel	himmelblau
9 6-Oxy-2-amino-pteridin-carbonsäure-(9) ..	0.57	stärker	blau
10 Xanthopterin-carbonsäure	0.40	mittel	gelbgrün
11 Isoxanthopterin-carbonsäure	0.30	mittel	blau
12 6.9-Dioxy-2-amino-8-acetyl-pteridin ..	0.14	stark	gelb
13 Erythropterin	0.33	schwach	blau
14 Leukopterin	0.27	schwach	blau
15 Pterorhodin	0.25	schwach	blau

*) Die Zahlen der Tafel entsprechen denjenigen über dem Papierchromatogramm.

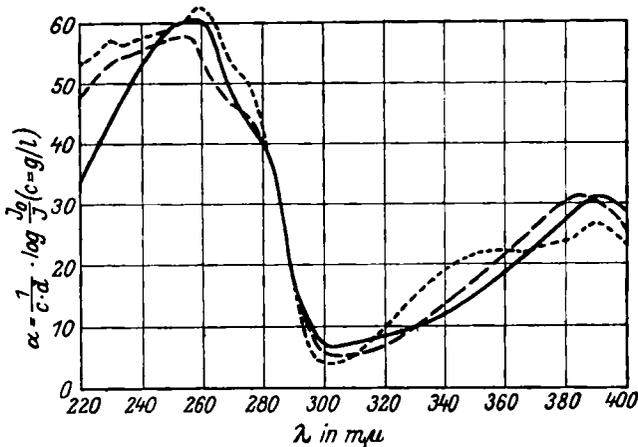
Bei der jetzt folgenden Aufarbeitung der *G. rhamnif.* Flügel nach dem Verfahren von Schöpf und Becker¹²⁾ konnten wir nach den an dem Gemisch der synthetischen Präparate gewonnenen Erfahrungen bei mehrmaliger Wiederholung der Bariumsalz-Fällung 20 mg einer gelbbraunen Substanz erhalten, die dem Chrysopterin entsprechen mußte. Die Papierchromatographie zeigte, daß der Stoff nicht einheitlich war; nach dem R_F-Wert war der größte Teil 9-Methyl-xanthopterin, während immer noch Xanthopterin, wenn auch in geringen Mengen, nachweisbar blieb. Wir oxydierten die 20 mg, die teilweise in Nadeln kristallisierten, mit Selendioxyd¹⁶⁾ und erhielten 8 mg einer Substanz, deren Analyse auf den 6.8-Dioxy-2-amino-pteridin-aldehyd-(9) stimmte. Aus diesem ließ sich durch Umsatz mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon erhalten, dessen Stickstoffwert den erwarteten Zahlen entsprach.

Die Auffindung des 9-Methyl-xanthopterins an der Stelle des „Chrysopterins“ in *G. rhamni* ♀ macht es wahrscheinlich, daß das Chrysopterin im wesentlichen 9-Methyl-xanthopterin ist. Übereinstimmend mit diesem Befund ist die größere Acidität, das schwer lösliche Bariumsalz und das sonstige chemische Verhalten. Der Vergleich der Analysenwerte zeigte folgendes Ergebnis:

Chrysopterin (Schöpf)	C 39.76 H 2.96 N 35.60
9-Methyl-xanthopterin aus <i>G. rhamni</i> ♀	C 41.24 H 3.04 N 35.82
9-Methyl-xanthopterin synthet.	C 43.51 H 3.62 N 36.26

Die bekannten Schwierigkeiten bei der Reindarstellung und Gewinnung brauchbarer Analysenwerte bei Pteridinen können u. E. die Unterschiede in den Analysenwerten erklären.

