

177. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Günter Viehe: Polyacetylenverbindungen, X. Mitteil.<sup>1)</sup>: Synthese der Polyine aus *Oenanthe crocata*

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 3. Mai 1955)

Die von B. Lythgoe und Mitarbb.<sup>2)</sup> aus *Oenanthe crocata* isolierten und aufgeklärten Polyine Oenantheseton (III), Oenanthesol (IV) und Oenanthotoxin (I) wurden synthetisch dargestellt. Das optisch aktive Oenanthotoxin wurde nur als Racemat erhalten.

Das Gebiet der Polyine, das in den letzten 5 Jahren von verschiedenen Arbeitskreisen eingehend bearbeitet worden ist<sup>3)</sup>, hat in neuerer Zeit erheblich dadurch an Interesse gewonnen, daß zahlreiche Substanzen mit Polyacetylencharakter in der Natur aufgefunden worden sind<sup>4)</sup>. Schon heute sind über 30 derartige Verbindungen in ihrer Struktur aufgeklärt und zum Teil auch schon synthetisiert worden<sup>4)</sup>.

Aus den lange bekannten, sehr giftigen Extrakten der *Oenanthe crocata* – der Rebendolde – und der *Cicuta virosa* – dem Wasserschierling – haben B. Lythgoe und Mitarbb.<sup>2)</sup> im Jahre 1952 die beiden äußerst toxischen und sehr instabilen Diole Oenanthotoxin (I) und Cicutoxin (II) rein isoliert und in ihrer Konstitution eindeutig aufgeklärt.



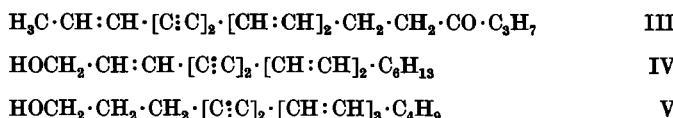
Neben diesen Diolen konnten noch ein Keton – das Oenantheseton (III) – und zwei Alkohole – das Oenanthesol (IV) und das Cicutol (V) – isoliert werden<sup>2)</sup>. Auch die Konstitution dieser kaum toxischen Stoffe wurde weitgehend geklärt:

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 1017 [1955].

<sup>2)</sup> E. Anet, B. Lythgoe, M. Silk u. S. Trippett, J. chem. Soc. [London] 1953, 309.

<sup>3)</sup> E. R. Jones, M. C. Whiting u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1950, 754, 1952, 2010, 2014, 2883, 1954, 147; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116, 573, 105 [1951]; F. Bohlmann, Angew. Chem. 65, 385 [1953], Chem. Ber. 84, 545, 785 [1951], 86, 63, 657 [1953].

<sup>4)</sup> N. A. Sörensen u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 549, 80 [1941], Acta chem. scand. 4, 416, 850, 1080, 1567, 1575 [1950], 5, 1244 [1951], 6, 602, 883, 893 [1952], 7, 1375, 1388 [1953], 8, 26, 34, 280, 1741, 1757, 1763, 1769 [1954]; H. Black u. B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] 1953, 1785; W. Wiljams u. Mitarbb., J. allg. Chem. [Russ.] 5, 1195 [1935]; N. Löfgren, Acta chem. scand. 8, 82 [1949]; E. R. H. Jones, M. C. Whiting u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1953, 3719, Chem. and Ind. 1954, 990, Acta chem. scand. 8, 1944 [1954]; W. Celmer u. I. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 74, 1870, 2245, 3838 [1952]; M. Anchel, J. Amer. chem. Soc. 74, 1588 [1952], 75, 4621 [1953], J. biol. Chemistry 208, 319 [1954], F. Bohlmann, H.-G. Viehe u. H.-J. Mannhardt, Chem. Ber. 87, 712 [1954], 88, 361, 429 [1955]; A. Seher, Liebigs Ann. Chem. 589, 222 [1954]; A. Castille, Liebigs Ann. Chem. 543, 104 [1940]; L. Crombie, J. chem. Soc. [London] 1955, 999; A. Steger u. J. van Loon, Fette und Seifen 44, 243 [1937]. Zusammenfassung: F. Bohlmann, Angew. Chem. 67 [1955], im Druck.

