

Triphenyl- $[N,N,N$ -trimethyl-4-phenyl-ammonium]-borat: Die klare farblose Lösung von 0.4 g des Kaliumsalzes in 50 ccm Aceton wurde mit 1.5 ccm Methyljodid versetzt und 1 Stde. gekocht. Nach dem Einengen der Lösung saugte man das ausgefallene Betain ab und kristallisierte es aus Acetonitril um. Die farblosen Nadelchen schmolzen bei 337–339° unter Aufschäumen. Ausb. 89% d. Theorie. Zur Analyse verfuhr man wie beim Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor beschrieben. Als Indikator diente hier Methylrot.

$[C_{27}H_{28}NB]$  (377.3) Ber.  $C_{27}H_{28}N$  97.13 N 3.71 Gef.  $C_{27}H_{28}N$  93.8 N 4.20

### 138. Rudolf Tschesche und Hans Barkemeyer: Über Pteridine, XI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Furanopteridine, ein Beitrag zur Konstitution des Erythropterins

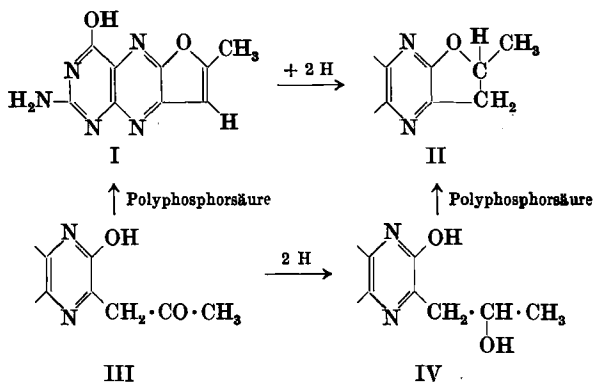
[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 25. April 1955)

Herrn Prof. Dr. Fritz Arndt zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird die Herstellung einiger Derivate des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[dihydrofuran-2'.3':6.7-pteridins] beschrieben und deren Beständigkeit gegen hydrolysierende Agenzien untersucht. Die Alkali-Behandlung des 4'-Keto-5'-oxymethyl-Derivates führt nicht zu Erythropterin. Für das Erythropterin, das sehr wahrscheinlich kein Endiol-System enthält, wird eine neue Cyclohalbacetal-Formel vorgeschlagen.

In der vorhergehenden Mitteilung haben Tschesche und Schäfer<sup>1)</sup> über die Herstellung eines Furanopteridins (I) berichtet, das durch Ringschluß von 7-Acetonyl-xanthopterin (III) mit Polyphosphorsäure erhalten wurde. Damit ist eine Möglichkeit eröffnet worden, die Reaktionsfähigkeit hydrierter und nicht hydrierter Derivate dieser Verbindungsklasse zu studieren. Es schien



<sup>1)</sup> X. Mitteil.: R. Tschesche u. H. Schäfer, Chem. Ber. 88, 81 [1955]. In dieser Mitteil. sind auf S. 85 die Bezeichnungen für die UV-Absorptionskurven in der Abbild. 3 unterblieben. Die obere Kurve im Bild ist Nr. 1, die untere Nr. 3, aufgenommen in  $n_{10}$  NaOH.

denkbar, daß sich dabei ein neuer Weg zur Synthese des Erythropterins ergeben könnte. Ein neuer Weg wäre erwünscht, da die Ausbeuten der bisherigen Verfahren von R. Tschesche und F. Korte<sup>2)</sup> zum Aufbau dieses Naturfarbstoffes nicht befriedigen.

Das 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[furano-2'.3':6.7-pteridin] (I) läßt sich mit Platin-Katalysator nach Adams unter Absättigung der Doppelbindung im Furanring zur Dihydro-Verbindung II hydrieren. Die gleiche Verbindung kann auch durch Reduktion des 7-Acetonyl-xanthopterins (III) mit Natriumborhydrid zum 4.6-Dioxy-2-amino-7-[ $\beta$ -oxy-propyl]-pteridin (IV) und Ringschluß mit Polyphosphorsäure erhalten werden. Alle Verbindungen bis auf IV konnten in kristallisiertem Zustand gewonnen werden. Durch die Absättigung der Doppelbindung im Furanring erweist sich die Dihydro-Verbindung II viel stabiler gegen hydrolysierende Einflüsse als das Ausgangsmaterial I und auch als die offene Verbindung III, wie die folgende Tafel zeigt. Von III war in der vorigen Arbeit<sup>1)</sup> berichtet worden, daß es schnell unter Abspaltung von Essigsäure in 7-Methyl-xanthopterin übergeht.

