

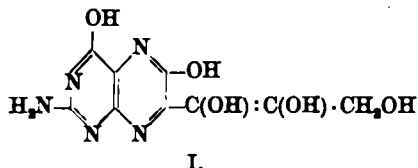
# 11. Rudolf Tschesche und Friedhelm Korte: Die Synthese des Erythropterins

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

(Eingegangen am 14. Juli 1950)

Es wird die von Purrmann vorgeschlagene Konstitution für Erythropterin durch Synthese auf drei verschiedenen Wegen bewiesen.

Während die Konstitution der Schmetterlingsfarbstoffe Leukopterin, Xanthopterin und Isoxanthopterin durch Abbau und Synthese als gesichert gelten kann, steht für das Erythropterin eine Bestätigung der von R. Purrmann<sup>1)</sup> aufgestellten Formel (I) durch synthetische Gewinnung noch aus. Dieser Pteridinfarbstoff bildet rote bzw. orangefarbene Flecke auf den Flügeln des Aurorafalters (*Euchloe cardamines* L.), des Postillons (*Colias edusa* F.), des Zitronenfalters (*Gonepteryx rhamni* L.), sowie verschiedener ausländischer Pieriden (*Appias nero* F., *Catopsilia argante*, *Catops. rurina*)<sup>2)</sup>. Der rote Farbstoff wurde vor kurzem auch in Tuberkelbazillen vom Typ *humanus* außerordentlich wahrscheinlich gemacht<sup>3)</sup>. Auffallend an der Konstitutionsformel von Purrmann ist eine Seitenkette mit 3 C-Atomen in 9-Stellung des Pteridinsystems, die eine Endiol-Struktur enthalten soll. Während man Xanthopterin, Isoxanthopterin und Leukopterin vielleicht biologisch als Abbauprodukte der Folinsäure auffassen kann<sup>4)</sup>, ist dies für Erythropterin nicht ohne weiteres möglich, und es schien daher wünschenswert, die Formel von Purrmann durch Synthese zu beweisen.



Um zunächst einmal das Kohlenstoffskelett des Erythropterins aufzubauen, haben wir Aceton-oxalester, bzw. Aceton-oxalsäure mit 6-Oxy-2.4.5-triaminopyrimidin kondensiert. Der erhaltenen Verbindung geben wir die Formel II eines 6.8-Dioxy-2-amino-9-aceton-yl-pteridins, wobei wir uns auf folgende Feststellungen stützen:

Das erhaltene Kondensationsprodukt II ist wie Xanthopterin und 9-Methyl-xanthopterin gelb, während die Isomeren der beiden letzten Verbindungen, das Isoxanthopterin und das 8-Methyl-isoxanthopterin, farblos sind. Es bildet ein Diacetyl-Derivat. Da es weder durch Permanganat, noch durch Chromsäure zu Xanthopterin- bzw. Isoxanthopterin-carbonsäure abzubauen war — anscheinend wird dabei der Pteridinkern zerstört —, mußte der Strukturbeweis

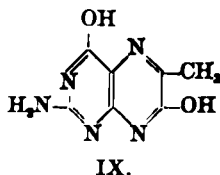
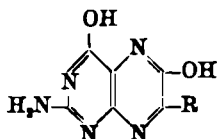
<sup>1)</sup> R. Purrmann u. F. Eulitz, A. 559, 169 [1948].

<sup>2)</sup> C. Schöpf u. E. Becker, A. 524, 55 [1936].

<sup>3)</sup> M. O' L. Crowe u. A. Walker, Science 110, 166 [1949].

<sup>4)</sup> Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß die während des Raupenstadiums aufgenommene Menge Folinsäure und die abgelagerte Menge Pterinfarbstoffe in den Flügeln der fertigen Falter größenordnungsmäßig nicht sehr auseinander gehen, so daß obige Auffassung nicht unbegründet erscheint.

