

13. Oxydation des Kondensationsproduktes des 2, 4, 5-Triamino-6-oxy-pyrimidins mit D-Fructose.

Zur Oxydation benutzte man 30 mg eines Pteridinderivates, das durch wiederholtes Umkrystallisieren so weitgehend wie möglich gereinigt worden war¹⁾. Die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = -75,1^\circ$ (in 0,1-n. NaOH). Man erhielt sofort fast reine 2-Amino-6-oxy-pteridin-carbonsäure-(8) (vgl. Fig. 2).

Zusammenfassung.

2, 4, 5-Triamino-6-oxy-pyrimidin wurde einerseits mit D-Glucose andererseits mit D-Fructose zu Pteridinderivaten kondensiert, wobei man die Kondensation sowohl mit als auch ohne Hydrazinzusatz ausführte. Die erhaltenen Tetraoxybutyl-pteridine wurden über Acetyl-derivate gereinigt.

Die Kondensation des 2, 4, 5-Triamino-6-oxy-pyrimidins mit Glucose ergab im wesentlichen 2-Amino-6-oxy-9-tetraoxybutyl-pteridin, denn seine Oxydation führte zur 2-Amino-6-oxy-pteridin-carbonsäure-(9). Das Kondensationsprodukt des Triamino-6-oxy-pyrimidins mit D-Fructose enthält überwiegend ein 2-Amino-6-oxy-8-tetraoxybutyl-pteridin, denn seine Oxydation lieferte 2-Amino-6-oxy-pteridin-carbonsäure-(8).

Bei der Kondensation unter Zusatz von Hydrazin entstand aus D-Fructose und 2, 4, 5-Triamino-6-oxy-pyrimidin 2-Amino-6-oxy-8-(D-arabo-tetraoxy-butyl)-pteridin, während das Kondensationsprodukt aus D-Glucose und 2, 4, 5-Triamino-6-oxy-pyrimidin unter Hydrazinzusatz zu einer Mischung von 2-Amino-6-oxy-9-tetraoxybutyl-pteridin und 2-Amino-6-oxy-8-tetraoxybutyl-pteridin führte, wie der Abbau zu den entsprechenden beiden Carbonsäuren bewies.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

139. Komplexe XIV. Die Ultraviolettabsorption der Anilin- und Anthranilsäure-diessigsäure und ihrer Metallkomplexe

von A. Willi und G. Schwarzenbach.

(17. III. 49.)

Die Ultraviolettabsorption des Aniliniumions gleicht mit seinen zwei Banden $\lambda_1 = 203 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7500$), $\lambda_2 = 251 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 160$) auffallend derjenigen des Benzols. Beim Anilin selbst sind die beiden Banden hingegen wesentlich nach längeren Wellen verschoben: $\lambda_1 = 230 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8600$), $\lambda_2 = 280 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1430$) und viel intensiver²⁾.

¹⁾ P. Karrer und R. Schwyzer, *Helv.* **31**, 782 (1948).

²⁾ Doub und Vandenberg, *Am. Soc.* **69**, 2741 (1947); *Kortüm.* Z. physik. Chem. B **42**, 39 (1935).

Entsprechend ist bei vielen anderen aromatischen Aminen beobachtet worden, dass das freie Amin bei längeren Wellen absorbiert als das Ammoniumsalz. Der Unterschied demonstriert offensichtlich den Einfluss des einsamen Elektronenpaares der Aminogruppe, das mit den π -Elektronen des Benzolringes in Wechselwirkung tritt. Man erkennt daraus, dass sich Extinktionsmessungen vorzüglich zur Untersuchung der Struktur von Anilincarbonsäuren eignen müssen, was bereits von *H. Hünecke*¹⁾ gezeigt worden ist. Die Aminocarbonsäureform muss sich nämlich von der Betainform ähnlich unterscheiden, wie sich Anilin von Aniliniumion unterscheidet.

Wir haben dieses Verfahren auf Anilin-diessigsäure und Anthranilsäure-diessigsäure sowie auf deren Ionisationsstufen und Metallkomplexe angewandt. Dabei konnten wir Aufschluss erhalten über die Struktur dieser Partikeln und eine Aussage machen über die Bedeutung des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffatoms für die Komplexe.