Hydrolyse-Versuche

Verbindung	I	II	III	IV
Agens (19 Stdn., 20°)				
2 n HCl .....	30% Hydrol.	stabil	5% Hydrol.	stabil
0.2 n HCl .....	10% Hydrol.	stabil	5% Hydrol.	stabil
2 n NaOH .....	Totalhydrol.	stabil	Totalhydrol.	stabil
0.2 n NaOH .....	stabil	stabil	stabil	stabil
(1 Stde., 95°)				
2 n HCl .....	Totalhydrol.	stabil	40% Hydrol.	stabil
0.2 n HCl .....	„	stabil	20% Hydrol.	stabil
2 n NaOH .....	„	stabil	Totalhydrol.	stabil
0.2 n NaOH .....	„	stabil	„	stabil

Das Dihydrofurano-pteridin II ist sogar gegen 36-proz. Salzsäure über 24 Stdn. bei 20° beständig.

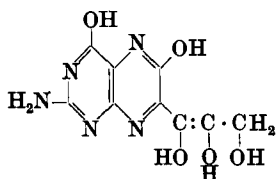
Die Stabilität von II und IV erfordert die Prüfung der Frage, ob sie wie I und III bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 110° 7-Sulfomethyl-xanthopterin ergeben. Dabei stellte sich heraus, daß IV gar nicht reagierte, während II eine neue einheitliche Verbindung lieferte, die aber nicht mit 7-Sulfomethyl-xanthopterin identisch war. Die Bildung von 7-Sulfomethyl-Verbindungen scheint daher auf solche Pteridin-Derivate beschränkt zu sein, die mehr oder weniger leicht unter Hydrolyse in Alkylxanthopterine mit einer  $\text{CH}_2\text{R}$ - oder  $\text{CH}_2$ -Gruppe übergehen können, die dann in der Reaktionslösung sulfoniert wird.

Ein möglicher Weg zur Synthese des Erythropterins (V, Formel von R. Purrmann und F. Eulitz<sup>3)</sup> oder VI, Chelatformel von Khorana<sup>4)</sup>) schien die Oxydation des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[furano-2'.3':6.7-pteridins] (I) mit Bleitetraacetat zu VII zu sein, in das nach Hydrierung der Doppelbindung im Furanring mit Selendioxyd in 4'-Stellung eine Oxogruppe eingeführt wer-

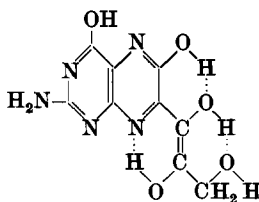
<sup>2)</sup> Chem. Ber. 84, 77 [1951].    <sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 559, 169 [1948].

<sup>4)</sup> R. Tschesche u. F. Korte, Chem. Ber. 85, 139 [1952].

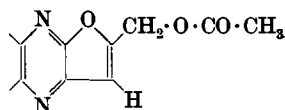
den müßte (VIII). Die hydrolytische Öffnung des Furanringes sollte dann die Verbindung IX geben, die unter Enolisierung in Erythropterin überführbar sein könnte.



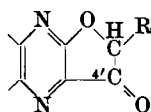
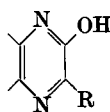
V



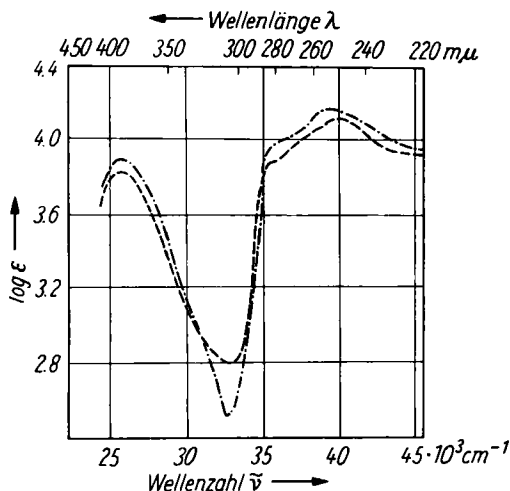
VI



VII

VIII: R =  $-\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ X: R =  $-\text{CH}_3$  (in 4' Enolacetat)IX: R =  $-\text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ XI: R =  $-\text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ XII: R =  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ XIII: R =  $-\text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ XIV: R =  $-\text{OH}$ 