auf anderem Wege geführt werden. Wir haben dazu das Diacetyl-Derivat des 6.8-Dioxy-2-amino-9-acetonyl-pteridins in Eisessig bromiert; dabei tritt ein Bromatom in Nachbarstellung zum Pyrazinkern in die Seitenkette ein (III). Durch Kaliumacetat kann dieses durch die Acetoxy-Gruppe ersetzt werden und nach der Verseifung liefert das gebildete Ketol IV mit Perjodsäure einen Aldehyd V. Wird dieser vorsichtig mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert, so entsteht in etwa 10-proz. Ausbeute Xanthopterin-carbonsäure (VI). Daraus muß gefolgert werden, daß der Acetonyl-Rest vorwiegend an das C-Atom 9 des Pteridinkerns getreten ist. Für das Auftreten der auch noch möglichen isomeren Verbindung mit der Acetonyl-Seitenkette am C-Atom 8 haben wir keinerlei Anhaltspunkte finden können. Mit unserer Auffassung von der Konstitution der Verbindung II steht das Fluorescenz-Verhalten in bester Übereinstimmung.



- II:  $R = CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$       VI:  $R = CO_2H$   
 III:  $R = CHBr \cdot CO \cdot CH_3$       VII:  $R = CH : C(OC_2H_5) \cdot CH_3$   
 IV:  $R = CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$       VIII:  $R = CH_3$   
 V:  $R = HCO$

Wir haben auch versucht, den Enoläther VII<sup>5)</sup> an Stelle des Acetonylrestes der Oxydation zu unterwerfen, in der Hoffnung, so den Angriff des Oxydationsmittels an der Seitenkette zu begünstigen, hatten damit aber keinen Erfolg. Das Ringsystem scheint dann, wenn eine Oxygruppe in 8- oder 9-Stellung eingetreten ist, gegenüber einer Doppelbindung in der Seitenkette bevorzugt angegriffen zu werden. Das gleiche Verhalten zeigen auch Methyl-xanthopterin und Methyl-isoxanthopterin (VIII und IX).

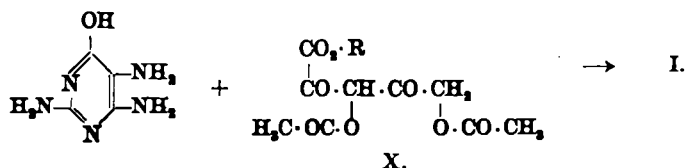
Die Einführung der weiteren Oxygruppe in die endständige Methylgruppe der Seitenkette haben wir auf zwei verschiedenen Wegen verwirklichen können. Oxydiert man das Acetat des 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetonyl]-pteridins (IV) in Essigsäureanhydrid mit Selendioxyd, so erhält man eine rote Verbindung, die nach Verseifung und umständlicher Reinigung schließlich das Ultraviolett Spektrum des Erythropterins zeigt. Dieses Ergebnis konnte erst nach häufigem Umfällen des Rohproduktes aus  $n/_{100}$  HCl und intermediärer Bildung des schwer löslichen Sulfates in der von Purrmann angegebenen Weise erreicht werden. Analyse, Löslichkeitseigenschaften, Farbe (in kongo-neutraler Lösung bernsteingelb, in kongosaurer Lösung rot) und das Fluorescenz-Verhalten (in  $n/_{10}$   $CH_3 \cdot CO_2H$  violettblau, in  $n-Na_2CO_3$  graublau) stimmen damit überein. Ebenso läßt das Adsorptionsverhalten an Aluminiumoxyd und die Fluorescenz der adsorbierten Zonen keinen Zweifel aufkommen, daß wirklich Erythropterin gebildet worden ist. Die Ausbeute ist allerdings sehr klein,

<sup>5)</sup> L. Claisen, B. 40, 3908 [1907].

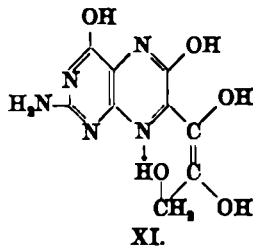
z. Tl. infolge der langwierigen Reinigungsoperationen, die notwendig sind, um ein dem Erythropterin zukommendes Spektrum zu erhalten. Dagegen geht der Syntheseweg bis zur 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetonyl]-Verbindung beim Einsatz kleiner Mengen ( $< 1$  g) und absolut wasserfreier Lösungsmittel befriedigend.