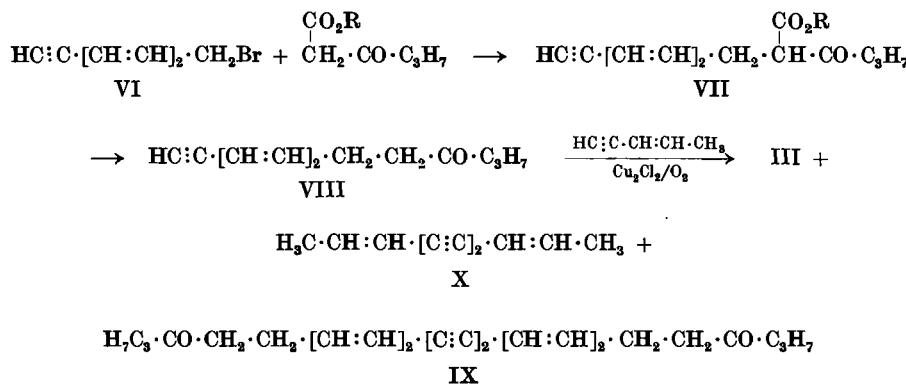


Die Lage des chromophoren Systems in III, IV und V wurde allerdings nur aus Analogiegründen genau so angenommen wie bei den entsprechenden Diolen I und II, bei denen die Lage der ungesättigten Kette durch oxydative Abbau eindeutig festgelegt werden konnte.

Es war daher wünschenswert, auch beim Oenantheton und Oenanthetol die Lage des ungesättigten Systems durch Synthese eindeutig sicherzustellen. Für die Synthese des Oenanthetons (III) mußte ein  $\text{C}_{12}$ -Acetylenketon aufgebaut werden, das dann mit Penten-(2)-in-(4) oxydativ verknüpft werden sollte.

Das schon für die Synthese des Isomycomycins<sup>5)</sup> benutzte Bromid VI wurde mit Butyrylessigester umgesetzt. Nach Ketonspaltung konnte so das gewünschte Keton VIII erhalten werden. Es zeigt als Dien-in ein UV-Maximum bei 260 m $\mu$ . Auch das IR-Spektrum entspricht der angegebenen Konstitution (VIII).

Die Umsetzung dieses Ketons mit Penten-(2)-in-(4) in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid mit Sauerstoff liefert neben einem  $\text{C}_{24}$ -Diketon (IX) und dem Kohlenwasserstoff X<sup>6)</sup> das Oenantheton (III):



Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Ketons III stimmt mit dem in der Literatur für das Oenantheton<sup>2)</sup> angegebenen überein. Auch das UV-Spektrum (Abbild. 1) sowie die Maxima im IR-Spektrum (Abbild. 2) sprechen für die Identität der Verbindung mit dem Naturstoff.

Das bei 76° schmelzende Diketon IX zeigt ein UV-Spektrum mit noch stärkerem Polyencharakter als das Trien-din (Abbild. 1).

Es war nun naheliegend, auch das Oenanthotoxin (I) zumindest als Racemat nach einem ähnlichen Schema darzustellen.

<sup>5)</sup> F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

<sup>6)</sup> N. A. Sørensen u. Mitarb., Acta chem. scand. 5, 1244 [1951].