Zunächst wurden die einzelnen Schritte der Reaktionsfolge für sich studiert. So gibt das Dihydrofuran-pteridin-Derivat II mit Selenodioxyd in siedendem Eisessig in glatter Reaktion das Enolacetat des 4-Oxy-2-amino-4'-oxo-



Abbild. 1. UV-Spektren von 4-Oxy-2-amino-4'-oxo-5'-methyl-[dihydrofuran-2'.3':6.7-pteridin] (Enolacetat) (X) ——— und 7-[β-Oxy-α-oxopropyl]-xanthopterin (XI) - - - -, aufgenommen in  $n_{10}$  NaOH

acetat gestaltete sich wesentlich schwieriger. Als günstigstes Verhältnis wurden  $1\frac{1}{2}$  Moll. Oxydationsmittel pro Mol. Pteridin-Derivat gefunden, wobei das gesamte Bleitetraacetat auf einmal in die siedende Eisessig-Lösung zuge-

5'-methyl-[dihydrofuran-2'.3':6.7-pteridins] (X) (UV-Spektrum Abbild. 1), aus dem in alkalischer Lösung (0,2  $n$  NaOH) in guter Ausbeute unter Öffnung des Dihydrofuran-Ringes das 4.6-Dioxy-2-amino-7-[β-oxy-α-oxopropyl]-pteridin (XI) (Abbild. 1) entsteht. Durch die Einführung der Oxo-Gruppe in 4'-Stellung ist der Dihydrofuran-Ring jetzt leichter hydrolytisch aufspaltbar geworden. Saure Agenzien in der Hitze verändern die Molekel jedoch weitergehend, so daß sie in diesem Fall nicht anwendbar sind.

Die Oxydation des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[furan-2'.3':6.7-pteridins] (I) zur entsprechenden acetylierten 5'-Oxymethyl-Verbindung (VII) mit Bleitetra-

geben und das Erhitzen beendet wurde, wenn die goldgelbe Lösungsfarbe nach Braun umschlug. Dabei blieb aber ein Teil des Ausgangsmaterials stets unangegriffen und konnte nur äußerst schwierig abgetrennt werden. Es wurde daher auf die Reindarstellung von VII verzichtet und das Reaktionsprodukt direkt mit 0.1 *n* HCl bei 100° hydrolysiert. Dabei entstand unter Ringöffnung neben dem Ausgangsmaterial 7-Acetyl-xanthopterin eine neue Verbindung, das gesuchte  $\omega$ -Oxy-acetyl-xanthopterin (XII). Die Trennung gelang nunmehr durch die verschiedene Löslichkeit beider Pteridine in Butanol.

Nachdem sich die einzelnen Reaktionsschritte als durchführbar erwiesen hatten, wurden sie in der angegebenen Weise kombiniert, indem wir das 5'-Acetoxymethyl-furano-pteridin VII katalytisch hydrierten und das erhaltene Substanzgemisch mit Selendioxyd oxydierten. Die anschließende vorsichtige alkalische Hydrolyse lieferte jedoch keine Spur von Erythropterin, obwohl eine Verseifung der Acetoxygruppe zweifellos erfolgt war. Der eingeschlagene Weg muß daher grundsätzlich nicht gangbar sein.