Etwas besser, aber auch nicht erfreulich, verläuft das zweite Verfahren, das in der Umsetzung des Acetats des 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetonyl]-pteridins mit Bromsuccinimid in Eisessig besteht. Unter diesen Bedingungen kann man ein weiteres Brom-Atom in die Seitenkette einführen, von dem man vermuten darf, daß es in die endständige Methylgruppe eintritt. Es wird durch Umsetzung mit Kaliumacetat gegen O-Acetyl ausgetauscht. Die anschließende Verseifung bewirkt die Einführung der fehlenden Oxygruppe in der Oxyacetonyl-Verbindung IV. Auch hierbei bildete sich ein rotes Produkt, das in entsprechender Weise wie oben angegeben gereinigt werden konnte. Auch diese Verbindung zeigte nach umständlicher Reinigung alle Eigenschaften des aus Schmetterlingsflügeln gewonnenen Erythropterins.

Als drittes Verfahren fanden wir die Kondensation des 1.3-Diacetyl-dioxy-acetons mit Oxalester und die Umsetzung des Kondensationsproduktes X als Natriumsalz mit 6-Oxy-2.4.5-triamino-pyrimidin. Auch auf diesem Wege ließ sich die Entstehung von Erythropterin nachweisen, die Ausbeute ist jedoch auch hierbei unbefriedigend. Ein Zusatz von Borsäure begünstigte keine der beschriebenen Reaktionen. Auch bei diesem Verfahren erwies sich die Kontrolle der Reinigung durch das UV-Spektrum als sehr geeignet.



Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die rote Farbe des Erythropterins erst auftritt, wenn eine OH-Gruppe in das endständige Methyl der Seitenkette eingetreten ist. Sie bewirkt eine völlige Änderung des UV-Spektrums gegenüber dem 9-Acetonyl- und dem 9-[ $\alpha$ -Oxy-acetonyl]-Derivat (II und IV). Wir vermuten eine Chelat-Bindung des H-Atoms der Oxy-Gruppe mit dem N-Atom 10 des Pyrazinringes, wie die Formel XI zeigt. Dadurch könnte es zu einer Stabilisierung der En-diol-Struktur kommen, wie sie Purrmann im Erythropterin angenommen hat. Eine solche liegt offenbar in den Verbindungen II und IV noch nicht vor<sup>9)</sup>.

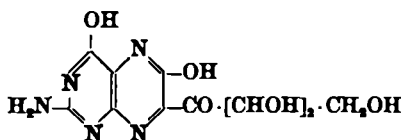


Überraschenderweise ist Erythropterin, ebenso wie das 6.8-Dioxy-2-amino-9-acetonyl-pteridin (II) und das 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetonyl]-pteridin

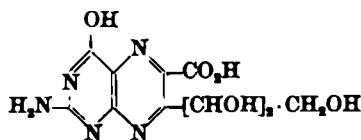
<sup>9)</sup> K. Kunz, Angew. Chem. 52, 436 [1943].

(IV) wachstumsfördernd für *Streptococcus faecalis* R auf einem folinsäurefreien Nährboden; die Größenordnung der Wirksamkeit liegt wie beim Xanthopterin bei 10–25  $\gamma$ /ccm. Vielleicht besteht die Möglichkeit, daß das Bakterium diese Verbindung unter Abspaltung der Seitenkette in Xanthopterin überführen kann<sup>7)</sup>. Mit Rattenleber ist die Bildung von Folinsäure aus Xanthopterin berichtet worden<sup>8)</sup>. Die Auffindung des Erythroptersins in Tuberkelbazillen vom Typ humanus läßt vermuten, daß diesem Pteridin-Derivat unter Umständen größere biologische Bedeutung zukommt, worauf vielleicht die bemerkenswerte En-diol-Struktur ebenfalls hinweist. Auf sie geht sicherlich auch die Unbeständigkeit des Farbstoffes zurück. Wir möchten annehmen, daß zwar Erythropterin aus Folinsäure gebildet werden kann, daß es aber nicht nur als Endprodukt des Pteridin-Stoffwechsels aufgefaßt werden darf.

