

dann durch vorsichtige Destillation über eine wirksame Kolonne entfernt und der Rückstand i. Vak. in drei Fraktionen zerlegt.

1. Sdp.₁₅ 60–62° 0.45 g
2. Sdp.₁₅ 62–68° 0.16 g
3. Sdp.₁₅ 90–95° 0.77 g
4. Rückstand

Aus dem Rückstand ließen sich noch 26 mg des dimeren Peroxyds VI¹⁾ gewinnen. Schmp. 98° aus Methanol.

Die 1. Fraktion wurde noch einmal i. Vak. destilliert und eine Mittelfraktion vom Sdp.₁₆ 60–61° isoliert; n_D^{20} 1.4362 (Ozonid aus Dimethyl-cyclopenten¹⁾, Sdp.₁₅ 58.8°; n_D^{15} 1.4370).

$C_7H_{12}O_2$ (144.2) Ber. C 58.33 H 8.39 O 33.30 akt. O 11.10
Gef. C 57.77 H 8.60 O 33.6 akt. O 10.86

Die Hauptmenge dieser Fraktion wurde zur Aufnahme des UR-Spektrums verwendet. Als Vergleichsubstanz diente frisch destilliertes, früher aus Dimethylcyclopenten gewonnenes Ozonid¹⁾.

Die Fraktion 3, die bei Raumtemperatur fast vollständig erstarrte, kristallisierte aus Petroläther in großen Schuppen vom Schmp. 33–34°. Es handelt sich um das bei der Reaktion zu erwartende Heptandion-(2.6)⁴⁾ (V).

269. Jan Thesing und Alfred Müller: Notiz über das angebliche „Dinaphthol“ von G. Kauffmann

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]
(Eingegangen am 2. Oktober 1954)

Die in der Literatur als „Dinaphthol“ bezeichnete, durch Schmelzen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Kaliumhydroxyd bzw. durch Erhitzen von 1-Diazo-naphthol-(2) mit methanolischer Kalilauge erhaltene Substanz ist in Wirklichkeit Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan.

Beim Eintragen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (I) in geschmolzenes Kaliumhydroxyd erhielt G. Kauffmann¹⁾ neben β -Naphthol und 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) eine Substanz vom Schmp. 195°, die er auf Grund der allerdings nur schlecht stimmenden Analyse als ein Dinaphthol der Summenformel $C_{20}H_{14}O_2$ ansprach. Wir haben bei der Nacharbeitung dieses Versuchs die gleiche Substanz (Schmp. 198–200°) isoliert; wie wir jedoch durch Vergleich dieser Verbindung sowie ihres Diacetylderivates vom Schmp. 213° mit authentischen²⁾ Präparaten festgestellt haben, handelt es sich bei der Substanz vom Schmp. 198–200° um das von H. Hosaeus³⁾ zuerst dargestellte Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, $C_{21}H_{16}O_2$ (II), das sich, wie aus den im Versuchsteil angegebenen Daten ersichtlich, im C- und H-Gehalt von einem Dioxynaphthyl $C_{20}H_{14}O_2$ nur geringfügig unterscheidet.

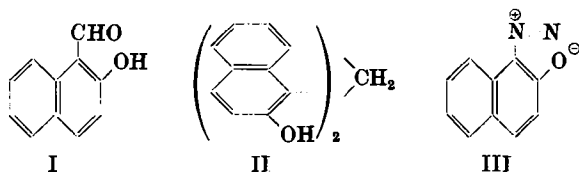
⁴⁾ C. Harries, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 787 [1914].

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 806 [1882].

²⁾ Das zum Vergleich benötigte Methan II wurde nach R. Möhlau u. E. Strohbach (Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 804 [1900]) aus β -Naphthol und Formaldehyd dargestellt.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3214 [1892].

II dürfte aus I so entstehen, daß der Aldehyd I beim Schmelzen mit Alkali eine Cannizzaro-Reaktion zu 1-Oxymethyl-2-oxy-naphthalin und der als Nebenprodukt isolierbaren¹⁾ 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) erleidet. Die Oxymethyl-Verbindung reagiert dann mit β -Naphthol, das ebenfalls bei der Umsetzung als Nebenprodukt anfällt, und das aus der Oxymethyl-Verbindung unter Verlust von Formaldehyd oder aus I durch „Säurespaltung“ hervorgegangen ist, zu Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (II).



E. Bamberger und S. Wildi⁴⁾ erhielten beim Erhitzen von 1-Diazonaphthol-(2) (III) mit methanolischer Kalilauge eine als „ β,β -Dinaphthol“ bezeichnete Substanz vom Schmp. 199.5–200°, von der die Autoren annehmen, daß sie mit dem „Dinaphthol“ von Kauffmann identisch ist. Auch diese Substanz dürfte nichts anderes als Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (II) sein. Es liegt nahe anzunehmen, daß II aus III so entsteht, daß III durch reduktive Desaminierung⁵⁾ in β -Naphthol übergeht, wobei sich gleichzeitig aus dem Methanol Formaldehyd bildet, der mit dem β -Naphthol dann das Methan II liefert.

