

Zusammenfassung.

Von den N,N'-Tetraessigsäuren der drei Diaminocyclohexane wurden die Aciditätskonstanten sowie die Bildungskonstanten der Ca- und Mg-Komplexe ermittelt.

1. Die Aciditätskonstanten zeigen keine grossen Unterschiede gegenüber denjenigen der entsprechenden Tetraessigsäuren der offenkettigen Polymethyldiamine. Auffallend sind einzig die grossen Werte für p_{K_2} und p_{K_1} der 1,2-Verbindung, die darauf hinweisen, dass die vier Carboxylgruppen sich hier räumlich besonders nahe sind und sich eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Stickstoffatomen ausbilden kann.

2. Die 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure nimmt weiter eine Sonderstellung ein in bezug auf die aussergewöhnliche, von keiner andern Substanz erreichte Stabilität ihrer Erdalkalikomplexe. Der Calciumkomplex CaY^{-2} hat eine Bildungskonstante von $10^{12,5}$ gegenüber nur $10^{10,5}$ bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure.

3. Demgegenüber sind die Komplexe der Tetraessigsäuren von 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan schwächer als diejenigen der Tetraessigsäuren von Trimethyldiamin und Tetramethyldiamin. Diese Verbindungen können dafür noch ein zweites Metallkation aufnehmen und Komplexe von der Zusammensetzung M_2Y bilden.

Der *Chemischen Fabrik J. R. Geigy AG.* danken wir bestens für die Überlassung der hier untersuchten drei Tetraessigsäuren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

223. Krystallisiertes Methylpteridinrot

von P. Karrer und R. Schwyzer.

(20. VI. 49.)

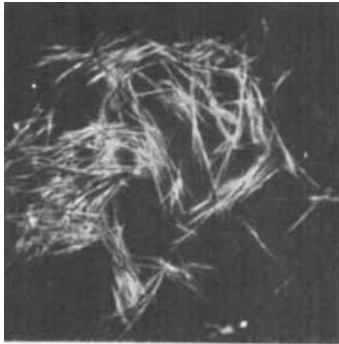
Beim längeren Erhitzen des 2-Amino-6-oxy-methylpteridins mit ca. 20-gewichtsprozentiger Schwefelsäure entsteht, wie wir kürzlich¹⁾ beschrieben haben, eine rote Verbindung, die wir Methylpteridinrot nannten. Diese Substanz, welche unzweifelhaft dem sogenannten Rhodopterin oder Pterorhodin²⁾ nahesteht, haben wir nunmehr etwas genauer untersucht und in reiner, schön krystallisierter Form (vgl. Fig. 1) hergestellt.

Methylpteridinrot entsteht beim Erwärmen des reinen 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridins mit 20-proz. Schwefelsäure an der Luft oder

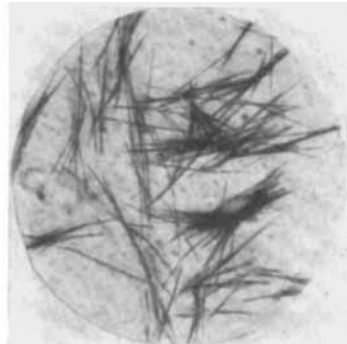
¹⁾ P. Karrer und R. Schwyzer, *Helv.* **32**, 423 (1949).

²⁾ R. Purrmann und M. Maas, *A.* **556**, 186 (1944).

unter Luftausschluss in guter Ausbeute als dunkelviolettes Pulver, welches grünen Oberflächenglanz besitzt. Beim Auskochen mit Wasser verliert das Rohprodukt allmählich die gebundene Schwefelsäure und geht dabei in ein heller rot aussehendes Pulver über. Aus dem Absorptionsspektrum kann geschlossen werden, dass dieses Rohprodukt zu etwa $\frac{3}{4}$ aus reinem Methylpteridinrot besteht. Durch Umkrystallisieren aus viel 2-n. Salzsäure erhält man die Verbindung in etwa 60-proz. Ausbeute in kleinkrystalliner Form.



In auffallendem Licht.



In durchfallendem Licht.

Fig. 1.
Methylpteridinrot.

Wird dieses Krystallisat in möglichst wenig siedender 2-n. Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen heisser Salzsäure verdünnt, so scheidet sich das Methylpteridinrot beim Erkalten in Form prächtiger, nadelförmiger Krystalle, die violettrote Farbe besitzen, aus (Fig. 1). Nach dem Auskochen mit Wasser ist die Substanz unverändert und enthält kein Chlor.

Das Absorptionsspektrum des Farbstoffs in konz. Schwefelsäure wird durch Figur 2 wiedergegeben. Es enthält im sichtbaren Gebiet eine einzige scharfe Absorptionsbande bei $541\text{ m}\mu$. Da uns von Herrn Dr. *George H. Hitchings* (*The Wellcome Research Laboratories, New York*) in freundlicher Weise Präparate von sogenanntem Pterorhodin und Isopterorhodin zu Vergleichszwecken zur Verfügung gestellt worden sind, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten, sind wir in der Lage, das Absorptionsspektrum unseres Methylpteridinrot mit jenen der genannten Präparate zu vergleichen (Fig. 2).

Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit des Methylpteridinrot ergibt dessen Ausfärbung auf Wolle und Baumwolle. Die Substanz zieht aus 0,05-proz. salzsaurer Lösung auf den genannten beiden Fasern mit hellroter Farbe auf, die sich auf Wolle beim Nachchromieren in braungelb, auf Baumwolle beim Nachkupfern in rotblau ver-

wandelt. Wolle vermag das Bad zu erschöpfen. Die Ausfärbung auf Wolle fluoresziert unter der Fluoreszenzlampe schwach blau, diejenige auf Baumwolle intensiv gelb.