Im Verlauf der Syntheseveruche zum Erythropterin haben wir auch folgende Kondensation studiert: In Analogie zu der Arbeit von H. Erlbach und H. Ohle<sup>9)</sup>, die aus *o*-Phenylendiamin und *d*-Glukosaccharosonsäure ein Oxy-chinoxalin-Derivat erhielten, kondensierten wir Dehydro-ascorbinsäure mit 6-Oxy-2.4.5-triamino-pyrimidin. Wir erwarteten, dabei vielleicht ein Erythropterin-homologes XII zu erhalten. Statt dessen entstand die farblose 6-Oxy-2-amino-9-[ $\alpha,\beta,\gamma$ -trioxy-propyl]-pteridin-carbonsäure-(8) (XIII).

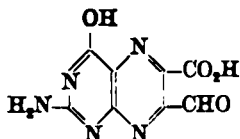


XII.

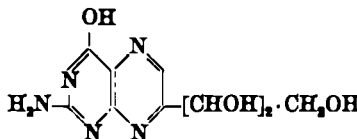


XIII.

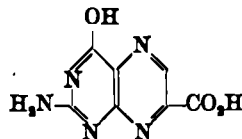
Der Konstitutionsbeweis dieser Verbindungen stützt sich auf folgende Reaktionen: Bei der Oxydation mit Überjodsäure bildet sich eine Aldehydcarbonsäure XIV. Die Decarboxylierung führt zum Trioxypropyl-pteridin (XV), welches sich mit Kaliumpermanganat zur Pteridin-carbonsäure-(9) (XVI) oxydieren läßt. Diese Säure wurde mit Hilfe des UV-Spektrums identifiziert.



XIV



XV.



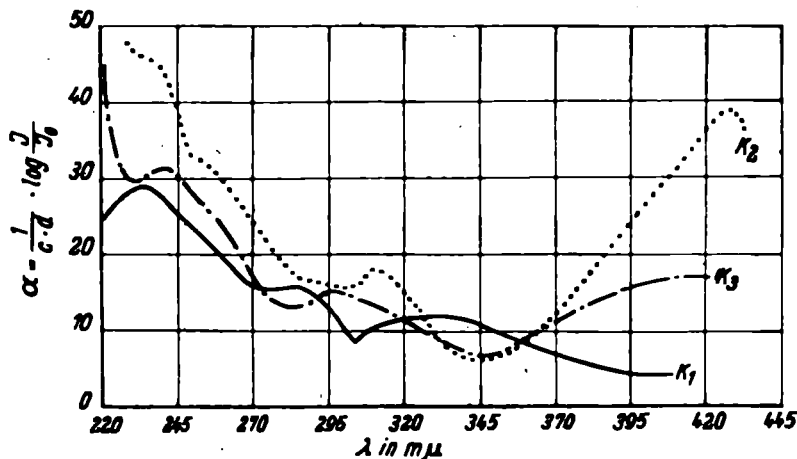
XVI.

Die 6-Oxy-2-amino-9-[ $\alpha,\beta,\gamma$ -trioxy-propyl]-pteridin-carbonsäure-(8) (XIII) läßt sich nicht durch direkte Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Pteridindicarbonsäure abbauen. Diese kann jedoch glatt aus 6-Oxy-2-amino-8.9-dimethyl-pteridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen werden.

<sup>7)</sup> Wir werden demnächst in der Ztschr. f. Naturforsch. über die Beeinflussung des Wachstums von *Strept. faecalis* R durch eine Reihe von Pteridin-Derivaten berichten.

<sup>8)</sup> L. D. Wright u. A. D. Welch, Science **98**, 179 [1943]. <sup>9)</sup> B. **67**, 555 [1934].

Oxydiert man die Aldehydcarbonsäure XIV vorsichtig mit Kaliumpermanganat, so zeigt das UV-Spektrum des Oxydationsproduktes das gleiche Bild wie das der 6-Oxy-2-amino-pteridin-dicarbonsäure-(8.9).



Abbild. Spektren (aufgenommen mit Beckmann-Spektrophotometer, Modell DUV): K<sub>1</sub> = Erythropterin (I), K<sub>2</sub> = 6.8-Dioxy-2-amino-9-acetonyl-pteridin (II), K<sub>3</sub> = 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetonyl]-pteridin (IV)

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Joachim-Jungius-Gesellschaft der Wissenschaften in Hamburg durchgeführt, für deren Überlassung wir auch an dieser Stelle danken.

Hrn. Prof. Dr. C. Schöpf danken wir vielmals für die Überlassung von etwa 30 mg Erythropterin aus Schmetterlingsflügeln, wodurch unsere Arbeit wesentlich gefördert worden ist.