Beschreibung der Versuche⁶⁾

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (II): 1.72 g 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (I) wurden mit 11 g gerade geschmolzenem Kaliumhydroxyd vermischt und die Schmelze sofort⁷⁾ wieder von der Flamme genommen; das Gemisch schäumte hierbei heftig auf. Die abgekühlte gelbbraune Schmelze wurde in kaltem Wasser gelöst, mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht, der aus β -Naphthol, 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) und II bestehende farblose Niederschlag abgesaugt und zur Abtrennung der Carbonsäure mit 100 ccm 2*n* Na₂CO₃ digeriert. Nachdem der sodaunlösliche Anteil durch Auskochen mit Wasser vom β -Naphthol befreit worden war, erhielten wir 0.20 g (13% d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 180–188°. Aus Benzol verfilzte Nadeln vom Schmp. 198–200° (Lit.¹⁾ 195°).

C₂₁H₁₆O₂ (300.4) Ber. C 83.97 H 5.37⁸⁾ Gef. C 83.91 H 5.52

Gef. C 83.3 H 5.5 (Kauffmann)

Gef. C 83.96 H 5.27 (Bamberger)

Weder die Substanz vom Schmp. 198–200° noch ihr nach H. Hosaeus³⁾ dargestelltes Diacetylderivat vom Schmp. 213° gaben mit aus β -Naphthol und Formaldehyd²⁾ dar-

⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] 105, 278 [1922].

⁵⁾ Über die reduktive Desaminierung von Diazoverbindungen mit Alkoholen im alkalischen Medium vergl. N. Kornblum, Organic Reactions, Bd. II (Wiley & Sons, New York 1944), S. 277.

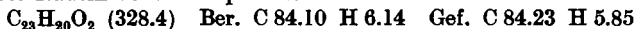
⁶⁾ Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

⁷⁾ Bei Versuchen, bei denen die Schmelze nur wenige Minuten erhitzt wurde, ließ sich die Verbindung II nicht isolieren.

⁸⁾ Für ein Dinaphthol C₂₀H₁₄O₂ berechnen sich folgende Werte: C 83.92 H 4.90.

gestelltem II (Schmp. 198–199°) bzw. dessen Diacetylderivat (Schmp. 213°) Schmp.-Erniedrigungen. Die beiden nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparate von II gaben eine Eisen(III)-chlorid-Reaktion, die mit der für das angebliche „ β,β -Dinaphthol“ von E. Bamberger und S. Wildi⁴⁾ beschriebenen grasgrünen Farbreaktion völlig übereinstimmt.

Der bisher noch nicht beschriebene Dimethyläther von II wurde durch Methylierung in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat in der üblichen Weise erhalten. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 146,5°.



270. Rudolf Tschesche und Friedhelm Korte: Über Pteridine IX. Mittel.*): Zur Kenntnis des sogen. Fluorescyanins

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

(Eingegangen am 2. Oktober 1954)

Das sogenannte „Fluorescyanin“ wurde als ein Gemisch erkannt, dessen eine Komponente Isoxanthopterin darstellt. Ferner finden sich darin Lactoflavin und eine weitere Verbindung, die bei der Oxydation mit Perjodsäure 4.7-Dioxy-2-amino-pteridin-aldehyd-(6) liefert.

Im Jahre 1943 berichteten Polonovski und Mitarbb.¹⁾ über das Vorkommen einer blau fluoreszierenden Substanz in der Haut des Karpfens, der sie die Bezeichnung Fluorescyanin gaben. Sie sollte auch in der Haut anderer Cypriniden sowie in der Leber, Niere und Retina vorkommen, andere Quellen sollten sich in Reptilien, Crustaceen und Insekten finden. Weiter berichtete der gleiche Arbeitskreis²⁾ über ein ebenfalls blau fluoreszierendes Pigment aus den Eiern und Puppen des Seidenspinners (*Bombyx mori*), das mit Fluorescyanin identisch sein sollte. Obwohl die Substanz bisher niemals rein dargestellt und in der ersten Arbeit ein Stickstoff-Gehalt des Konzentrates von nur 15,3% ermittelt worden war, wurde die Pteridin-Natur vermutlich auf Grund der intensiven Fluoreszenz angenommen. 1951 haben wir über die Konstitution des von R. Hüttel und G. Sprengling³⁾ aus der Haut von Cypriniden isolierten Ichthyopterins berichtet⁴⁾, das als [4.7-Dioxy-2-amino-pteridyl-(6)]-essigsäure (I) ermittelt wurde. Nachdem 1951 Y. Hirata und S. Nawa⁵⁾ Fluorescyanin und Ichthyopterin ebenfalls als identisch angesehen hatten, erklärten 1952 die gleichen Autoren, daß keine Identität vorläge⁶⁾.

*) VIII. Mittel.: R. Tschesche u. F. Vester, Chem. Ber. 86, 454 [1953].

1) M. Polonovski, R. G. Busnel u. M. Pesson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217, 163 [1943].

2) M. Polonovski u. R. G. Busnel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1047 [1948]; M. Polonovski, R. G. Busnel u. M. Javillier, ebenda 259, 585 [1950].

3) Liebigs Ann. Chem. 554, 69 [1943].

4) R. Tschesche u. F. Korte, Chem. Ber. 84, 801 [1951].

5) C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 145, 661 [1951].

6) Y. Hirata, S. Nawa, S. Matsuura u. H. Kakizawa, Experientia [Basel] 9, 339 [1952].