Um die Ursache des Mißerfolges zu finden, wurde das 4,6-Dioxy-2-amino-7-[ $\beta$ -oxy- $\alpha$ -oxo-propyl]-pteridin (XI) genauer untersucht. Bei der Perjodsäure-Spaltung liefert es unter Verbrauch von 1 Mol. Perjodsäure Leukopterin (XIV). Das ist nur möglich, wenn das  $\alpha$ -C-Atom der Seitenkette in 7-Stellung ein Sauerstoffatom trägt. An sich wäre die Entstehung der Xanthopterin-carbonsäure-(7) oder des Xanthopterin-aldehyds-(7) zu erwarten gewesen, doch hat schon Purrmann<sup>3)</sup> gezeigt, daß Erythropterin mit Wasserstoffperoxyd in verd. Schwefelsäure Xanthopterin-carbonsäure und daneben Leukopterin zu etwa gleichen Teilen ergibt. Ferner berichtet H. Ohle<sup>5)</sup>, daß beim Perjodsäure-Abbau des 2-Oxy-3-tetraoxybutyl-chinoxalins, für den Fall, daß Perjodsäure im Überschuß angewendet wird und man bei erhöhter Temperatur arbeitet, nicht der erwartete Aldehyd sondern das 2,3-Dioxy-chinoxalin entsteht. Es wird also die gesamte Seitenkette entfernt.

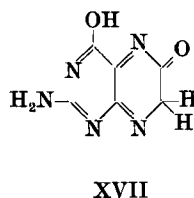
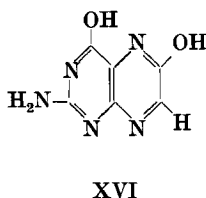
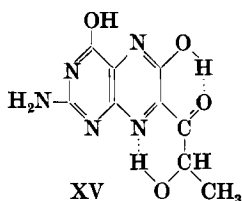
Überraschend ist auch die Stabilität der Seitenkette in der Verbindung XI gegen Alkalien, während sich die isomere Verbindung von Tschesche und Korte<sup>2)</sup>, die als Zwischenstufe bei der Synthese des Erythropterins hergestellt wurde, bereits in kaltem verdünntem Alkali zersetzt. Dieses völlig verschiedene Verhalten der beiden Isomeren drückt sich auch in ihren UV-Spektren aus. Während die  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -oxy-Verbindung (XI) das typische Xanthopterin-Spektrum liefert (Abbild. 1), gibt das  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -keto-Derivat eine UV-Absorption, die schon weit mehr derjenigen des Erythropterins angenähert ist<sup>2)</sup>. Ebenso zeigt Xanthopterin-carbonsäure-(7) ein Spektrum, das etwa dem des Xanthopterins entspricht. Es tritt jedenfalls kein Übergang der Verbindung XI in XIII in alkalischer Lösung auf.

Es sind isomere  $\alpha$ -Ketole bekannt, von denen die eine in die andere Form oder in ein gemeinsames Derivat nicht oder nur sehr schwer überführbar ist. Das Verhalten der 2- und der 3-Keto-gulonsäure gegen Pyridin, Alkoholat und Alkalien in der Hitze ist hierfür ein Beispiel. Während die 3-Keto-gulonsäure, hergestellt über das Xyloson durch Cyanhydrin-Synthese, nicht faßbar ist, sondern sich sofort in Ascorbinsäure umlagert, ist die 2-Keto-gulonsäure bemerkenswert stabil. Zwar gelingt eine Isomerisierung in

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 625 [1943].

überhitztem Pyridin, doch tritt dabei Zersetzung ein, so daß keine Ascorbinsäure gefaßt werden kann. Die Ursache der Beständigkeit der 2-Keto-gulonsäure wird von T. Reichstein und A. Grüssner<sup>6)</sup> in der Bildung des Lactols mit der OH-Gruppe in 6-Stellung gesehen.

Das unterschiedliche Verhalten des 7-[ $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -oxo-propyl]-xanthopterins (XI) und des 7-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxo-propyl]-xanthopterins (XIII) wird durch folgende Überlegung verständlich: Der Verbindung XI mit dem typischen Spektrum der Xanthopterin-Derivate dürfte eine Konstitution analog der anderer Pteridine dieser Gruppe zukommen, wobei eine Chelat-Bindung wie in XV der Stabilität des Systems nur förderlich sein kann. Dabei bleibt unentschieden, ob an N<sup>5</sup> und C<sup>6</sup> die Lactam- oder Lactim-Form vorliegt. Beim Xanthopterin ist von M. A. Schou<sup>7)</sup> die Existenzfähigkeit von 2 Formen wahrscheinlich gemacht worden; sie sind auch papierchromatographisch nachweisbar<sup>5)</sup>. Ihnen werden von Schou jedoch die Formeln XVI und XVII zuerteilt, wohl mit der Überlegung, daß eine Lactam-Lactim-Tautomerie (H vom O zum N) den langsamen Protonen-Transfer nicht erklären kann. Von A. Albert, D. J. Brown und G. Cheeseman<sup>8)</sup> sind ähnliche Verhältnisse auch am 6-Oxy-pteridin beobachtet worden, ohne daß eine Zuordnung der Isomeren zu bestimmten Formelbildern erreicht werden konnte.