Zur Abkürzung wollen wir die zweiprotonige Anilin-diessigsäure mit X bezeichnen, so dass wir die Ionisationsstufen H_3X^+ , H_2X , HX^- und X^{-2} bekommen. GleichermäÙen wollen wir die dreiprotonige Anthranilsäure-diessigsäure Y nennen, so dass ihre Ionisationsstufen die Formeln H_4Y^+ , H_3Y , H_2Y^- , HY^{-2} und Y^{-3} erhalten. Aus den früher mitgeteilten²⁾ Ionisationskonstanten der beiden Säuren und den Bildungskonstanten der Komplexe kann man leicht die p_H -Werte angeben, bei welchen die Lösungen vornehmlich eine einzige Ionisationsstufe oder einen bestimmten Komplex enthalten. In derartigen Pufferlösungen ist das Absorptionsspektrum aufgenommen worden. Die Konzentration der U.V.-absorbierenden Substanz betrug $5 \cdot 10^{-4}$, für H_2X , HX^- , X^{-2} und Y^{-3} wurden auch Messungen mit $c = 5 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ durchgeführt. Als Puffersubstanzen dienten KOH, NH_3-NH_4Cl , Acetat-Essigsäure, HCl und starke Schwefelsäure, welche oberhalb $230 m\mu$, der unteren Grenze unserer Messungen, nicht wesentlich absorbieren. Zu allen Lösungen, diejenigen mit starker Schwefelsäure ausgenommen, wurde noch KCl zugesetzt, um die ionale Stärke auf etwa 0,1 zu bringen, da uns für ein solches Lösungsmittel die Aciditäts- und Komplexbildungskonstanten genau bekannt sind.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 enthalten und in den Figuren 1–3 graphisch dargestellt.

Bei der Anilin-diessigsäure besitzen die drei Ionisationsstufen H_2X , HX^- und X^{-2} sehr ähnliche Spektren (s. Fig. 1). Sie alle weisen eine Bande bei etwa $295 m\mu$ auf, wie das Dimethylanilin. In allen drei Stufen besitzt somit das N-Atom sein einsames Elektronenpaar, und

¹⁾ *Hünecke*, B. **60**, 1451 (1927).

²⁾ *Schwarzenbach, Willi und Bach*, Helv. **30**, 1303 (1947).

Tabelle I.

Substanz	Lösungsmittel	Ionisationsstufe	Kurve in Figuren	Kurzwellige Bande		Langwellige Bande	
				m/ μ	log ϵ	m/ μ	log ϵ
Anilin-dieessigsäure	5,9-n. H ₂ SO ₄ , P _H = -0,91	H ₃ X ⁺ und H ₂ X	A		292	2,70	
	2,56-n. H ₂ SO ₄ , P _H = 0,00	H ₃ X ⁺ und H ₂ X	B		292	3,03	
	0,05-n. HCl, P _H = 1,3	H ₂ X	C	242	4,13	3,32	
	0,01-n. Acetatpuffer, P _H = 3,76	HX ⁻	D	244	4,20	3,37	
	0,002-n. KOH, P _H = 11,3	X ⁻²	E	252	4,23	3,40	
	0,025-m. Zn-acetat in NH ₃ /NH ₄ Cl-Puffer	ZnX	F	268		2,99	
Anthranilsäure-dieessigsäure	2,56-n. H ₂ SO ₄ , P _H = 0,00	H ₄ Y ⁺ und H ₃ Y	A	Inflex.	274	3,05	
	0,05-n. HCl, P _H = 1,3	H ₃ Y	B	280	Inflex.-310	2,59	
	0,01-n. Essigsäure/Acetat, P _H = 5,00	HY ⁻²	C		270	2,90	
	0,002-n. KOH, P _H = 11,3	Y ⁻³	D	264	306	3,37	
	0,01-m. MgCl ₂ in NH ₄ Cl/NH ₃ -Puffer	MgY ⁻	E		284	3,11	
	0,01-m. CaCl ₂ in 0,001-n. KOH	CaY ⁻	F		290	3,22	
	0,01-m. SrCl ₂ in 0,001-n. KOH	SrY ⁻	G		293	3,25	
	0,01-m. BaCl ₂ in 0,001-n. KOH	BaY ⁻	H		295	3,25	
	0,01-m. Zn-acetat in Acetatpuffer, P _H = 5,5	ZnY ⁻	J		287	3,11	
					248	4,0	3,2
Dimethylanilin ¹⁾	Alkohol	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂			295		
N-Dimethylanthranilsäure ²⁾	Wasser	OOCC ₆ H ₄ -NH(CH ₃) ₂			273	2,90	
N-Trimethylanthranilsäure ²⁾	Wasser	-OOC-C ₆ H ₃ -N(CH ₃) ₃			263	3,00	