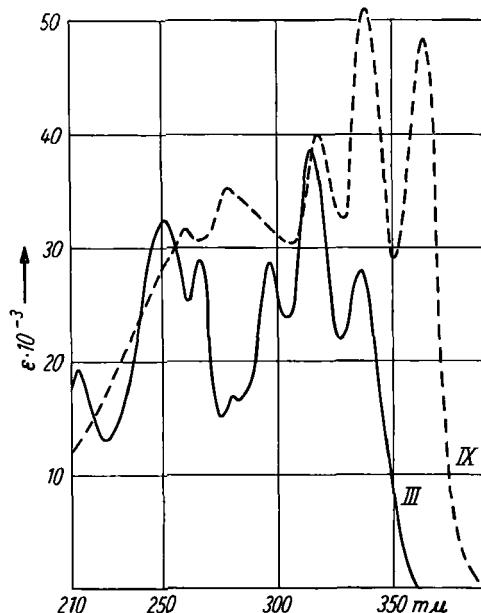


Abbildung. 1. UV-Spektren von Oenantheton(III) und Tetrakosatetraen-(7.9.15.17)-diin-(11.13)-dion-(4.21) (IX) in Methanol

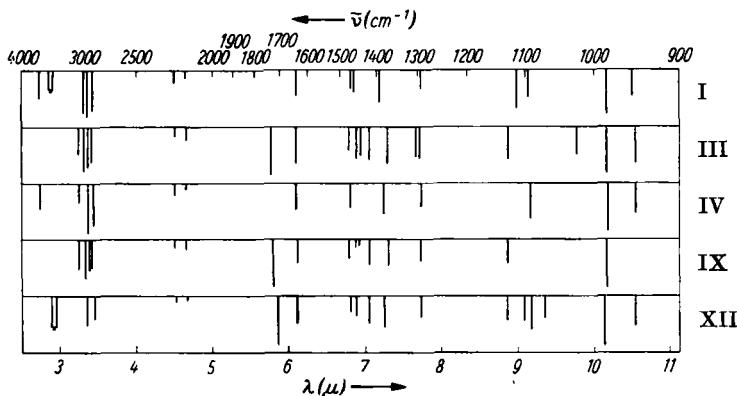
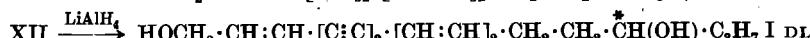
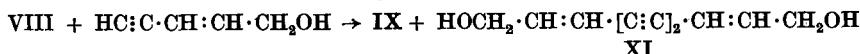


Abbildung. 2. IR-Spektren von DL-Oenanthotoxin(I), Oenantheton(III), Oenanthetol(IV), Tetrakosatetraen-(7.9.15.17)-diin-(11.13)-dion-(4.21) (IX) und Heptadecatrien-(7.9.15)-diin-(11.13)-ol-(17)-on-(4) (XII) (I in Chloroform, III, IV und IX in Kohlenstofftetrachlorid und XII in Kaliumbromid)

Das Keton VIII wurde mit Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid mit Sauerstoff umgesetzt. Neben dem bekannten Diol XI<sup>6)</sup> und dem Diketon IX wurde so das Oxyketon XII erhalten:



Tafel 1. UV-Maxima in  $m\mu$ 

Oenantheseton, natürl. <sup>4)</sup> .....	251	267	280	296	315	337
„ (III), synthet. .....	250	266	280	296	315	336
Oenanthesetol, natürl. <sup>4)</sup> .....	252	267	281	297	316	338
„ (IV), synthet. .....	251	266.5	280.5	296.5	315	337
Oenanthonotoxin, natürl. <sup>4)</sup> .....	251	267	280	296	315	337
D,L-Oenanthonotoxin (I), synthet. .....	251	266.5	280.5	296	315	337
Heptadecatrien-(7.9.15)-diin-(11.13)-ol-(17)-on-(4) (XII) .....	250.5	266	280	296	315	337

Das bei 57° schmelzende Oxyketon XII zeigt praktisch das gleiche UV-Spektrum wie das Oenantheseton (III) (vergl. Tafel 1). Im IR-Spektrum (Abbildung 2) sind CO-Bande und OH-Bande sowie C≡C- und C=C-Bande deutlich zu erkennen. Wie bei allen derartigen Verbindungen, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, tritt eine Bande bei  $980\text{ cm}^{-1}$  auf, die der CH-Deformationsschwingung der H-Atome am konjugierten Dien, und eine bei  $950\text{ cm}^{-1}$ , die der CH-Deformationsschwingung der H-Atome an der einzelnen C=C-Bindung entspricht.