Für das 7-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxo-propyl]-xanthopterin (XIII) käme jedoch auch die Konstitution XVIII in Betracht, die eine Cyclohalbacetal-Bildung zwischen  $\beta$ -Keto-Gruppe der Seitenkette und der Oxygruppe an C<sup>6</sup> aufweisen würde. Ähnliche Formeln sind auch für das 7-Acetonyl-xanthopterin (XIX), das 7-[ $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -oxo-propyl]-xanthopterin (XX) und schließlich auch für Erythropterin (XXI) selbst möglich. Sie würden die Ähnlichkeit der UV-Spektren dieser Verbindungen untereinander und die gänzliche verschiedene Absorption gegenüber Xanthopterin und allen anderen Verbindungen gut wiedergeben, denen die  $\beta$ -Ketogruppe der Seitenkette fehlt. Allen Derivaten mit  $\beta$ -Keto-Gruppe in der Seitenkette ist die gleiche Empfindlichkeit gegen hydrolysierende Agenzien eigen. Die Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung würde dann als eine Reduktion der Ketogruppe aufzufassen sein. Schwieriger ist die Frage der Farbvertiefung des Erythropterins vom alkalischen zum sauren Gebiet (von Gelborange nach Orangerot) zu deuten. Vermutlich wird dabei der Cyclohalbacetal-Ring geöffnet, und es könnte sich möglicherweise eine Form ähnlich XXII ausbilden, welche die Farbvertiefung gut deutlich machen würde. Beim Neutralisieren bildet sich dann die gelbe Cyclohalbacetal-Form zurück.

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 17, 311 [1934].

<sup>7)</sup> Arch. Biochemistry 28, 10 [1950].

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 1620.



## Beschreibung der Versuche

4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[dihydrofurano-2'.3':6.7-pteridin] (II): 4.8 g des Natriumsalzes des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[furano-2'.3':6.7-pteridins] (20 mMol) werden mit 100 mg Platin (aus  $\text{PtO}_2$ ) in 200 ccm 0.1 *n* NaOH suspendiert und bei 20° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach ca. 28 Stdn. ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet (28 mMol) und die Lösung klar und hellgrün geworden. Bei der Filtration geht die Färbung der Lösung in Braun über, wahrscheinlich infolge Reoxydation des teilweise hydrierten Pyrazinringes an der Luft. Man verdünnt auf 750 ccm mit Wasser und fällt durch langsame Zugabe von verd. Essigsäure bei 50°. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute noch etwas erhöhen. Es werden 3.2 g eines hellgelben, amorphen Materials gewonnen, entspr. 74% d. Theorie.

Zur Kristallisation werden 300 mg in 400 ccm Phosphatpuffer ( $p_H$  7.6) warm gelöst, nach einigen Tagen von amorphen Flocken filtriert und die Lösung portionsweise mit insgesamt 600 ccm Butanol extrahiert. Aus der Butanol-Lösung fallen beim Stehenlassen über Nacht noch einige Verunreinigungen aus, die abfiltriert werden. Die prächtig grün fluoreszierende Lösung wird i. Vak. bei 60° Badtemperatur auf 350 ccm eingengt und langsam erkalten gelassen. Nach 24 Stdn. haben sich 20 mg glänzend goldgelber, lanzettförmiger Plättchen abgeschieden. Sie werden abzentrifugiert und mit Methanol gewaschen. Sie zeigen in 3-proz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung den  $R_F$ -Wert 0.40, in wassergesättigtem Butanol 0.37.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$  (219.2) Ber. C 49.31 H 4.14 N 31.95 Gef. C 48.73 H 4.77 N 31.23