¹⁾ Ramart-Lucas und Wohl, C. r. 196, 1804 (1933).²⁾ Hünecke, B. 60, 1451 (1927).

es kann kein Proton an diesem Atom sitzen. Die Anilin-diessigsäure hat somit keine Betainstruktur, was unsere frühere Vermutung, die sich auf die Veränderung des p_{K_1} -Wertes dieser Säure bei Alkoholzusatz stützte, nicht bestätigt. Auch in der Ionisationsstufe HX^- sitzt das acide Proton nicht am Stickstoff, sondern an einer der Carboxylatgruppen. Erst bei Zusatz von starker Schwefelsäure wird die Intensität des langwelligen Maximums stark erniedrigt, was auf

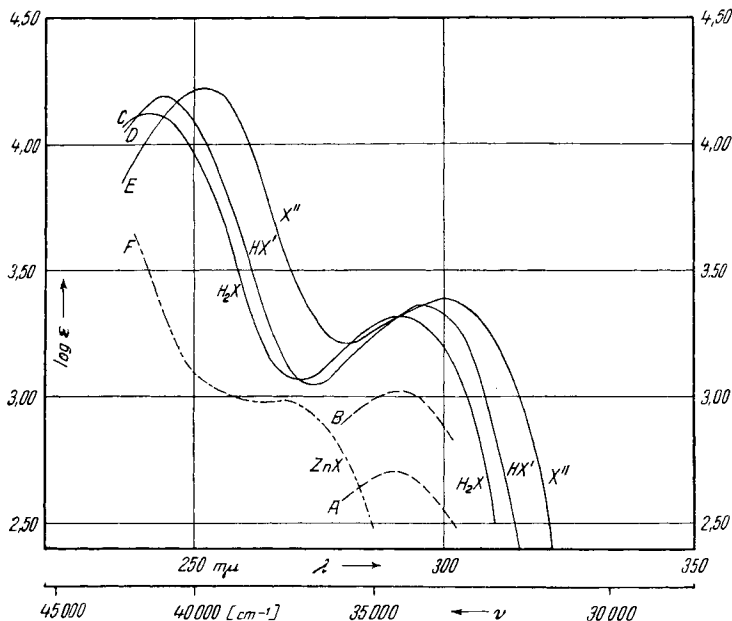


Fig. 1.

Ultravioletabsorption der Anilin-diessigsäure.
Zusammensetzung der Lösungen siehe Tab. 1.

die Bildung des Kations H_3X^+ zurückzuführen ist, das als Aniliniumion bei viel kürzeren Wellen absorbieren muss. In der 5,9-n. Schwefelsäure liegt jedoch noch nicht die gesamte Substanzmenge als H_3X^+ vor. Aus der noch vorhandenen Extinktion bei $\lambda = 292 \text{ m}\mu$ berechnet sich unter Zuhilfenahme der „Acidity Function“ von Hammett¹⁾, die wir als p_H -Werte des Lösungsmittels verwenden, ein p_K -Wert von etwa $-0,3$ für den negativen Logarithmus der Aciditätskonstanten des Bis-carboxymethyl-aniliniumions H_3X^+ .

Wesentlich anders sind die Verhältnisse bei der Anthranilsäure-diessigsäure. (Fig. 2.) Das Anion Y^{-3} absorbiert wiederum ähnlich wie das Dimethylanilin. Die Addition eines Protons verändert aber

¹⁾ Hammett und Deyrup, Am. Soc. **54**, 2721 (1932); Flexser, Hammett und Dingwall, Am. Soc. **57**, 2103 (1935).

das Spektrum vollständig, was ohne jeden Zweifel anzeigt, dass die Anlagerung am Stickstoffatom erfolgt ist und somit der Partikel HY^{-2} Betainstruktur zukommt. Das gilt ebenfalls für die Ionisationsstufe H_2Y^- . Hingegen scheint bei der undissoziierten Säure H_3Y ein Gemisch von Betain und Aminotricarbonsäure im Verhältnis von etwa 9:1 vorzuliegen. Dieses Umklappen der Struktur von der Betain- in die Aminotricarbonsäureform ist nicht unerwartet. Jedes an die