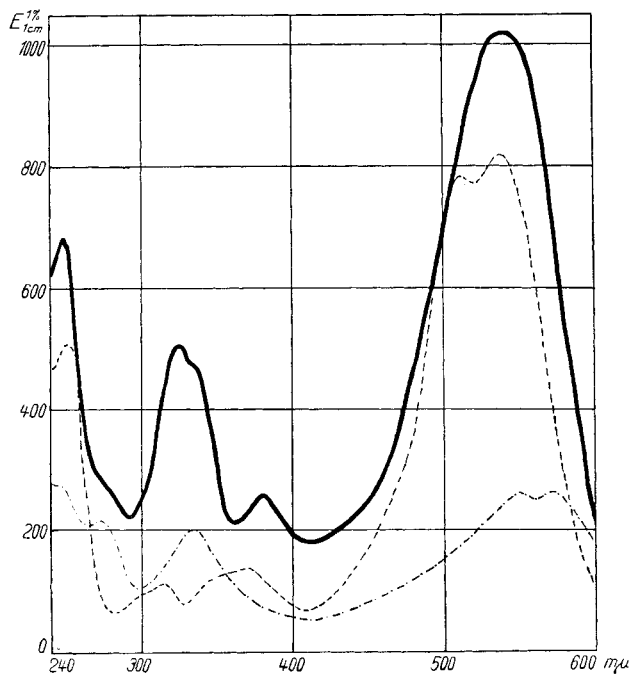


Fig. 2.

- Methylpteridinrot in konz. Schwefelsäure.
 - - - - - Pterorhodin (synth.) in konz. Schwefelsäure.
 - · - · - Isopterorhodin (synth.) in konz. Schwefelsäure.

Zur Zeit sind wir mit der Konstitutionsaufklärung des Methylpteridinrotes beschäftigt.

Experimenteller Teil.

2 g 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin wurden in 75 cm³ 20-gewichtsprozentiger Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot und nach drei Stunden setzte die Ausscheidung des Farbstoffes ein. Nach 9stündigem Erwärmen wurde die Fällung in der Wärme abgetrennt und das Filtrat weiter erhitzt. Im Verlaufe einer Woche hatte man auf diese Weise 1,2 g rohes Methylpteridinrot gesammelt, wobei aber die Lösung noch keineswegs erschöpft war; nur war die Menge Farbstoff, die anfiel, jedesmal kleiner als die vorhergehende. Durch Zusatz von frischem Ausgangsmaterial kam die Ausscheidung wieder wie zu Beginn in Gang.

Der Farbstoff wurde solange mit viel Wasser ausgekocht, als im Filtrat noch Schwefelsäure nachweisbar war.

Darauf haben wir den Farbstoff mit je 150 cm³ 2-n. Salzsäure mehrmals ausgekocht (500 mg brauchen ca. 1 Liter). Die filtrierten Auszüge versetzte man je mit 150 cm³ siedender Salzsäure. Nach 15 Stunden wurden die Krystalle (350 mg) abgetrennt und 100 mg

davon aus 450 cm³ siedender 2-n. Salzsäure umkrystallisiert. Die Krystalle waren nunmehr gut ausgebildet und liessen sich ohne Verluste weiter umkrystallisieren. Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei sehr hoher Temperatur.

C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₁₀	Ber. C 47,71	H 3,43	N 39,76%
	Gef. „ 48,05	„ 3,82	„ 39,47%

Zusammenfassung.

Es wird die Reindarstellung des Methylpteridinrotos beschrieben, welches durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin entsteht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

224. Reduktion von Cumarin und von o-Cumarsäureester mit Lithiumaluminiumhydrid

von P. Karrer und P. Banerjea.

(20. VI. 49.)

Im Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung über einen Naturstoff mit Lactonring war es notwendig, festzustellen, wie sich Lactone bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid verhalten. Als Beispiel wurde zuerst Cumarin gewählt. Eine kürzlich von *F. A. Hochstein* veröffentlichte Notiz¹⁾, in welcher dieselbe Reaktion erwähnt wird, veranlasst uns, über unser Ergebnis kurz zu berichten.

Durch Reduktion von Cumarin mit LiAlH₄ unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen erhielten wir in einer Ausbeute von 75% cis-o-Oxy-zimtalkohol. Smp. 110°. Das durch gleichzeitige Reduktion der Kohlenstoffdoppelbindung entstehende 3-o-Oxyphenylpropanol-(1), welches *F. A. Hochstein* bei der Reduktion des Cumarins als Hauptprodukt erhalten hatte, haben wir bei unserem Versuch nicht beobachtet.

Im Gegensatz dazu wurde o-Cumarsäure-äthylester durch LiAlH₄, auch wenn nur 1 Mol. LiAlH₄ auf 1 Mol. des Esters zur Anwendung gelangte, zu 3-o-Oxyphenylpropanol-(1) reduziert. Die Reduktion erfasste somit in diesem Falle auch die Kohlenstoffdoppelbindung des Esters. Wurde die Menge des LiAlH₄, bezogen auf die Menge des angewandten Esters, noch weiter reduziert, so blieb ein Teil des o-Cumarsäureesters unangegriffen. Ob das rohe Reduktionsprodukt neben 3-o-Oxyphenylpropanol-(1) auch Spuren von trans-o-Oxy-zimtalkohol enthielt, konnten wir bisher nicht feststellen.

¹⁾ Am. Soc. 71, 305 (1949).