Dieses Oxyketon XII wurde nun mit Lithiumaluminiumhydrid zu D,L-Oenanthonotoxin reduziert. Die Reindarstellung dieses Racemats bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Die schließlich erhaltenen reinen Kristalle schmolzen 20° tiefer als die natürliche, optisch aktive Form. Das UV-Spektrum ist praktisch identisch mit dem in der Literatur angegebenen (vergl. Tafel 1). Auch das IR-Spektrum (Abbildung 2) spricht für die Struktur I.

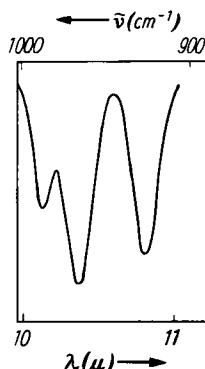


Abbildung 3. IR-Spektrum des Nonenbromid-Gemisches XIV + XV

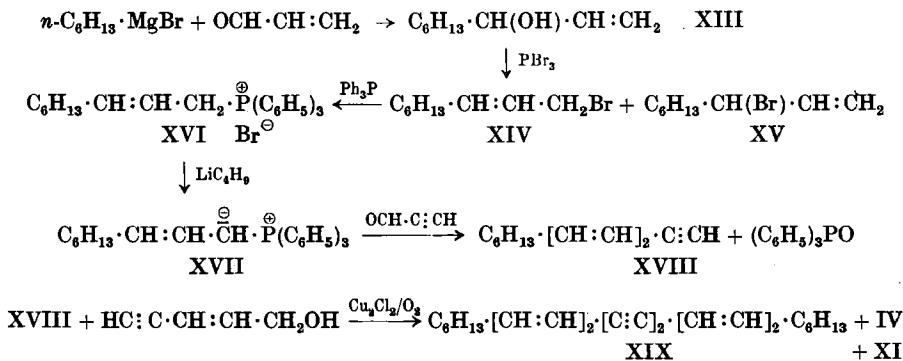
Bromid in Reaktion tritt. Das Salz XVI wurde nun mit Lithium-butyl zum Ylid XVII umgesetzt<sup>7)</sup>. Dieses ergab mit Propargylaldehyd den Kohlenwasserstoff XVIII:

Für die Synthese des Oenanthesetols (IV) mußte zunächst die Verbindung XVIII dargestellt werden. Hierfür war die schöne Reaktion von G. Wittig sehr geeignet<sup>7)</sup>.

*n*-Hexylmagnesiumbromid gab mit Acrolein das Carbinol XIII, das mit Phosphortribromid ein Gemisch der Bromide XIV und XV ergab, wie aus dem IR-Spektrum (vergl. Abbild. 3) zu entnehmen war. Eine Trennung gelang nicht.

Mit Triphenylphosphin wurde ein kristallisiertes Salz erhalten. IR-Spektrum und Ausbeute bei der Salzbildung sprechen dafür, daß nur das primäre

<sup>7)</sup> G. Wittig u. V. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].



Die Kupplung dieses Acetylenkohlenwasserstoffs XVIII mit Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) gab dann neben einem  $C_{24}$ -Kohlenwasserstoff (XIX), der nicht kristallisierte, und dem Diol XI, das Oenanthenol IV. Das synthetische Produkt stimmte in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Alkohol überein. Das UV-Spektrum (s. Tafel 1) entsprach weitgehend den übrigen Trien-diinen (vergl. Tafel 1). Das IR-Spektrum (Abbild. 2) zeigte keine Besonderheiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

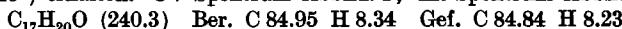
Die UV-Spektren wurden im Unicam-Spektrophotometer gemessen; wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Lösungsmittel verwandt. Die IR-Spektren wurden im Leitz-IR-Gerät aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Substanzen wurden von Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, analysiert. Alle Reaktionen wurden unter reinstem Stickstoff ausgeführt.