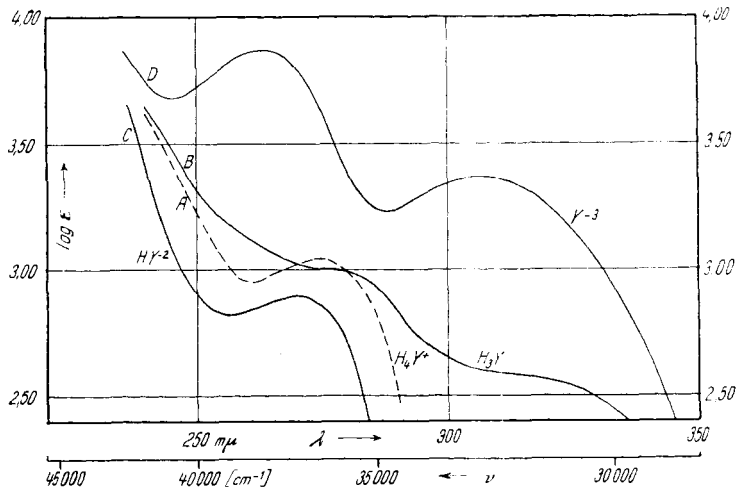


Fig. 2.

Ultraviolettabsorption der Anthranilsäure-diessigsäure.
Zusammensetzung der Lösungen siehe Tab. 1.

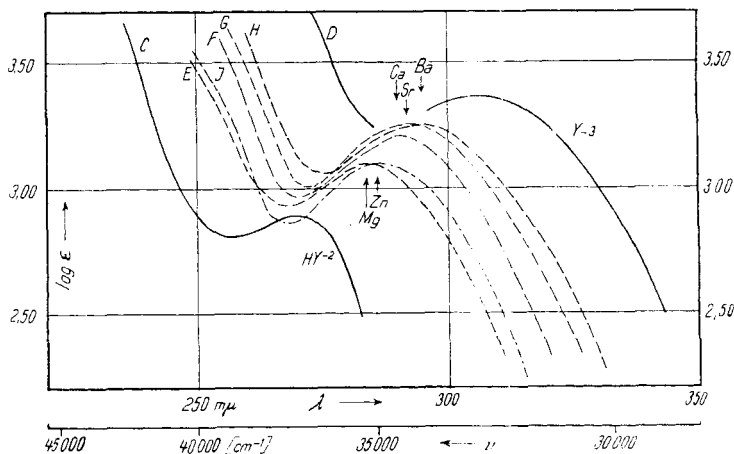


Fig. 3.

Ultraviolettabsorption der Metallkomplexe der Anthranilsäure-diessigsäure.
Zusammensetzung der Lösungen siehe Tab. 1.

Carboxylatgruppen des Betainanions HY^{-2} geheftete Proton übt eine stark acidifizierende Wirkung auf das Ammoniumproton aus, so dass schliesslich der Übergang dieses Protons vom Stickstoff auf eine der Carboxylatgruppen exergonisch werden muss. Wir haben genau dieselbe Erscheinung auch bei den aliphatischen Derivaten der Imino-diessigsäure beobachtet¹⁾.

Von besonderem Interesse sind nun die Spektren der Komplexe der Anthranilsäure-diessigsäure. Die Fig. 3, die diese Kurven enthält, zeigt daneben nochmals die Absorption von HY^{-2} und Y^{-3} , und man erkennt, dass die Komplexe zwischen diese beiden Linien zu liegen kommen. Die Anlagerung eines Metallkations hat einen ähnlichen Effekt wie die Anlagerung eines Protons, nur dass er weniger stark und von Metall zu Metall verschieden ist. Man kann diesen Befund dadurch deuten, dass man ein Anteiligwerden des Elektronenpaares des Stickstoffs am Metall bei der Komplexbildung annimmt. Aber dieses Elektronenpaar am N wird durch die Metallionen weniger stark beansprucht als durch das Proton. Wenn man die Verschiebung, die die Bande bei $306\text{ m}\mu$ bei der Komplexbildung erfährt, als ein Mass der Beanspruchung dieses Elektronenpaares betrachtet, so kommt man zum Schluss, dass die Kationen in der Reihe Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , H^+ den Zentralstickstoff steigend beanspruchen. Das ist aber keineswegs die Reihe steigender Bildungskonstanten der Komplexe mit Anthranilat-diacetat, die folgendermassen lautet: Ba^{+2} , $\text{Sr}^{+2} = \text{Mg}^{+2}$, Ca^{+2} , H^+ . Dass die beiden Reihen nicht übereinstimmen, erklärt sich leicht durch den Einfluss der Carboxylatgruppen, die im Komplex das Metall gemeinsam mit dem Stickstoffatom festhalten, während bei der Lichtabsorption nur der Benzolkern und der basische Stickstoff beteiligt sind. Hingegen stimmt die Reihe zunehmender Verschiebung der Absorptionsbande mit derjenigen zunehmender Stabilität einfacher Amminkomplexe überein, wenn wir das Mg und das Zn vertauschen.

