

WOLFGANG PFLEIDERER

Pteridine, VI<sup>1)</sup>

# ÜBER 2.4.6-TRIOXO-HEXAHYDROPTERIDIN-CARBONSÄUREN-(7)<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 3. Juli 1957)

Eine Methode zur Darstellung von 2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäuren-(7) wird beschrieben. Diese Verbindungen lassen sich durch Erhitzen auf 250–300° im Stickstoffstrom decarboxylieren. Auf Grund physikalischer Untersuchungen wird wahrscheinlich gemacht, daß in diesen Pteridinderivaten sämtliche Hydroxylgruppen in der Lactamkonfiguration vorliegen.

Auf Grund der allgemein gültigen Anschauungen über den Reaktionsablauf bei Kondensationsreaktionen zur Darstellung von 6- und 7-Hydroxy-pteridin-Derivaten<sup>3), 4)</sup> sollte man erwarten, daß die Umsetzungen zwischen 4.5-Diamino-pyrimidinen und Mesoxalsäurederivaten in stark saurem Medium zu 6-Hydroxy-pteridin-carbonsäuren-(7) führen. Daß die Darstellung solcher Pteridinderivate auf diesem Wege jedoch in vielen Fällen auf Schwierigkeiten stößt, läßt sich aus der Tatsache ersehen, daß die in den letzten Jahren sehr stark angewachsene Pteridinliteratur bis heute nur zwei 6-Hydroxy-pteridin-carbonsäuren-(7) nennt, nämlich die von R. PURRMANN<sup>3)</sup> synthetisierte Xanthopterincarbonsäure und die von R. TSCHESCHE und F. KORTE<sup>5)</sup> beschriebene 2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7).

Eine Auswertung der Ergebnisse, die PURRMANN<sup>3)</sup> bei der Darstellung der Xanthopterincarbonsäure und die ELION und Mitarbb.<sup>4)</sup> beim Versuch, die 2.4-Diamino-6-hydroxy-pteridin-carbonsäure-(7) zu erhalten, gewonnen hatten, läßt es zweifelhaft erscheinen, daß TSCHESCHE und KORTE<sup>5)</sup> ihre 2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) aus 4.5-Diamino-uracilsulfat und dem Dinatriumsalz der Mesoxalsäure bei pH 6.1 erhalten hatten. Wir können bestätigen, daß man nach der von den Autoren beschriebenen Aufarbeitungsmethode eine farblose und eine gelbe Pteridin-carbonsäure erhält. Die papierchromatographischen Untersuchungen dieser Substanzen lassen jedoch erkennen, daß es sich bei beiden Produkten um die 7-Hydroxy-2.4-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäure-(6) handeln muß, die in Form der gelben Fraktion lediglich durch geringe Mengen ihres gelben Isomeren, sowie einer zweiten gelbfärbten Komponente verunreinigt ist. Dieser Befund wird von TSCHESCHE und KORTE<sup>5)</sup> durch die Angabe der UV-Absorptionsspektren der angeblich isomeren Pteridin-carbonsäuren selbst bestätigt, denn der nahezu identische Kurvenverlauf beider Produkte bringt eindeutig zum Ausdruck, daß es sich nicht um isomere Pteridin-derivate der 6- und 7-Hydroxyreihe handeln kann.

1) IV. Mitteil.: W. PFLEIDERER, Chem. Ber. **90**, 2617 [1957], vorstehend.

2) Vorgetragen auf der Süddeutschen Chemiedozententagung in Karlsruhe (18.–20.10.1956).

3) Liebigs Ann. Chem. **548**, 284 [1941].