Dodecadien-(7.9)-in-(11)-on-(4) (VIII): 2 g Natrium wurden in 80 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 14.5 g Butyrylessigsäure-äthylester versetzt. Unter Eiskühlung und Röhren wurden 10.5 g 1-Brom-heptadien-(2.4)-in-(6) (VI) in 40 ccm absol. Äther zugetropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und nach 20stdg. Aufbewahren mit 3 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser versetzt. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen und die homogene Lösung 24 Std. stehengelassen. Dann wurden die Neutralstoffe mit Äther extrahiert und die währ. Phase nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde unter gleichzeitiger Decarboxylierung im Kugelrohrdestilliert.  $Sdp_{0.02}$  80–100°. Ausb. 3 g (27% d. Th.).  $\lambda_{max} = 260 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 26000$ ). IR-Spektrum: H—C  $\approx 3340$ ; C=O 1720; C=C 1645, 985  $\text{cm}^{-1}$ . Die Substanz gibt ein Silbersalz und ein Dinitrophenylhydrazon.

Heptadecatrien-(7.9.15)-diin-(11.13)-on-(4) („Oenanthonet“) (III): 0.5 g des Ketons VIII wurden mit 0.75 g Penten-(2)-in-(4)<sup>8</sup> in 30 ccm Methanol zu einer Lösung von 15 g Ammoniumchlorid, 5 g Kupfer(I)-chlorid und 0.3 ccm Salzsäure in 30 ccm Wasser gegeben und 3 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther isoliert, der Rückstand in Petroläther-Benzol (4:1) gelöst und an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe II) chromatographiert. Mit Petroläther wurde Decadien-(2.8)-diin-(4.6) (X) eluiert, mit Petroläther-Benzol (3:1) wurde das Oenanthonet (III) eluiert und anschließend nach Abtrennung der obersten Harzzone das C<sub>24</sub>-Diketon (IX) mit Äther eluiert. Die Ausb. an öligem Oenanthonet (III) betrug 400 mg. Durch Kri-

<sup>8)</sup> J. L. H. Allan u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1953, 3314.

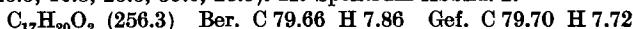
stallisation aus Petroläther (Sdp. 40–60°) bei –50° wurden 100 mg Kristalle vom Schmp. 45.7° (Lit.<sup>2</sup>) 46° erhalten. UV-Spektrum Abbild. 1; IR-Spektrum Abbild. 2.



Tetra kosa tetraen-(7.9.15.17)-diin-(11.13)-dion-(4.21) (IX): Das obige Eluat mit Äther wurde eingedampft und der halbkristalline Rückstand aus Petroläther mehrfach umkristallisiert. Verfilzte, farblose Nadeln. Schmp. 76°. UV-Spektrum Abbild. 1; IR-Spektrum Abbild. 2.

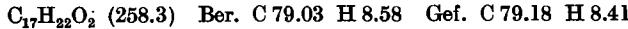


Heptadecatrien-(7.9.15)-diin-(11.13)-ol-(17)-on-(4) (XII): 5 g Pentin-(4)-en-(2)-ol-(1)<sup>9</sup>) und 2 g Dien-in-keton VIII in 100 ccm Methanol wurden zu 20 g Kupfer(I)-chlorid, 60 g Ammoniumchlorid und 1 ccm Salzsäure in 100 ccm Wasser gegeben und durch Zugabe von weiteren 100 ccm Methanol in eine homogene Lösung verwandelt. Anschließend wurde die Lösung bis zur Sättigung mit Sauerstoff geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit Äther isoliert. Der Eindampfrückstand wurde 2 mal mit Chloroform ausgekocht, wobei die Hauptmenge des Decadien-(2.8)-diol-(1.10) (XI) ungelöst blieb. Durch Einengen der Chloroformlösung und Kühlen konnte eine weitere Menge Diol abgetrennt werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde in wenig Benzol aufgenommen und an saurem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol wurde das  $C_{24}$ -Diketon IX eluiert. Die folgenden Eluate mit Maxima bei 296, 315, 337 m $\mu$  wurden vereinigt und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde nochmals chromatographiert, wobei 770 mg kristallisiertes Oxyketon XII erhalten wurden. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40–60°) lag der Schmp. bei 56–57°.  $\lambda_{\max} = 250.5, 266, 280, 296, 315, 337 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3} = 32.3, 28.8, 16.8, 28.8, 39.0, 28.5$ ). IR-Spektrum Abbild. 2.