#### Beschreibung der Versuche

6.8-Dioxy-2-amino-9-acetonyl-pteridin (II): 4.8 g 6-Oxy-2.4.5-triaminopyrimidinsulfat werden in 740 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und mit 3.2 g Acetonoxalester, bzw. der äquiv. Menge Acetonoxalsäure (in 20 ccm Methanol gelöst) versetzt. Beim Kochen bilden sich nach etwa 5 Min. die ersten gelben Kristallnadeln. Man hält noch 5 Min. im Sieden und filtriert nach dem Erkalten die kristalline Substanz ab; Ausb. 3.8 g = 65% der Theorie. Löslich in 1 n Laugen, wenig in organ. Lösungsmitteln und verd. Säuren.

Die Verbindung läßt sich nur schlecht umkristallisieren; meist wird sie dabei amorph erhalten. Die anorganischen Beimengungen werden am besten durch Umkristallisation aus verd. Säuren ( $n_{100}$  HCl) beseitigt. Zur Analyse wird bei 100° im Hochvak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

$C_{12}H_9O_3N_5$  (235.2) Ber. C 45.96 H 3.86 N 29.78 Gef. C 45.10 H 3.85 N 30.44.

6.8-Dioxy-2-amino-9-acetonyl-pteridin-diacetat: 1 g 6.8-Dioxy-2-amino-9-acetonyl-pteridin werden gepulvert und mit 300 ccm Essigsäureanhydrid 20 Min. unter Rückfluß gekocht; dabei geht die Substanz in Lösung. Anschließend dampft man rasch i. Vak. ein und nimmt mit wenig Eisessig (20–30 ccm) heiß auf. Nach dem Abkühlen und notfalls Einengen kristallisiert die gelbe Diacetylverbindung aus; Ausb. 1 g = 72% der Theorie. Das Diacetat sublimiert i. Vak. bis 240°.

$C_{14}H_{11}O_5N_5$  (319.2) Ber. C 48.90 H 4.08 N 21.94 Gef. C 48.33 H 4.95 N 21.42.

Erhitzt man das Acetonylpteridin 2 Stdn. mit Essigsäureanhydrid, so hat sich der größte Teil zersetzt.

6.8-Dioxy-2-amino-9-bromacetyl-pteridin-diacetat (III): 1.6 g 6.8-Dioxy-2-amino-9-acetyl-pteridin-diacetat werden in 150 ccm wasserfreiem Eisessig gelöst und bei 30° unter Wasserabschluß 0.8 g Brom eingetropft. Nach wenigen Minuten bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und über Natronkalk getrocknet wird; Ausb. 0.6 g gelbe Kristalle = 30% der Theorie. Beim Einengen des Eisessigs i. Vak. lassen sich noch etwa 0.5 g unreiner Kristalle gewinnen. Es empfiehlt sich, das Auflösen der Substanz in Eisessig und das Eindampfen bei 12 Torr möglichst rasch durchzuführen, da sonst die Substanz leicht braun und schmierig anfällt.

$C_{12}H_{12}O_8N_4Br$  (399.1) Ber. Br 20.02 Gef. Br 19.95.

6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetyl]-pteridin (IV): Schüttelt man 0.4 g 6.8-Dioxy-2-amino-9-bromacetyl-pteridin-diacetat in 50 ccm Eisessig 20 Min. mit 0.1 g Kaliumacetat bei Zimmertemperatur, so tauscht sich das Brom leicht gegen die Acetoxy-Gruppe aus. Man dampft i. Vak. ein, zieht anschließend mit wenig Wasser aus und kristallisiert das Ketol aus Wasser oder Eisessig (als Acetylverbindung) um. Bei dieser Stufe ist besonders auf größte Sauberkeit zu achten. Das entstehende Produkt ist gelb. Wenn es dunkelbraun anfällt, ist es außerordentlich schwer zu reinigen. Es empfiehlt sich, die Umsetzung nicht mit größeren Mengen durchzuführen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser werden so 50 mg erhalten = 20.8% der Theorie.

$C_8H_8O_4N_4$  (251.2) Ber. C 43.03 H 3.61 N 27.88 Gef. C 42.11 H 3.62 N 28.80.