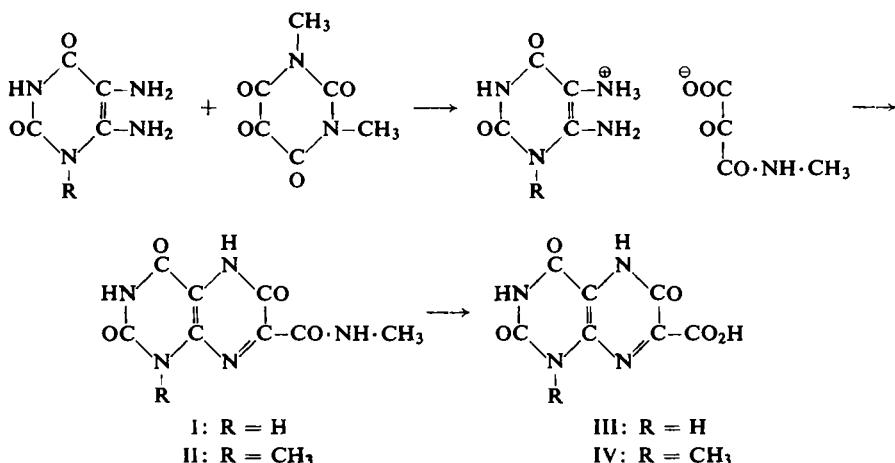
4) G. B. ELION, G. H. HITCHINGS und P. B. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 78 [1950].

5) Chem. Ber. **84**, 801 [1951].

Die auffallend starke Gelbfärbung der Reaktionslösung, auf Grund derer man auf die Bildung größerer Mengen an 2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) schließen könnte, wird nur zum kleinsten Teil durch diese Verbindung verursacht. Auf papierchromatographischem Wege konnten wir vielmehr feststellen, daß der wahre Grund die Anwesenheit geringer Mengen des stark gelbgrün fluoreszierenden 2.4.6.8-Tetrahydroxy-pyrimido[4.5-g]-pteridins ist, das sich durch oxydative Selbstkondensation<sup>6)</sup> von 4.5-Diamino-uracil in neutralem bzw. alkalischem Medium bildet. Diese Verbindung wurde ferner als die oben erwähnte zweite, gelbgefärbte Komponente durch papierchromatographischen Vergleich eindeutig identifiziert.

Nachdem durch diese Untersuchungen nachgewiesen worden war, daß die Xanthopterincarbonsäure die einzige bekannte 6-Hydroxy-pteridin-carbonsäure-(7) ist, lag es nahe, ihre Bildungsweise für die Darstellung anderer Carbonsäuren-(7) zu verwenden. Als die analogen Umsetzungen zwischen 4.5-Diamino-uracil und Mesoxalester in 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jedoch nicht zum Ziele führten, haben wir die früher von uns gefundene Kondensationsreaktion zwischen *o*-Diaminen und 1.3-Dimethyl-alloxan<sup>7)</sup> für die Darstellung der gewünschten Pteridincarbonsäuren herangezogen.

In Analogie zu den früheren Formulierungen wird bei dieser Reaktion das Dimethylalloxan unter dem Einfluß der freien 4.5-Diamino-uracil-Basen in das Monomethylamid der Mesoxalsäure gespalten, das dann mit der stärker basischen 5-Aminogruppe des Diamins unter Salzbildung in der Weise reagiert, daß durch diese Orientierung der Moleküle die nachfolgende Kondensation in Richtung auf die 6-Hydroxy-pteridin-Derivate begünstigt wird.

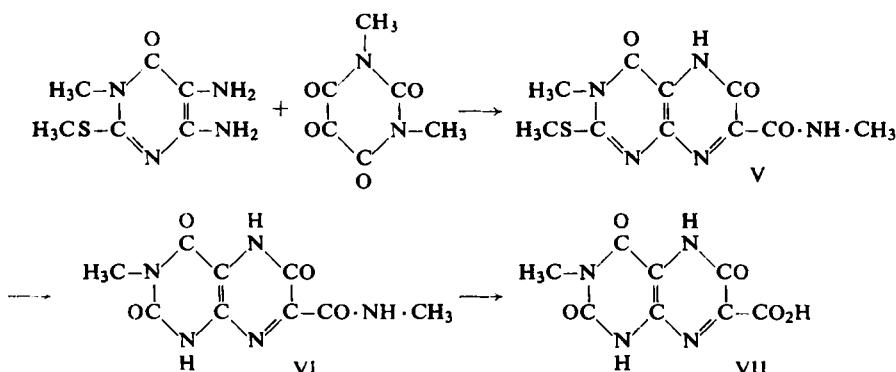


Die Reaktion des 1.3-Dimethyl-alloxans mit 1-Methyl-, 3-Methyl- bzw. 4.5-Diamino-uracil führte zu Isomerengemischen, die jedoch überwiegend aus den 6-Hydroxy-Derivaten bestanden. Eine Trennung der Isomeren bereitete bei III bzw. IV keine allzu großen Schwierigkeiten, da sich bei der alkalischen Verseifung der *N*-Methylcarbonamidgruppen die isomeren 6-Carbonsäuren als schwerlösliche, farblose Natri-

<sup>6)</sup> E. C. TAYLOR jr., H. M. LOUX, E. A. FALCO und G. H. HITCHINGS, J. Amer. chem. Soc. 77, 2243 [1955].