Ein uns liebenswürdigerweise von Hrn. Prof. Schöpf aus älteren Aufarbeitungen von *Gonepteryx rhamni* ♂ überlassenes Rohchrysopterin zeigte papierchromatographisch 3 Stoffe an. Die Komponenten ließen sich mit Ammoniumchlorid genügend, mit *n*-Butanol-Eisessig-Wasser (8 : 1 : 1) noch besser trennen. Ihre R_F -Werte entsprachen denen des 9-Methyl-xanthopterins, Xanthopterins und des Isoxanthopterins als blau fluoreszierender Komponente. Das letztgenannte könnte in die Fraktion eingeschleppt sein und kommt darin lediglich in Spuren vor. Wir konnten bei der Papierchromatographie unserer Chrysopterinfraktion aus *G. rhamni* ♀ die blau fluoreszierende Komponente nicht erhalten. Möglicherweise erklärt sich hierdurch die neben der Analyse einzige Differenz zwischen 9-Methyl-xanthopterin und Chrysopterin; danach soll das erstere in $n/2$ $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ gelbgrün und nicht blau fluoreszieren. Die UV-Spektren (Abbild. 2) des Xanthopterins, Chrysopterins (Schöpf) und



Abbild. 2

UV-Spektren, gemessen im Beckman-Spektrophotometer DUV

— Xanthopterin, - - - 9-Methyl-xanthopterin, ····· Rohchrysopterin (Schöpf)
($c = 0.04$ g/l in $\frac{n}{30}$ NaOH)

9-Methyl-xanthopterins sind so ähnlich, daß sich auch hieraus eine nahe Verwandtschaft ergibt.

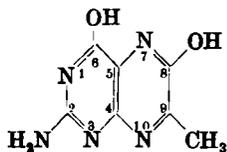
Wir halten daher das Chrysopterin mit dem 9-Methyl-xanthopterin für identisch und schlagen vor, für das neue Pteridin die Bezeichnung Chrysopterin beizubehalten. Es scheint zusammen mit dem Xanthopterin allgemein für die Pterorhodin-Bildung verantwortlich zu sein und ist wahrscheinlich, wie bereits Schöpf und Becker²⁰⁾ vermuteten, ein ständiger Begleiter des Xanthopterins.

Bei der Aufarbeitung von *G. rhamni* ♀ und *Vespa germanica* konnten C. Schöpf, E. Becker und E. Bumm²⁰⁾ in geringer Menge ein Pteridin isolieren, das sich von Xanthopterin durch die Farbe, Kristallform und geringere Basizität, vom Leukopterin durch die Kristallform und viel größere Löslichkeit in konz. Salzsäure unterscheidet; sie nannten es Mesopterin. Charakteristisch für dieses Pteridin ist seine Stellung zwischen Xanthopterin und Leukopterin.

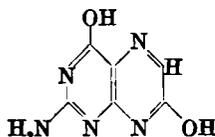
Als wir nun 70 g *G. rhamni* ♀-Flügel mit $n/2$ NH_3 extrahierten, die Filtrate mit Salzsäure auf pH 1 ansäuerten und 1 Stde. auf 50° erhitzen, erhielten wir als Fällung A im wesentlichen Leukopterin und Pterorhodin. Die Filtrate engten wir auf etwa 1 l ein und neutralisierten. Im Kühlschrank schied sich 0.9 g einer hellbraunen Fällung B ab, die bei der Umkristallisation und Identifizierung durch Analyse und UV-Spektrum Harnsäure ergab. Während Tartter⁶⁾ aus 850000 Kohlweißlingen 10 g Harnsäure isolierte, erhielten wir aus 4500 Faltern von *G. rhamni* ♀ 150 mg reine Harnsäure.

Bei der papierchromatographischen Untersuchung des Rohproduktes B fanden wir jedoch neben dem Xanthopterin ein Pteridin mit dem R_F -Wert 0.32 (mit Ammoniumchlorid-Wasser). Dieser R_F -Wert entspricht ebenso wie die Fluorescenz dem Isoxanthopterin. Denselben Fleck erhielten wir, als wir die Rohfällung des Leukopterins A mit heißer konz. Salzsäure extrahierten. Allerdings ließen sich in diesem Filtrat noch geringe Mengen Xanthopterin nachweisen. Wegen der geringen Mengen konnte die blau fluoreszierende Komponente jedoch nicht einheitlich erhalten werden. Da Isoxanthopterin in Kohlweißlingen²¹⁾ nachgewiesen wurde und im R_F -Wert wie ungefähr in der Analyse mit Mesopterin übereinstimmt, möchten wir vermuten, daß das von Schöpf und Becker²⁰⁾ isolierte Mesopterin mit Isoxanthopterin identisch ist. Ein Vergleich der Analysendaten zeigt folgende Werte:

Isoxanthopterin	C 40.21	H 2.81	N 39.11
Mesopterin	C 37.70—38.16	H 3.23—3.4	N 35.45—37.70



9-Methyl-xanthopterine (Chrysopterine)



Isoxanthopterine (Mesopterine?)

