

c) *Nachweis und Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsprodukte*

Als flüchtige Zersetzungsprodukte waren Wasser, Äthanol, Äthylen, Äther und Triäthylphosphat zu erwarten.

Der Stickstoffstrom mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten wurde durch ein U-Rohr mit P_4O_{10} geleitet, dessen Gewichtszunahme der Summe *Äthanol* + *Wasser* entsprach. Das Äthanol wurde qualitativ nachgewiesen, indem eine geringe Menge des bei Absorption von Äthanol und Wasser aus den flüchtigen Zersetzungsprodukten z.T. verflüssigten P_4O_{10} in Wasser gelöst und papierchromatographisch auf Äthylphosphate geprüft wurde. Die Anwesenheit von Äthylphosphaten bewies die Entstehung von Äthanol bei der Zersetzung.

Der Nachweis von *Äthylen* erfolgte durch Überleiten der flüchtigen Zersetzungsprodukte über Äther, der in einer Kühlfalle mit flüssiger Luft gekühlt war, und Titration des gelösten Äthylens mit methanol. Br_2 -Lösung nach H. P. KAUFMANN und J. BALTES¹⁴⁾. Infolge teilweisen Verdunstens des Äthylens gab diese Bestimmung keine quantitativ auswertbaren Ergebnisse.

Das *Triäthylphosphat* wurde durch Kühlung mit CO_2 /Aceton oder flüssiger Luft aus dem Gasstrom mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten in einer Kühlfalle kondensiert, durch Abrauchen mit einer Schwefelsäure/Salpetersäure-Mischung (1:1) aufgeschlossen, sodann wurde der Phosphor als $Mg(NH_4)PO_4$ bzw. $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Zum Nachweis von *Äther* wurden die flüchtigen Produkte nach der Absorption von Äthanol und Wasser durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert und das Äthylen nach beendeter Zersetzung durch Erwärmen auf 0° verdampft. Bei keiner Zersetzung blieb danach ein schwerer flüchtiger Rest übrig; ebenso trat niemals ein Geruch von Äther auf, so daß die Bildung von Äther bei den Zersetzungen ausgeschlossen erscheint.

Wegen experimenteller Einzelheiten sei auf die Diplomarbeit von DIETRICH SCHULTZE, Humboldt-Univ. Berlin 1960, verwiesen.

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2514 [1937].

RUDOLF HÜTTEL und DORETT SCHRECK

Notiz über Ichthyopterin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Juni 1960)

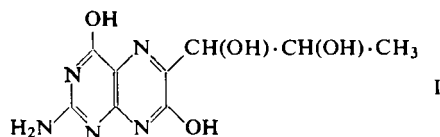
Es wird nachgewiesen, daß es sich bei dem 1943 isolierten Ichthyopterin¹⁾ um die genuine Verbindung (6-[α,β -Dihydroxy-propyl]-isoxanthopterin) handelte. Ichthyopterin ist optisch aktiv.

Ichthyopterin ist vor längerer Zeit als der Hauptbestandteil violettblau fluoreszierender Inhaltsstoffe der Cyprinidenhaut isoliert worden¹⁾. Bereits damals war auf die verwandtschaftliche Beziehung zum Isoxanthopterin hingewiesen worden. Vor kurzem hat TH. KAUFFMANN²⁾ auf papierchromatographischem Weg überzeugend dargelegt, daß das violettblau fluoreszierende Hauptpterin der Goldfischhaut mit dem von R. TSCHESCHE und A. GLASER³⁾

¹⁾ R. HÜTTEL und G. SPREGLING, Liebigs Ann. Chem. 554, 69 [1943].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 625, 133 [1959]. ³⁾ Chem. Ber. 91, 2081 [1958].

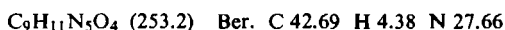
synthetisierten 6-[α,β -Dihydroxy-propyl]-isoxanthopterin (I), das — unter Vernachlässigung der Konfiguration der Seitenkette — als 7-Hydroxy-biopterin bezeichnet werden kann, identisch ist. Da I. ZIEGLER-GÜNDER⁴⁾ nachgewiesen hat, daß das Hauptpterin der Cypri-



nidenhaut durch Belichten in andere, zum Teil ebenfalls violettblau fluoreszierende Stoffe übergeht, war die Frage, ob das damals ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen isolierte Ichthyopterin in seiner Konstitution dem genuinen Hauptpterin entsprach, offen geblieben. TSCHESCHE und GLASER³⁾ haben darauf hingewiesen, daß diese Frage sich „aus Materialmangel nicht mehr entscheiden lassen dürfte“.