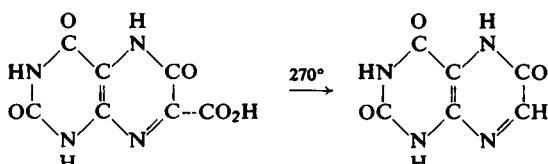
<sup>7)</sup> W. PFLEIDERER, Chem. Ber. 88, 1625 [1955].

umsalze abschieden. Im Falle der 3-Methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (VII) konnte nach dieser Arbeitsweise jedoch keine vollständige Trennung der beiden isomeren 6- und 7-Hydroxy-carbonsäuren erreicht werden, da die Löslichkeitseigenschaften dieser Verbindungen zu ähnlich sind. Wir haben daher für die Darstellung von VII einen Umweg eingeschlagen, indem wir 1-Methyl-2-methylmercaptop-4,5-diamino-6-oxo-dihydropyrimidin mit Dimethylalloxan kondensierten. Das Hauptprodukt der Reaktion, 3-Methyl-2-methylmercaptop-4,6-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäure-(7)-methylamid (V), konnte nun schon auf dieser Stufe durch fraktionierte Kristallisation rein erhalten werden.



Durch saure Verseifung der Methylmercaptogruppe in V wurde dann das N-Methylamid VI gewonnen, das wieder durch alkalische Hydrolyse in glatter Reaktion die zitronengelbe 3-Methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (VII) lieferte. Auf analoge Weise ließ sich die Xanthopterincarbonsäure aus 2,4,5-Triamino-6-hydroxy-pyrimidin und Dimethylalloxan über das N-Methylamid darstellen. Die auf diesem Wege gewonnene Verbindung zeigte sich mit der nach PURRMANN<sup>3)</sup> synthetisierten in jeder Beziehung identisch. Die neu dargestellten 2,4,6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäuren-(7) wurden besonders sorgfältig auf papierchromatographischem Wege<sup>8)</sup> auf Reinheit geprüft, wobei zu beachten war, daß diese Pteridinderivate infolge ihrer stark gelben Fluoreszenz nur in sehr verdünnten Lösungen aufgetragen werden durften, um ein Überdecken der blau fluoreszierenden Isomeren zu vermeiden (Tab. 1).

Zur Sicherstellung der Konstitution der 2,4,6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäuren-(7) haben wir diese Verbindungen durch Decarboxylierung in die entsprechenden, in ihrer Struktur gesicherten 2,4,6-Trioxo-hexahydropteridine<sup>9)</sup> übergeführt.



<sup>8)</sup> S. I. Mitteil.: W. PFLEIDERER, Chem. Ber. 90, 2582 [1957].

<sup>9)</sup> III. Mitteil.: W. PFLEIDERER, Chem. Ber. 90, 2604 [1957].

Tab. 1.  $R_F$ -Werte und Fluoreszenzfarben von Pteridinen

Substanz	n-Butanol/5 <i>n</i> Essigsäure (2:1)			n-Propanol/1-proz. NH <sub>3</sub> (2:1)			Natriumcitrat 3-proz. NH <sub>4</sub> Cl					
	$R_F$	254 m $\mu$	365 m $\mu$	$R_F$	254 m $\mu$	365 m $\mu$	$R_F$	254 m $\mu$	365 m $\mu$	$R_F$	254 m $\mu$	365 m $\mu$
2,4,6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (III)	0.03	G	G	0.04	G	G	0.38	G	G	0.32	G	G
1-Methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (IV)	0.05	G	G	0.08	G	G	0.45	G	G	0.40	G	G
3-Methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (VII)	0.10	G	G	0.10	G	G	0.50	G	G	0.47	G	G
Vergleichssubstanz: 1,3,6-Trimethyl-7-hydroxy-2,4-dioxo-tetrahydropteridin	0.70	B	B	0.50	B	B	0.50	B	B	0.60	B	B

Fluoreszenzfarben: G = gelb; B = blau.