Heptadecatrien-(7.9.15)-diin-(11.13)-diol-(4.17) („DL-Oenanthotoxin“) (I): 760 mg Oxyketon XII wurden in 20 ccm absol. Äther unter Röhren und Außenkühlung auf –30° langsam zu einer Suspension von 250 mg Lithiumaluminiumhydrid in 30 ccm absol. Äther getropft. Innerhalb von 1 Stde. ließ man die Temperatur auf –20° steigen. Eine kleine Probe zeigte jetzt im IR-Spektrum nur noch Spuren von Keton. Es wurde mit 5 ccm Ameisensäure-methylester versetzt, um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu verbrauchen. Anschließend wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Der Ätherextrakt wurde vorsichtig eingedampft und der Rückstand in wenig Benzol gelöst und an 90 g saurem Morin-Aluminiumoxyd<sup>10</sup>) (Woelm, Akt.-Stufe IV) in einem Quarzrohr chromatographiert. Es wurde mit Benzol entwickelt. Im UV-Licht konnte eine rasch wandernde Zone erkannt werden. Dann wurde mit Benzol unter Zusatz von 1% Methanol weiterentwickelt, wobei die Hauptmenge aus der oberen Harzzone herauswanderte. Bevor die Zone eluiert wurde, zerlegte man die Säule, und der mittlere Teil ergab ein Eluat mit den gewünschten UV-Maxima. Die Ausb. an öligem Rohdiol betrug 500 mg. Die Kristallisation gelang auf folgende Weise: Aus Benzol-Petroläther wurde im Eisschrank eine schmierige Kristallfraktion erhalten, die aus Chloroform-Petroläther zunächst bei 0°, dann bei –15° innerhalb von 2 Tagen kristallisierte. Die rohen Kristalle wurden in Äther mit Aktivkohle behandelt und unter Zusatz von Petroläther erneut bei 0° und dann bei –15° kristallisiert. Dieser Prozeß mußte mehrfach wiederholt werden, wobei stets polymere Produkte abgetrennt wurden. Schließlich konnten 20 mg rein weiße, in Sternchen angeordnete Kristallaggregate erhalten werden, die jetzt, auch an der Luft, wesentlich stabiler als das Rohprodukt waren; Schmp. 68°.  $\lambda_{\max} = 251, 266.5, 280.5, 296, 315, 337 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3} = 33.0, 29.3, 17.1, 29.2, 39.7, 28.5$ ).

IR-Spektrum Abbild. 2.



Nonen-(1)-ol-(3) (XIII): 55 g *n*-Hexylbromid wurden in 200 ccm absol. Äther mit 8 g Magnesium umgesetzt. Unter Eiskühlung wurde unter gutem Röhren 19 g

<sup>9</sup>) E. R. H. Jones u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1945, 77; 1947, 1583.

<sup>10</sup>) H. Brockmann u. F. Volpers, Chem. Ber. 80, 77 [1947].

Acrolein in 50 ccm absol. Äther zugetropft und anschließend noch 1 Stde. bei 20° weitergeführt. Nach der Zersetzung mit Ammoniumchloridlösung wurde mit Äther isoliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 90–95°. Ausb. 29 g (61% d. Th.).

