

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[4-(1,3,5-phenylmethylpyrazolon)]-pentamethin-merocyanin (XV). Analog XIII aus 1,2 g Trienaldehydderivat und 0,35 g Phenylmethylpyrazolon. Statt 1 ml Pyridin 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei). Umkristallisieren durch Überschichten der benzolischen Lösung mit Petroläther. Grüngoldene Kristalle, Smp. 227° (Zers.). Lösung in Benzol violettblau, in Eisessig und Pyridin rein blau.

$C_{36}H_{30}O_2N_2$ (522,6) Ber. C 82,67 H 5,82% Gef. C 82,74 H 5,87%

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Kondensation von Verbindungen mit reaktiver Methylengruppe mit geeigneten Derivaten des ω -Aldehyds aus 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyryliumsalz und seiner beiden nächsthöheren Vinylhomologen werden Pyrylo-dien-, -trien- und -tetraen-merocyanine dargestellt.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

213. Isolierung, Struktur und Synthese von Pterinen aus *Ephestia kühniella* ZELLER

Vorläufige Mitteilung

von M. Viscontini und H. Stierlin

(8. IX. 61)

1956 konnten wir das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin, das Isoxanthopterin, das Xanthopterin und das Biopterin aus *Ephestia kühniella* (Mehlmotte) isolieren¹⁾. Neben diesen Pterinen erwähnten wir das Vorkommen zweier weiterer mit Xanthopterin verwandter Pterine, G₁ und G₂, die wir aber aus Mangel an Substanz nicht näher beschreiben konnten.

Wir haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt. Da sich die Isolierung von Pterinen aus den *Imagines* der *E. kühniella* als schwierig erwies, verwendeten wir in der vorliegenden Arbeit nur die Köpfe der Schmetterlinge. Nach mühevoller Aufarbeitung ist die Isolierung von drei Pterinen gelungen, von denen wir kurz die Eigenschaften, die Struktur und die Synthese mitteilen.

Das erste, dunkelrot gefärbte Pterin fluoresziert orange auf Papierstreifen. Sein charakteristisches Spektrum im UV.- und sichtbaren Licht zeigt folgende Maxima und Minima (in Klammern die relativen Extinktionen).

pH 1: λ_{max} = 240 (1,500), 320 (0,830), 445 (1,060) m μ
 λ_{min} = 280 (0,500), 370 (0,420) m μ
 pH 13: λ_{max} = 240 (1,340), 310 (0,710), 475 (1,420) m μ
 λ_{min} = 290 (0,650), 375 (0,240) m μ

Dieses Pterin ist mit dem zuerst von SCHÖPF²⁾ und dann von PFLEIDERER³⁾ aus den Flügeln von *Catopsilia argante* isolierten Erythropterin identisch. Die Iden-

¹⁾ M. VISCONTINI, A. KÜHN & E. EGELHAAF, Z. Naturforsch. 11b, 501 (1956).

²⁾ C. SCHÖPF & E. BECKER, Liebigs Ann. Chem. 524, 49 (1936).

³⁾ W. PFLEIDERER, Angew. Chem., im Druck.

tität der beiden Pterine wurde durch Vergleich mit einer uns freundlicherweise von Herrn Dr. PFLEIDERER zur Verfügung gestellten Probe bewiesen.

Das zweite, ebenfalls rot, aber heller gefärbte Pterin fluoresziert auf Papier zitronengelb und zeigt ein sehr typisches Spektrum im UV.- und sichtbaren Licht.

$$\begin{aligned} \text{pH 1: } \lambda_{max} &= 238 (0,770), 310 (0,350), 450 (0,510) \text{ m}\mu \\ &\lambda_{min} = 220 (0,650), 275 (0,250), 375 (0,190) \text{ m}\mu \\ \text{pH 13: } \lambda_{max} &= 238 (0,750), 310 (0,310), 465 (0,580) \text{ m}\mu \\ &\lambda_{min} = 225 (0,660), 295 (0,300), 375 (0,125) \text{ m}\mu \end{aligned}$$

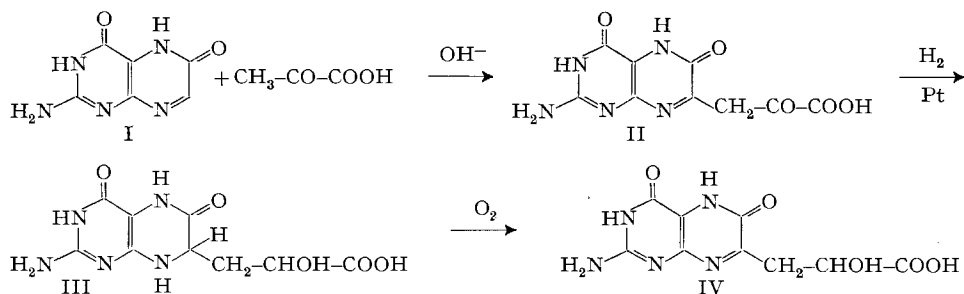
Wir schlagen vor, dieses Pterin *Lepidopterin* zu benennen.