Tab. 2. Physikalische Konstanten von Pteridinen

Substanz	$P_K$ -Werte in Wasser (20°C)	Streuung	UV-Absorptionsspektren $\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )	$\log \epsilon_{\text{max}}$	pH-Wert	Molekülart	
2,4,6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (III)	~ 1.7 7.20 9.63	± 0.1 ± 0.06 ± 0.05	246 241 233; 266; 384 233; 274; 396	385 379 4.18; 4.00; 3.92 4.18; 3.99; 3.84	4.08 4.10 8.4 11.8	3.88 3.91 8.4 11.8	Neutralmol. o
1-Methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (IV)	~ 1.8 7.11 10.32	± 0.1 ± 0.01 ± 0.04	251 246 231; 268; 388	386 382 4.19; 4.07; 3.94	4.13 4.16 4.23; 3.98	3.86 3.95 8.7	Neutralmol. o Monoanion — Dianion — Triation —
3-Methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (VII)	~ 1.9 7.52 10.20	± 0.1 ± 0.04 ± 0.05	246 242 234; (265)*; 387 232; 277; 403	385 379 4.20; (3.94); 3.90 4.23; 4.14; 3.89	4.12 4.18 4.20; (3.94); 3.90 4.23	3.87 3.96 8.9 12.5	Neutralmol. o — — —

\*) Schalter.

Diese Reaktion, die durch mehrstündiges Erhitzen der Pteridincarbonsäuren im Stickstoffstrom bei 250–300° verhältnismäßig glatt verlief, haben wir dann noch auf die Xanthopterincarbonsäure ausgedehnt. Entgegen der früheren Feststellung<sup>3)</sup> ist es uns auch hier gelungen, eine CO<sub>2</sub>-Abspaltung zu erreichen und so, in allerdings mäßiger Ausbeute, das Xanthopterin zu erhalten.

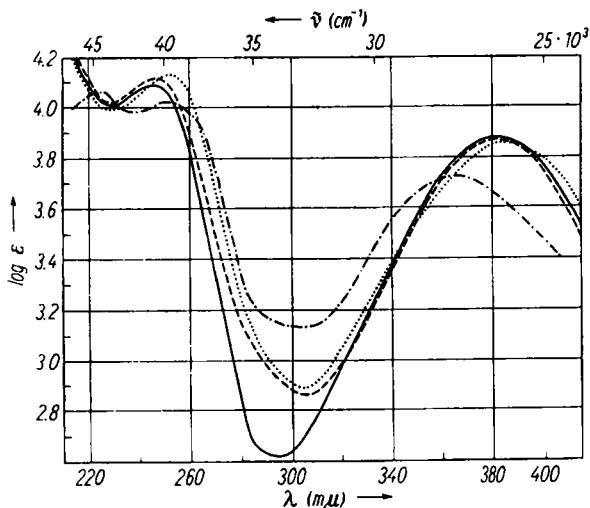


Abbildung 1

UV-Absorptionsspektren der Neutralmoleküle der  
1-Methyl- (IV) ( $p_{\text{H}} 0.0$ ) .....;  
3-Methyl- (VII) ( $p_{\text{H}} 0.0$ ) — — —  
und der 2.4.6-Trioxo-  
hexahydropteridin-  
carbonsäure-(7) (III)  
( $p_{\text{H}} 0.0$ ) — —  
sowie des 2.4.6-Trioxo-  
hexahydropteridins  
( $p_{\text{H}} 3.5$ ) · · ·

Einen weiteren Beweis für die Zugehörigkeit der hier zur Diskussion stehenden Pteridinderivate zur 6-Hydroxyreihe bilden die UV-Absorptionsspektren, deren