1-Brom-nonen-(2) (XIV) und 3-Brom-nonen-(1) (XV): 19 g Nonen-(1)-ol-(3) (XIII) in 100 ccm absol. Äther und 0.2 ccm Pyridin wurden unter Rühren und Eiskühlung mit 10 ccm Phosphortribromid in 20 ccm absol. Äther versetzt. Nach 12stdg. Aufbewahren bei Zimmertemp. wurde die Ätherlösung neutralgewaschen und der Eindampfrückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>18</sub> unscharf 95–105°. Ausb. 32.9 g (79% d. Th.).

Triphenyl-nonen-(2)-yl-phosphoniumbromid (XVI): 4.2 g Nonenbromid (Gemisch) wurden zu einer Lösung von 6 g Triphenylphosphin in 20 ccm absol. Benzol gegeben. Nach 3 Tagen hatten sich 3.86 g eines farblosen Salzes abgeschieden, das ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wurde. Schmp. 170° (Kofler-Bank).

Dodecadien-(3.5)-in-(1) (XVIII): 3.86 g Triphenyl-nonen-yl-phosphoniumbromid (XVI) wurden in absol. Äther mit 95% der theoret. notwendigen Menge Lithiumbutyl umgesetzt. Die zunächst dunkelrote Lösung hatte nach 2 Stdn. orange Farbe angenommen. Unter Rühren wurde mit 1 ccm Propargylaldehyd in 5 ccm absol. Äther versetzt. Dabei entstand ein weißer Brei, der sich nach 2 Stdn. Rühren braun gefärbt hatte. Es wurde abgesaugt und die Ätherlösung mit Wasser, verd. Salzsäure und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert; Sdp.<sub>0.05</sub> 50° (Badtemp.). Ausb. 585 mg (43% d. Th.).  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 30000$ ).

Heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-ol-(1) („Oenanthenol“) (IV): 475 mg des Kohlenwasserstoffes XVIII wurden mit 3 g Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) in 120 ccm Methanol zu 10 g Kupfer(I)-chlorid, 30 g Ammoniumchlorid und 0.7 ccm Salzsäure in 75 ccm Wasser gegeben und 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther isoliert und das Diol als chloroformunlöslicher Anteil abgetrennt. Die Chloroformlösung wurde eingedampft und der Rückstand an saurem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-Stufe II) chromatographiert. Mit Petroläther wurde der Tetraendiinkohlenwasserstoff eluiert und anschließend das Oenanthenol (IV) mit Benzol. Nach Verdampfen des Benzols wurden 390 mg öliges Produkt erhalten und daraus durch mehrfache Kristallisation aus Petroläther 100 mg farblose Nadeln vom Schmp. 70.7°–71°. (Lit.<sup>2)</sup> 71°).  $\lambda_{\text{max}} = 213, 251, 266.5, 280.5, 296.5, 315, 337 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3} = 19.5, 32.5, 28.8, 16.9, 28.2, 38.6, 28.0$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$  (242.3) Ber. C 84.25 H 9.15 Gef. C 84.50 H 8.85

## 178. Rudolf Tschesche, Friedhelm Korte und Günther Heuschkel: Über Pteridine, XII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Konstitution des Urothions

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]  
(Eingegangen am 4. Mai 1955)

Für den Harnfarbstoff Urothion wird die Konstitution eines 4-Oxy-2-amino-4'-methylmercapto-5'-[ $\alpha$ , $\beta$ -dioxy-äthyl]-[thiophano-2'.3':6.7-pteridins] vorgeschlagen. Über die Synthese eines 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[thiophano-2'.3':6.7-pteridins] wird berichtet. Seine Eigenschaften stützen in befriedigender Weise die für Urothion angenommene Konstitution.

Im Jahre 1940 berichtete W. Koschara<sup>2)</sup> über die Isolierung eines orangefarbenen Farbstoffes aus menschlichem Harn, dem er die Konstitution eines Pteridin-Derivates zuschrieb. Die Zusammensetzung wurde zu  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}_2$

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: R. Tschesche u. H. Barkemeyer, Chem. Ber. 88, 976 [1955].

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 263, 78 [1940]; 277, 284 [1943].