Das dritte und letzte Pterin entspricht dem Pterin G₁ unserer ersten Arbeit, und wir nennen es *Ekapterin*. Seine Eigenschaften und sein UV.-Spektrum ähneln stark denjenigen des Xanthopterins und der Xanthopterin-9-carbonsäure.

$$\begin{aligned} \text{pH 1: } \lambda_{max} &= 230 (0,400), 265 (0,307), 360 (0,192) \text{ m}\mu \\ &\lambda_{min} = 220 (0,355), 258 (0,300), 295 (0,068) \text{ m}\mu \\ \text{pH 13: } \lambda_{max} &= 255 (0,485), 290 (0,210) \text{ m}\mu \\ &\lambda_{min} = 225 (0,370), 307 (0,054) \text{ m}\mu \end{aligned}$$

Behandelt man Erythropterin in wässriger Lösung mit Ammoniak, so bildet sich, neben anderen fluoreszierenden Substanzen, Lepidopterin. Lepidopterin ist in alkalischer Lösung unbeständig und geht in Xanthopterin-9-carbonsäure über. Wie Xanthopterin selbst lassen sich die drei Pterine sowohl mit NaBH₄ als auch mit Pt/H₂ in wässriger Lösung reduzieren. Die Oxydation des perhydrierten Erythropterins an der Luft liefert Ekapterin. Somit sind die drei Pterine eng verwandt und besitzen ein Xanthopterin-Gerüst mit einer Kette in 9-Stellung.

PFLEIDERER³⁾ hat für das Erythropterin die Struktur II gefunden. Dementsprechend sollte das Ekapterin die Struktur IV besitzen⁴⁾ und das natürliche Ekapterin optisch aktiv sein.



Wir haben diese Strukturen durch Synthesen bewiesen. Das Erythropterin (II) entsteht durch Reaktion von Brenztraubensäure mit Xanthopterin (I) in alkalischer Lösung⁵⁾. Das synthetische Erythropterin wird mit Pt/H₂ zu Tetrahydroerythropterin (III) hydriert⁶⁾ und dieses Produkt zu racemischem Ekapterin (IV) an der

⁴⁾ Versuche zur Entscheidung, ob die Seitenkette des Erythropterins in offener Form oder als Furanring vorliegt, sind in unserem Laboratorium zusammen mit Herrn W. TRABER im Gange.

⁵⁾ Wir haben in unserem Laboratorium mit Herrn Dr. M. PIRAUX gefunden, dass nucleophile Reaktionen an der 9,10-Doppelbindung des Xanthopterins äusserst leicht verlaufen. Eine diesbezügliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung.

⁶⁾ Vgl. R. PURRMANN & F. EULITZ, Liebigs Ann. Chem. 559, 169 (1948).

Luft oxydiert. Die synthetischen Pterine stimmen in ihren chemischen Eigenschaften mit den entsprechenden natürlichen überein.

Eine ausführlichere Arbeit wird demnächst in dieser Zeitschrift publiziert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. KÜHN, MAX-PLANCK-Institut für Biologie, Tübingen, bestens, der uns einen Teil der Köpfe von *E. kühniella* zur Verfügung stellte und der sich stets für unsere Arbeit interessierte. Herr Doz. Dr. W. PFLIEDERER, Technische Hochschule Stuttgart, war so freundlich, uns über seine Arbeit stets auf dem laufenden zu halten und uns die Struktur des Erythropterins vor der Publikation in der Angew. Chem. mitzuteilen. Dafür schulden wir ihm besonderen Dank. Unser Dank gilt auch Frä. Dr. E. MÖHLMANN, die erste Isolierungsversuche von Pterinen aus Köpfen von *E. kühniella* durchführte. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die gewährte Hilfe.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus *Ephestia kühniella* ZELLER wurden drei weitere Pterine, Erythropterin, Lepidopterin und Ekapterin, isoliert. Die Struktur von Ekapterin konnte ermittelt werden. Eine Synthese von Erythropterin und Ekapterin wird beschrieben.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

214. Zur Kenntnis des Einflusses von Halogen-Ionen auf die Passivität des Nickels II

von G. Trümpler und R. Keller

(26. VIII. 61)

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ haben wir über die Beeinflussung des anodischen Verhaltens von Nickel in Schwefelsäure durch Chlor- und Bromionen berichtet, anhand von Strom-Zeit-Kurven, die durch stufenweise Erhöhung des Anodenpotentials gewonnen wurden (potentiostatische Methode). Die Untersuchung erstreckte sich über die Gebiete: aktive Zustände (sog. erste Aktivierung), Passivierung und besonders «zweite Aktivierung»^{1) 2)}. Die gemessenen (registrierten) Stromwerte gehörten zu wesentlich stationären Zuständen der belasteten Anode, die sich bei den auf den Stufen konstant gehaltenen Anodenpotentialen einstellten. Es wurden aber auch rasch sich ändernde Anodenzustände (Stromspitzen bei plötzlichen Potentialerhöhungen) in die Untersuchung einbezogen. In der vorliegenden Arbeit werden vorwiegend rasch veränderliche Zustände untersucht, die im Gebiet der 2. Aktivierung bei starken Potentialänderungen durch Rückschaltung, Stromunterbrechung und Umpolung (Stromwendung) auftreten. Es war zu erwarten, dass bei der Ausbildung der Zustände der 2. Aktivierung, derartige Eingriffe durch die erfassbaren Stromreaktionen Einblicke in das Wesen der Aktivierung durch Halogen – insbesondere Chlorionen – liefern würden. Die 2. Aktivierung: Wiederaansteigen des Stromes durch Potentialerhöhung nach bereits eingetretener Passivität – eine charakteristische Wirkung der Chlor- und Bromionen –, war für unsere Absichten besonders geeignet.

¹⁾ G. TRÜMPLER & R. KELLER, Helv. 44, 1691 (1961).

²⁾ G. TRÜMPLER & W. SAXER, Helv. 39, 1733 (1956).