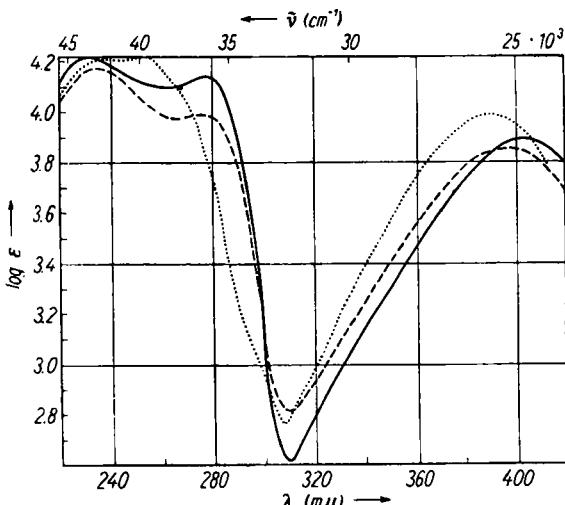


Abbildung 2

UV-Absorptionsspektren  
der Trianionen  
der 1-Methyl- (IV)  
( $p_{\text{H}} 12.5$ ) .....;  
3-Methyl- (VII) ( $p_{\text{H}} 12.5$ ) — — —  
und der 2.4.6-Trioxo-  
hexahydropteridin-  
carbonsäure-(7) (III)  
( $p_{\text{H}} 11.8$ ) — — —

Kurvenverlauf und Maxima eine große Ähnlichkeit mit denjenigen der 2.4.6-Trioxohexahydropteridine aufweisen, wobei besonders das breite Maximum im Bereich 360–390 mμ sowie das tiefe Minimum bei 300 mμ als charakteristisch angesprochen werden können (Tab. 2).

In den 2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäuren-(7) ist die 6-Hydroxygruppe wahrscheinlich vollkommen lactamisiert, da der Übergang von den Neutralmolekülen zu den Monoanionen mit einer hypsochromen Verschiebung der langwelligsten Bande verbunden ist. Beim Vorliegen der Lactimkonfiguration müßte man nämlich in Analogie zu den isomeren 7-Hydroxy-2.4-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäuren-(6)<sup>1)</sup> erwarten, daß durch die mögliche zusätzliche Ringstabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen erst beim Übergang von den Mono- zu den Dianionen die Blauverschiebung auftritt.

Auf Grund der Ähnlichkeit der UV-Absorptionsspektren der Mono- und Dianionen sowie der nahezu übereinstimmenden Kurvenverläufe der Trianionen der 2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) und ihres 3-Methyl-Derivates folgt die Ionisationsreihenfolge:

Carboxylgruppe, N-5-, N-1- und N-3-Atom.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und der chem.-techn. Assistentin Fr. I. FINK für ihre wertvolle Mithilfe.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7)-methylamid (I):** Eine Suspension von 1.4 g **4.5-Diamino-uracil** in 25ccm Wasser wird mit einer Lösung von 1.8 g **1.3-Dimethyl-alloxan** in 25ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe, nahezu klare Lösung wird dann mit Aktivkohle behandelt, filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach Abkühlen wird der gelbe Niederschlag gesammelt und aus Wasser umkristallisiert: 0.7 g gelbe Kristalle vom Schmp. >330° (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (255.2) Ber. C 37.65 H 3.55 N 27.45 Gef. C 37.92 H 3.75 N 27.02

**2.4.6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (III):** 0.4 g I werden mit 20ccm 2n NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die klare orangefarbene Lösung wird danach mit halbkonz. Salzsäure bis  $\text{pH}$  0–1 angesäuert, wobei sich ein gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird abgesaugt; Umkristallisieren aus wenig Wasser unter Zugeben von Aktivkohle liefert gelbe Kristalle, die sich beim Trocknen (110°) orangegelb färben. Die Analyse sowie die Bestimmung der  $\text{pK}$ -Werte dieser Substanzen zeigten, daß nicht die freie Säure, sondern ihr Mononatriumsalz isoliert wurde. Ausb. 0.2 g vom Schmp. >340°.