²⁰⁾ A. 507, 283, 287 [1933].

²¹⁾ H. Wieland, H. Metzger, C. Schöpf u. M. Bülow, A. 507, 261 [1933]; H. Wieland u. A. Kotzschmar, A. 590, 152 [1937].

Außer der Auffindung des 9-Methyl-xanthopterins und dem Hinweis auf die Anwesenheit des Isoxanthopterins konnten wir neben Isoguanin noch Allantoin nachweisen. Wir benutzten das Verfahren von L. Larson²²⁾ mit Phosphormolybdänsäure und bestimmten, den Angaben von C. Schöpf, A. Kottler und R. Reichert²³⁾ folgend, bei *G. rhamni* ♀ 0.3 g als Höchstwert für Allantoin aus 4400 Tieren.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Flügel von 4400 Faltern von *G. rhamni* ♀ (70 g) wurden entfettet (3.8 g Ätherrückstand) und, wie von Schöpf und Becker⁴⁾ angegeben, extrahiert. Nach Ansäuern des Ammoniak-Extraktes ließen sich 1.6 g Roh-Leukopterin isolieren, das rasch abfiltriert wurde. Nach Einengen und Stehenlassen über Nacht fielen aus dem neutralisierten Filtrat 0.8 g einer flockig-braunen Substanz aus, die als Roh-Xanthopterin weiter verarbeitet wurde. Beim Versuch zur Herstellung des Bariumsalzes wurden die 0.8 g 4mal mit 20 ccm halbgesättigter (20°) Bariumhydroxyd-Lösung zum Sieden erhitzt. Dabei schieden sich nach 8 Stdn. hellgelbe Kristalle ab, die nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure 30 mg Roh-Xanthopterin ergaben. Diese Xanthopterin-Fraktion lieferte noch zu einem kleinen Teil beim Kochen mit Säure Pterorhodin. Alle Barytfiltrate wurden neutralisiert und eingengt. Auf der Zentrifuge ließen sich gelbbraune Flocken sammeln. Anschließend fällte man in der verbliebenen Lösung das Barium mit Schwefelsäure und erhitzte den durch Eindunsten gewonnenen Rückstand des Filtrates mit 6 ccm 2*n* H₂SO₄ auf dem Wasserbad; dabei fiel das Isoguanin als Sulfat in einer Ausbeute von 50 mg aus.

Die gelbbraunen Flocken wurden zusammen mit dem Bariumsalzrückstand mit *n*/₄ HCl ausgezogen, wie bei Schöpf und Becker¹²⁾ beschrieben. Wir erhielten so neben Spuren von Xanthopterin etwa 20 mg einer Chrysopterin-Fraktion, die z. Tl. in Nadeln kristallisierte.

C₇H₇O₃N₅ (193.2) Ber. C 43.51 H 3.62 N 36.26 Gef. C 41.24 H 3.04 N 35.82

Diese 20 mg erhitzen wir in Eisessig mit Selendioxyd¹⁴⁾ 15 Min. und erhielten 8 mg eines hellbraunen Pulvers, das sich als 6.8-Dioxy-2-amino-pteridin-aldehyd-(9) identifizieren ließ.

C₇H₄O₃N₅ (207.2) Ber. C 40.58 H 2.43 N 33.81 Gef. C 40.89 H 2.65 N 31.75

4 mg dieses Aldehydes gaben in 10 ccm siedendem Wasser mit Phenylhydrazin ein rotes Phenylhydrazon.

C₁₃H₁₂O₂N₇ (298.6) Ber. N 33.0 Gef. N 33.40

Eine andere Aufarbeitung wurde nach folgendem Verfahren durchgeführt: Die Flügel von 4400 Tieren *G. rhamni* ♀ wurden, wie oben erwähnt, mit Ammoniak-Lösung extrahiert und die Extrakte mit Salzsäure auf p_H 1 gebracht. Wir ließen noch 1 Stde. bei 50° stehen und filtrierten den rotvioletten Niederschlag ab. Die Trennung des Leukopterins vom Pterorhodin erfolgte durch Ausziehen mit verd. heißer Natriumcarbonat-Lösung²⁴⁾, worin Pterorhodin unlöslich ist. Wir erhielten so 150 mg Pterorhodin.