Ganz genau stimmt die Reihe mit derjenigen der fallenden Ionenradien der Kationen überein. Diese Beziehung ist sogar quantitativer Natur, was aus der folgenden Tabelle 2 hervorgeht. In der vierten Linie ist die Bandenverschiebung: $\Delta\nu = \nu_{\text{K}} - \nu_{\text{Y}}$, in Wellenzahlen ausgedrückt, mit dem Ionenradius multipliziert worden, wobei eine Konstante resultiert:

Tabelle 2.

Kation	Ba^{+2}	Sr^{+2}	Ca^{+2}	Zn^{+2}	Mg^{+2}	H^+
Radius in Å	1,35	1,13	0,99	0,74	0,65	—
$\Delta\nu = \nu_{\text{K}} - \nu_{\text{Y}}$ (cm^{-1})	1200	1500	1800	2200	2500	4300
$r \cdot \Delta\nu \cdot 10^5$	1,62	1,70	1,78	1,63	1,62	—

¹⁾ Schwarzenbach, Kampitsch und Steiner, Helv. **28**, 830 (1945).

Man kann diesen Befund elektrostatisch deuten und annehmen, dass für die Bandenverschiebung das Ionenpotential (= Ladung/Radius) massgebend ist¹). Ein ähnlicher Gedanke ist schon von *H. Conrad-Billroth*²) geäussert worden, der fand, dass die Rotverschiebung der Benzolbande durch einen Substituenten dem Quadrat des Dipolmomentes des betreffenden Benzolderivates proportional ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Lösungsspektren von Anilin-diessigsäure, Anthranilsäure-diessigsäure, ihrer verschiedenen Ionisationsstufen sowie ihrer Erdalkali- und Zink-Komplexe angegeben. Die Spektren erlauben eine eindeutige Aussage über die Struktur der Säuren und ihrer Ionisationsstufen in wässriger Lösung. Bei der Anilin-diessigsäure liegt die Aminosäureform und bei der Anthranilsäure-diessigsäure die Betainform vor.

Die Komplexbildung mit Metallionen hat eine ähnliche, jedoch weniger grosse Änderung der Absorptionsspektren zur Folge wie die Anlagerung eines Protons an das N der Aminogruppe. Die Wirkung nimmt in der folgenden Reihe zu: Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, H, CH₃. Diese Reihe stimmt nicht mit derjenigen steigender Komplexbildungskonstanten, wohl aber mit derjenigen steigenden Ionenpotentials überein.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

140. Strychnos-Alkaloide.

10. Mitteilung³).

Dehydro-strychninolon und Dehydro-strychninon

von **V. Prelog**, **M. Kocór** und **W. I. Taylor**.

(17. III. 49.)

Die zahlreichen, teilweise ungewöhnlichen Reaktionen des Strychnins und verwandter Alkaloide geben immer wieder Anlass zu Überlegungen, ob die Formel I von *R. Robinson* den einzig möglichen Ausdruck für die Konstitution dieses Alkaloids darstellt, oder ob es andere gleichwertige oder sogar bessere alternative Formeln gibt. In letzter Zeit wurde besonders von *G. R. Clemo* und *T. J. King*⁴) hervorgehoben, dass verhältnismässig wenig über die Grösse des

¹) Hierauf wird in der Dissertation *A. Willi*, Zürich 1949 (im Druck), näher eingegangen, insbesondere wird auch der Einfluss von H und CH₃ behandelt.

²) *Conrad-Billroth*, Z. physik. Chem. B. **25**, 139, 217 (1934); **29**, 170 (1935).

³) 9. Mitt. Helv. **31**, 2244 (1948).

⁴) Chemistry and Industry **1948**, 156; Soc. **1948**, 1661.