$\text{NaC}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (282.2) Ber. C 29.78 H 2.48 N 19.85 2 $\text{H}_2\text{O}$  12.7  
Gef. C 29.69 H 3.01 N 19.56 2 $\text{H}_2\text{O}$  12.4

Zur Darstellung der freien Carbonsäure werden 0.1 g des Natriumsalzes in wenig Wasser gelöst und in der Siedehitze mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Ein gelber Niederschlag scheidet sich ab, der nach Abkühlen abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wird: 0.06 g gelbes Kristallpulver vom Schmp. >340°.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (242.2) Ber. C 34.72 H 2.50 N 23.14 Gef. C 34.30 H 2.76 N 23.02

**I-Methyl-2.4.6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7)-methylamid (II):** Die Suspension von 2.3 g **3-Methyl-4.5-diamino-uracil** in 40ccm Wasser wird mit einer Lösung von 2.8 g **1.3-Dimethyl-alloxan** in 40ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion saugt man heiß von wenig Ungelöstem ab, behandelt das Filtrat mit Aktivkohle und läßt es in heiße 1 n HCl eintropfen. Nach mehrstündigem Kühlen saugt man den gelben Niederschlag ab, behandelt ihn unter leichtem Erwärmen mit 40ccm  $n/10$  NaOH, saugt das Ungelöste ab

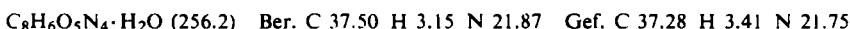
und läßt das gelbe Filtrat in kochende 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eintropfen. Nach Abkühlen wird der gelbe Niederschlag gesammelt und bei 110° getrocknet. Ausb. 1.1g vom Schmp. >340°.



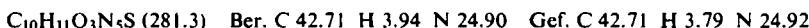
*I-Methyl-2.4.6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (IV):* 1g II wird mit 20ccm 2n NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung (bei nicht vollständig klarer Lösung vom Ungelösten absaugen!) mit Aktivkohle behandelt und dann mit halbkonz. Salzsäure stark angesäuert. Tags darauf wird der Niederschlag abgesaugt und aus wenig 1n NaHCO<sub>3</sub> umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle des Dinatriumsalzes, die sich beim Trocknen (110°) orange färben. Ausb. 0.5g vom Schmp. >340°.



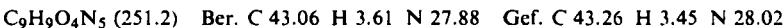
0.3g des Dinatriumsalzes löst man in wenig Wasser und gibt in der Hitze tropfenweise konz. Salzsäure zu, bis sich die freie Säure als gelber Niederschlag abscheidet. Gelbe Kristalle (aus Wasser), die bei 255—257° unter Schäumen sintern, ab 270° wieder fest werden und sich ab 330° zersetzen. Ausb. 0.12g.



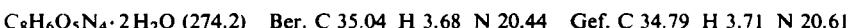
*3-Methyl-2-methylmercapto-4.6-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäure-(7)-methylamid (V):* Die Suspension von 1.8g *I-Methyl-2-methylmercapto-4.5-diamino-6-oxo-dihydropyrimidin* in 30ccm Wasser wird mit einer Lösung von 1.8g *1.3-Dimethyl-alloxan* in 30ccm Wasser 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird nach Behandlung mit Aktivkohle mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis pH 1 angesäuert. Einige Stunden später wird der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert: 0.9g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 290—291°.



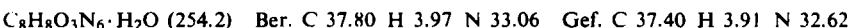
*3-Methyl-2.4.6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7)-methylamid (VI):* 5g V werden mit 250ccm 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 3 Std. hat sich der Niederschlag vollständig aufgelöst. Nach beendeter Reaktion wird mit Aktivkohle behandelt und 12 Std. im Eisschrank gekühlt. Der Niederschlag wird gesammelt und aus Wasser umkristallisiert: 2.4g gelbe Nadeln vom Schmp. 318°.



*3-Methyl-2.4.6-trioxo-hexahydropteridin-carbonsäure-(7) (VII):* 2g VI werden mit 25ccm 2n NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Behandlung mit Aktivkohle wird mit 5n HCl stark angesäuert und nach mehrstündigem Kühlen der Niederschlag abgesaugt. Zitronengelbe Kristalle (aus Wasser). Ausb. 1.2g vom Schmp. >350°.