7-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-xanthopterin (IV): 1.0 g 7-Acetyl-xanthopterin und 180 mg Natriumborhydrid werden in 300 ccm 0.5 *n* NaOH gelöst und bei 20° 48 Stdn. stehengelassen. Dann wird die Lösung mit Essigsäure neutralisiert und durch Filtration von ausgefallenen Flocken befreit. Das Filtrat wird portionsweise mit 1 l Butanol extrahiert und die grün fluoreszierende Butanol-Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen. Beim Eindampfen i. Vak. (Badtemp. 60°) erhält man 300 mg eines fast reinen, amorphen Pteridins. Aus der wäßr. Phase läßt sich durch Einengen ein ganz reines Produkt in kleiner Menge (20–30 mg) isolieren. Ausb. 30% d. Theorie. Es gelang nicht, die Verbindung in krist. Form zu erhalten. Der  $R_F$ -Wert in 3-proz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung ist 0.55–0.58, in wassergesätt. Butanol 0.13–0.18.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$  (237.2) Ber. C 45.56 H 4.68 N 29.53 Gef. C 44.61 H 4.53 N 29.35

Ringschluß des 7-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-xanthopterins (IV) zum Dihydrofurano-Derivat II: 40 mg 7-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-xanthopterin werden 1 Stde. mit 1 g Polyphosphorsäure auf 150° erhitzt. Anschließend wird die Mischung mit 10–20 g Eis verrieben und die Lösung durch Filtration von einem dunklen Niederschlag befreit. Es wird mit Kaliumhydrogencarbonat neutralisiert und die Lösung mit 30 ccm Butanol extrahiert. Durch vergleichende Papierchromatographie in Wasser und in Butanol (s. oben) läßt sich die Bildung des Dihydrofurano-Derivates nachweisen. Bei 125° gelingt der Ringschluß nicht.

Enolacetat des 4-Oxy-2-amino-4'-oxo-5'-methyl-[dihydrofurano-2'.3':6.7-pteridins] (X): 876 mg des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[dihydrofurano-2'.3':6.7-pteridins] und 450 mg Selendioxyd (4.06 mMol) werden in 160 ccm Eisessig für 10 Min. kräftig unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird das ausgeschiedene Selen abfiltriert. Die Lösung wird i. Vak. auf 2 ccm eingengt und bei 40° in 250 ccm wassergesätt. Butanol aufgenommen. Die Butanol-Lösung wird portionsweise mit insgesamt 100 ccm Wasser gewaschen, dann mit wenig Tierkohle für einige Zeit auf 60° erwärmt und nach Filtration i. Vak. auf 100 ccm eingengt. Über Nacht fallen aus dieser Lösung 200 mg eines rötlichen, noch unreinen Pteridins aus. Es wird abgetrennt und die Mutterlauge auf 30 ccm eingengt. Beim langsamen Abkühlen dieser Lösung erhält man weitere 230 mg, die unter dem Mikroskop sich als zitronengelbe Nadelchen erkennen lassen. Durch weitere Aufarbeitung der Mutterlauge lassen sich noch einmal 70 mg gewinnen. Der  $R_F$ -Wert in 3-proz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung ist 0.73 (Fluoreszenzfarbe grün), in wassergesätt. Butanol 0.45 (grün).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_5$  (275.2) Ber. C 48.00 H 3.30 N 25.45 Gef. C 47.69 H 3.34 N 24.77

7-[ $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -oxo-propyl]-xanthopterin (XI): 230 mg der Verbindung X werden in 50 ccm 0.5*n*NaOH gelöst. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird mit verd. Essigsäure neutralisiert und die Lösung mit 250 ccm Butanol extrahiert. Die Butanol-Lösung wird 3mal mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. auf 50 ccm eingengt. Durch Erwärmen bringt man ausgefallenes Pteridin wieder in Lösung und erhält bei sehr langsamem Abkühlen 160 mg (64% d.Th.) Pteridin-Derivat in Form goldgelber Prismen.

$C_9H_9O_4N_5$  (251.2) Ber. C 43.03 H 3.61 N 27.88 Gef. C 43.52 H 3.79 N 27.34

$R_F$ -Wert = 0.55 (3-proz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung), 0.28 (in wassergesätt. Butanol) (Fluoreszenz grün).