Erythropterin (I): a) 240 mg 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetyl]-pteridin (IV) werden in 150 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 56 mg Selendioxyd 30 Min. unter Rückfluß erhitzt; dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 100 ccm  $n/2$  NaOH 2 Stdn. stehengelassen. Nach dem Filtrieren bringt man die Lösung auf pH 4 und zentrifugiert den entstandenen rotbraunen Niederschlag ab. Der Niederschlag wird in 2 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und vorsichtig mit 2 ccm Wasser versetzt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit noch Selen ab, welches abzentrifugiert wird. Die Lösung wird in die vierfache Menge Wasser gegossen, der Niederschlag abzentrifugiert und aus  $n/100$  HCl umkristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgt durch abwechselndes Umkristallisieren aus 50-proz. Schwefelsäure und  $n/100$  HCl. Diese Reinigung ist sehr verlustreich und gelingt am besten unter dauernder Kontrolle der UV-Spektren. Eine Adsorption an Aluminiumoxyd zeigte auch unter peinlichem Luftabschluß die bereits von Schöpf und Becker<sup>2)</sup> beschriebenen Zersetzungserscheinungen. Die Kristallisationen wurden bei 0° durchgeführt. Es ließen sich nach diesem Verfahren 1–4 mg einer Substanz isolieren, die in allen beschriebenen Eigenschaften mit denen des Erythropterins übereinstimmte. Ausb. 0.3–1.5% der Theorie. Führt man die Kondensation mit größeren Mengen durch, so bildet sich in der Regel kein Erythropterin.

b) Man schüttelt 240 mg 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetyl]-pteridin (IV) in 150 ccm Eisessig mit 180 mg Bromsuccinimid 1 Stde. bei 20°, gibt dann 100 mg Kaliumacetat hinzu und schüttelt noch weitere 20 Min. Nach dem Eindampfen i. Vak. und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser läßt sich nach dem oben angegebenen Schema auch hier Erythropterin isolieren. Die Ausbeute war nicht höher als bei dem vorigen Verfahren, das Reinigungsverfahren gelingt bei diesem Produkt aber mit größerer Sicherheit.

c) Man rührt 17.4 g 1.3-Diacetyl-dioxy-aceton mit 14.6 g Oxalsäure-diäthylester in 250 ccm absol. Äther und 2.3 g Natrium im Wasserbad bei 40°. Nach zwei Tagen ist die Wasserstoffentwicklung beendet. Man filtriert das Natriumsalz unter trockenem Stickstoff ab und trocknet scharf i. Vak. bei 20°. Dieses Natriumsalz wurde ohne weitere Reinigung zur Kondensation verwendet. Dazu löst man 2.4 g 6-Oxy-2.4.5-triaminopyrimidinsulfat in 500 ccm Wasser und gibt 3.5 g der Natriumverbindung bei 100° hinzu; man erhitzt noch 20 Minuten. Nach dem Abkühlen lassen sich 200 mg eines Rohproduktes gewinnen, dessen Reinigung ebenfalls eine Substanz liefert, die sich wie Erythropterin verhält. Allerdings sind die Reaktionen a) und b) diesem Verfahren vorzuziehen. Es wurde ein nach Ber. synthetisiertes Präparat analysiert.

$C_8H_8O_4N_4$  (267.2) Ber. C 40.45 H 3.40 N 26.21 Gef. C 40.27 H 2.95 N 26.49.

6-Oxy-2-amino-9-[ $\alpha$ . $\beta$ . $\gamma$ -trioxy-propyl]-pteridin-carbonsäure-(8) (XIII): 1.7 g 6-Oxy-2.4.5-triamino-pyrimidinsulfat werden heiß in 250 ccm Wasser gelöst,

die Lösung abgekühlt, und bei  $p_H$  6 mit 1 g Dehydro-ascorbinsäure versetzt. Nach 3–4 Stdn. scheiden sich 1.3 g gelbbraune Kristalle ab, die beim Umkristallisieren aus Wasser farblos werden. Die Substanz läßt sich nur schwer reinigen, da sie sich beim Umfällen leicht verändert; Rohprodukt: 62% d.Theorie.

$C_{10}H_{11}O_4N_8$  (297.1) Ber. N 23.57 Gef. N 24.69.