*Xanthopterincarbonsäure-methylamid:* Eine Suspension von 2.9g 2.4.5-Triamino-6-hydroxy-pyrimidin in 350ccm Wasser wird mit einer Lösung von 3.7g *1.3-Dimethyl-alloxan* in 50ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, mit 50g Kaliumcarbonat versetzt und heiß abgesaugt. Im Filtrat scheidet sich beim Abkühlen ein orangefarbener Niederschlag ab, der nach Abkühlen gesammelt und aus 1n HCl umkristallisiert wird: 1.5g orangefarbene Kristalle vom Schmp. >340°.



*Xanthopterincarbonsäure:* 2g vorst. Verbindung werden in 30ccm 2n NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man behandelt mit Aktivkohle und läßt dann in 200ccm kochende 1n HCl eintropfen. Der abgeschiedene Niederschlag wird mit 150ccm 5n HCl zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten durch Filtrieren durch eine Glasfilternutsche befreit. In das kochende Filtrat gibt man langsam 150ccm Wasser zu, wodurch sich ein orangegelber Niederschlag abscheidet,

der nach Abkühlen gesammelt und nach Waschen mit Wasser bei 110° getrocknet wird. Orangefarbene Kristalle. Ausb. 0.8 g vom Schmp. >340°.

$C_7H_5O_4N_5 \cdot H_2O$  (241.2) Ber. C 34.86 H 2.93 N 29.04 Gef. C 34.44 H 3.23 N 29.40

*Xanthopterin:* Man erhitzt 0.1 g *Xanthopterincarbonsäure* 7 Stdn. im Stickstoffstrom auf 300°, löst die braunrote Substanz in verd. Kalilauge in der Hitze und läßt die Lösung nach Behandlung mit Tierkohle heiß in 30ccm 1n Essigsäure eintropfen. Der ausgefallene braunrote Niederschlag wird nach Abkühlen abgesaugt und das gelbe Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird zum Lösen der anorganischen Salze mit wenig Wasser behandelt und der ungelöste gelbe Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.02 g.

Die Substanz wurde durch Vergleich mit authent. Material auf papierchromatographischem Wege eindeutig als *Xanthopterin* identifiziert.

*2.4.6-Trioxo-hexahydropteroxin:* Man erhitzt 0.15 g *III* im Stickstoffstrom 6 Stdn. auf 270°, löst die braunen Kristalle in verd. Kalilauge, behandelt mit Aktivkohle und scheidet die Substanz nach Filtrieren durch Ansäuern als hellbraunen Niederschlag wieder ab. Ausb. 0.08 g. Die Identifizierung erfolgte durch papierchromatographischen Vergleich mit authent. Material.

*3-Methyl-2.4.6-trioxo-hexahydropteroxin:* Man erhitzt 0.1 g *VII* im Stickstoffstrom 5 Stdn. auf 250°, löst die braune Substanz in heißer verd. Lauge, behandelt mit Aktivkohle und fällt wieder mit Säure aus. 0.06 g hellbraune Kristalle.

Zur Identifizierung diente das Papierchromatogramm.

WOLFGANG PFLEIDERER

Pteridine, VI<sup>1)</sup>

## ÜBER 2.4.6.7-TETRAOXO-OKTAHYDROPTERIDINE

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. Juli 1957)

Einige neue partiell- und vollmethylierte Tetrahydroxypteridine werden beschrieben und ihre Strukturen durch Vergleich der UV-Absorptionsspektren im Sinne von Tetraoxo-oktahydro-Derivaten wahrscheinlich gemacht. Die Ionsationsreihenfolge der H-Atome wird diskutiert.

Mit der Aufklärung der Struktur des Leukopterins<sup>2)</sup>, des farblosen Flügelpigments der Kohlweißlinge, gewannen die 6.7-Dihydroxy-pteridin-Derivate an Bedeutung. Wir haben daher verschiedene Methylderivate des 2.4.6.7-Tetraoxo-oktahydropteridins synthetisiert mit dem Ziel, die Strukturverhältnisse dieser Verbindungen zu klären. Richtungweisend für die Darstellung der Produkte war dabei die mehrfach beschrie-

1) V. Mitteil.: W. PFLEIDERER, Chem. Ber. 90, 2624 [1957], vorstehend.

2) R. PURRMANN, Liebigs Ann. Chem. 544, 182 [1940].