5'-Acetoxymethyl-furano-pteridin (VII): 800 mg (3.3 mMol) des Natriumsalzes von Verbindung I werden fein gepulvert und in 600 ccm Eisessig 30 Min. kräftig unter Rückfluß erhitzt. Wenn die Substanz weitgehend gelöst ist, werden 2.2 g Bleitetraacetat (4.95 mMol) zugegeben und das Sieden weitere 20 Min. fortgesetzt. Die Lösung wird dabei völlig klar, der Farbton geht von schwach Gelb nach Goldbraun über. Ist dieses Stadium erreicht, so wird die Reaktion durch Kühlen mit Eiswasser unterbrochen. Man engt i. Vak. auf 30 ccm ein. Das ausgefallene, fast farblose Pteridin VII wird abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser und Äthanol gewaschen. Ausb. 200 bis 300 mg.

7-[ $\omega$ -Oxy-acetonyl]-xanthopterin (XII): 200 mg von Verbindung VII werden als Rohprodukt in 50 ccm 0.1*n*HCl 30 Min. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen sind etwa 200 mg eines amorphen, rotgelben Pteridin-Derivates ausgefallen. Die Substanz wird abzentrifugiert und portionsweise mit je 60 ccm heißem Butanol extrahiert. Dabei reichert sich das etwas schwerer lösliche 7-[ $\omega$ -Oxy-acetonyl]-xanthopterin im Rückstand an, während das durch Ringöffnung aus unangegriffenen Furanopteridin entstehende 7-Acetyl-xanthopterin leichter gelöst wird. Aus den ersten Butanol-Fractionen kristallisieren nach 24 Stdn. 20 mg 7-[ $\omega$ -Oxy-acetonyl]-xanthopterin in Form gelber Warzen aus. Der  $R_F$ -Wert in 3-proz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung ist 0.15, in wassergesätt. Butanol 0.05 (Fluoreszenzfarbe gelb).

$C_9H_9O_4N_5$  (251.2) Ber. C 43.03 H 3.61 N 27.68 Gef. C 43.48 H 3.81 N 27.87

Versuch zur Synthese des Erythropterins: Die Hydrierung des 5'-Acetoxymethyl-furano-pteridins wird analog derjenigen des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[furano-2',3':6,7-pteridins] vorgenommen. Es entsteht dabei ein Pteridin mit dem  $R_F$ -Wert 0.55 (3-proz. wäbr. Ammoniumchloridlösung), 0.08 (wassergesätt. Butanol) (Fluoreszenzfarbe grün). Es ist noch mit 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[dihydrofurano-2',3':6,7-pteridin] von der unvollkommenen Bleitetraacetat-Oxydation her verunreinigt. Die Trennung beider Substanzen gelang nur auf papierchromatographischem Wege. Dazu wird das Zehnfache der sonst üblichen Menge Pteridin aufgetragen und mit wassergesätt. Butanol entwickelt.

Der die Substanz mit dem  $R_F$ -Wert 0.08 enthaltende Streifen wird herausgeschnitten und das Pteridin mit 2*n*NaOH eluiert. Die Verseifung der Acetylgruppe erfolgt durch 1stdg. Erhitzen auf 100°. Es wird neutralisiert, eingedampft und das Pteridin in Butanol aufgenommen. Es ergeben sich bei der Papierchromatographie die  $R_F$ -Werte 0.55 (3-proz. wäbr. Ammoniumchloridlösung), 0.02 (wassergesätt. Butanol) (Fluoreszenzfarbe grün).

Für den Versuch der Erythropterin-Synthese wird das bei der Hydrierung erhaltene Substanzgemisch mit Selendioxyd in Eisessig oxydiert. Weder durch saure noch durch alkalische Hydrolyse des Reaktionsproduktes konnte Erythropterin papierchromatographisch aufgefunden werden.

Papierchromatographie: Hierfür werden 1 mg des zu untersuchenden Pteridin-Derivates in 10 ccm 3*n*NH<sub>3</sub> aufgenommen und von dieser Lösung 3 Tropfen zu je 5 cmm auf das Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043a aufgetragen. Es wird absteigend entwickelt. Bei der Anwendung wassergesätt. Butanols muß das Pteridin entweder in reinem Wasser oder mit Butanol aufgebracht werden.