Erhitzt man die Substanz 30 Minuten bei 210° im Stickstoffstrom, so wird sie quantitativ decarboxyliert. Das entstandene Produkt läßt sich nach Stokstad<sup>10)</sup> zu Pteridin-carbonsäure-(9) abbauen. Das UV-Spektrum ist identisch mit dem der von Stokstad isolierten Pteridin-carbonsäure-(9).

$C_7H_5O_2N_8$  (207.2) Ber. N 33.82 Gef. N 32.21.

6-Oxy-2-amino-9-formyl-pteridin-carbonsäure-(8) (XIV): 1 g 6-Oxy-2-amino-9-[ $\alpha,\beta,\gamma$ -trioxy-propyl]-pteridin-carbonsäure-(8) wird in 350 ccm Wasser bei 100° gelöst; dann werden 10 ccm 2*n*  $CH_3\cdot CO_2H$  zugegeben. Innerhalb von 15 Min. trägt man dann 4.1 g Natriumperjodat ein und rührt noch 20 Minuten. Beim Ansäuern auf  $p_H$  4 scheiden sich nach dem Abkühlen 300 mg eines Aldehydes aus. Dieser reagiert bei 100° mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurem Medium sofort unter Bildung eines roten Phenylhydrazons und läßt sich bei vorsichtiger Zugabe von verd. Kaliumpermanganat-Lösung zu 6-Oxy-2-amino-pteridin-dicarbonsäure-(8.9) oxydieren. Ihr Spektrum entspricht im wesentlichen dem der Dicarbonsäure, die aus 6-Oxy-2-amino-8.9-dimethyl-pteridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen werden kann.

$C_8H_5O_5N_8$  (251.2) (8.9-Dicarbonsäure) Ber. C 38.18 H 1.99 N 28.02

Gef. C 38.57 H 3.80 N 28.63.

Xanthopterin-carbonsäure (VI) aus 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetyl]-pteridin: Man rührt 250 mg 6.8-Dioxy-2-amino-9-[ $\alpha$ -oxy-acetyl]-pteridin (IV) in 100 ccm Wasser mit 210 mg  $Na_2H_3JO_6$ , und erwärmt langsam unter Zugabe von 2*n*  $CH_3\cdot CO_2H$ , bis das  $Na_2H_3JO_6$  völlig gelöst ist. Man benötigt dazu etwa 0.5 ccm und steigert die Temperatur innerhalb von 40 Minuten bis zum Sieden. Ein geringer Überschuß an  $Na_2H_3JO_6$  ist noch nachweisbar. Nach dem heißen Abfiltrieren scheiden sich bei  $p_H$  4 hellgelbe Flocken aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser werden bis zu 40 mg des 6.8-Dioxy-2-amino-9-formyl-pteridins (V) erhalten. Der Aldehyd wird in nur wenig 0.1*n* NaOH gelöst und langsam mit der äquiv. Menge Kaliumpermanganat in  $n/4$  NaOH versetzt. Nach dem Eintropfen in heiße *n* HCl erhält man die gelbe Xanthopterincarbon-säure in 10-proz. Ausbeute. Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd gelang nicht.

$C_7H_5O_4N_8$  (223.2) Ber. C 37.67 H 2.26 N 31.38 Gef. C 37.42 H 3.45 N 30.13.

Schmelzpunkte können für die dargestellten Verbindungen nicht angegeben werden, da alle Substanzen beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

## 12. Hans Fürst und Joachim Bosse; Notiz über höhermolekulare Carbazol-Derivate: 1-Oxy-carbazol-Äther und 3-Alkylamino-carbazole\*)

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

(Eingegangen am 25. Juli 1950)

Die Darstellung von 1-Oxy-carbazol-Äthern und 3-Alkylamino-carbazolen unter Verwendung von höheren linearen Alkylchloriden und ihre Eigenschaften werden beschrieben.

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden für vergleichende Untersuchungen in der Gruppe der N-heterocyclischen Kohlenwasserstoffe mit höhermolekularen Seitenketten benötigt.

<sup>10)</sup> E. L. R. Stokstad u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 70, 14-25 [1948].

\*) Aus der Dissertat. von J. Bosse, Techn. Hochschule Braunschweig, 1947.