C₁₃H₁₀O₄N₁₀ (370.6) Ber. N 37.78 Gef. N 37.47

An Leukopterin erhielten wir 1.6 g reine Substanz.

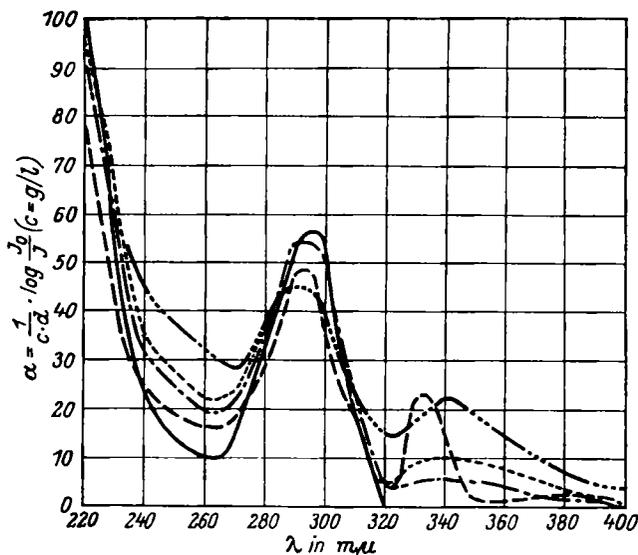
C₆H₅O₃N₅ (195.1) Ber. C 36.91 H 2.58 N 35.90 Gef. C 37.27 H 2.93 N 35.20

Nach dem Eindampfen der Filtrate auf 1 l, Neutralisation und Stehenlassen über Nacht wurde ein flockiger Niederschlag gewonnen, der abzentrifugiert wurde; Ausb. 0.8 g. Er wurde 4mal mit je 50 ccm *n*/₁₀ HCl heiß ausgezogen. Die Abbild. 3 zeigt die UV-Spektren der nacheinander erhaltenen Fraktionen, die alle denen der Harnsäure ähneln.

²²⁾ Journ. biol. Chem. **94**, 727 [1931].

²³⁾ A. **539**, 168 [1939].

²⁴⁾ R. Purmann u. M. Mass, A. **556**, 191 [1944].



Abbild. 3. UV-Spektren von: ——— Harnsäure, rein,
 - - - Schmetterl.-Extr. 1, — · — · — Schmetterl.-Extr. 2,
 · · · · · Schmetterl.-Extr. 3, — · — · — Schmetterl.-Extr. 4,
 ($c = 0.025 \text{ g/l}$ in $\frac{n}{30} \text{ NaOH}$)

Man erhält durch Umkristallisieren aus $n/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ das Natriumsalz und nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser und Ansäuern 150 mg Harnsäure.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ (168.1) Ber. C 35.72 H 2.40 N 33.33 Gef. C 35.39 H 2.48 N 33.40

100. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Die Reaktion einiger Pyridinaldehyde mit Schwefliger Säure*)

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H.,
 Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 31. März 1951)

Es wurde das Verhalten von α - und γ -Pyridinaldehyd sowie 6-Methyl- α -pyridinaldehyd gegen freie und gebundene Schweflige Säure untersucht. Abweichend von Benzaldehyd bilden die Pyridinaldehyde beständige freie Pyridyl-oxy-methansulfonsäuren. Ihre Herstellung und Eigenschaften sowie ihre analytische Bestimmung werden beschrieben. Für den α -Pyridinaldehyd wird eine titrimetrische Bestimmungsmethode angegeben.

Mit molaren Mengen frisch hergestellter Natriumhydrogensulfit-Lösung, die weder Schwefeldioxyd noch Natronlauge im Überschuß enthält¹⁾, liefert α -Pyridinaldehyd die leicht lösliche Natriumhydrogensulfit-Verbindung. Beim

*) Umgearbeitete Fassung des Manuskripts. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

¹⁾ H. Bucherer u. A. Schwalbe, B. **39**, 2817 [1906].