Wir haben zur Klärung dieses Punktes unsere damalige Aufarbeitung der Häute von *Blicca björkna*, *Leuciscus rutilus* und *Scardinius erythrophthalmus* aus dem Bodensee⁵⁾ Schritt für Schritt genauestens wiederholt und eine Substanz erhalten, die sich vom erstmalig erhaltenen Ichthyopterin nicht unterscheidet. Da R. TSCHESCHE und F. KORTE⁶⁾ festgestellt haben, daß unser ihnen überlassenes „altes“ Präparat papierchromatographisch nicht ganz einheitlich war, haben wir die neue Substanz durch Säulenchromatographie an Whatman-Cellulosepulver (aus Dioxan/2 *n* Essigsäure 3:1) weiter gereinigt und sie wenigstens für kurze Zeit papierchromatographisch einheitlich erhalten können. Dieses Ichthyopterinpräparat ist — bis auf seine optische Aktivität — identisch mit synthetischem I⁷⁾, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht:

1. Schon die früher¹⁾ veröffentlichten vier Analysen stimmen mit der Summenformel für I innerhalb der Fehlergrenzen überein, wenn man eine gewisse Streuung des N-Wertes durch Mittelbildung ausgleicht. Auch das neue Präparat entspricht der Formel I:



Gef. (Mittel d. alten Analysen) C 42.52 H 4.29 N 27.72 Abn. b. Trockn. 8.69
(neues Präparat) N 27.47 Abn. b. Trockn. 8.15

2. Vergleicht man das synthetische I mit dem neu isolierten Ichthyopterin und auch mit einem nicht ganz reinen (etwa 90-proz.) Präparat der alten Aufarbeitung papierchromatographisch in den von KAUFFMANN²⁾ angegebenen Lösungsmittelsystemen, so erhält man R_F -Werte, die zwar nicht in allen Fällen mit den von diesem Autor angegebenen Werten über-

R_F -Werte von Ichthyopterin und synthet. I (Watman 1, absteigend)

Lösungsmittel	eig. Werte	KAUFFMANN ²⁾
n-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5	0.24	0.25
n-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:1	0.16	0.24
Äthanol/Butanol/konz. NH_3 /Wasser 50:15:10:25	0.34	0.33
3-proz. NH_4Cl -Lösung	0.56	0.53
2 <i>n</i> Ameisensäure	0.67	0.53
50-proz. Ameisensäure	0.79	0.90
Dioxan/2 <i>n</i> Essigsäure 3:1	0.57	0.67

⁴⁾ Z. vergleich. Physiol. **39**, 163 [1956].

⁵⁾ Herrn Dr. W. NÜMANN, Institut für Seenforschung und Seenbewirtschaftung, Langenargen am Bodensee, danken wir herzlich für seine Unterstützung.

⁶⁾ Chem. Ber. **84**, 801 [1951].

⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. R. TSCHESCHE für eine Probe der Substanz.

einstimmen, ihnen aber doch mindestens sehr nahekommen. Da wir auch für synthetisches I die gleichen Werte finden, möchten wir die Unterschiede gegenüber den Angaben von KAUFFMANN auf individuelle Verschiedenheiten in der Arbeitsweise zurückführen.

3. Vergleicht man die Fluoreszenzintensität von synthetischem I und krist. Ichthyopterin im Photometer (Konz. $1\gamma/\text{ccm}$ bei p_{H} 5), so ergibt sich völlige Gleichheit.

4. Ichthyopterin liefert wie synthetisches I beim Perjodatabbau³⁾ Acetaldehyd (isoliert als Dimedonderivat) und Isoxanthopterin-aldehyd-(6) (papierchromatographisch²⁾ und durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen).

Diese Versuche und auch die der anderen Autoren gestatten noch keine Aussage über die Konfiguration der Dihydroxy-propyl-Seitenkette des Ichthyopterins. Das natürliche Biopterin ist *L-erythro*-2-Amino-4-hydroxy-6-[α,β -dihydroxy-propyl]-pteridin⁸⁾. Für die aus Harn⁹⁾ und aus *Drosophila melanogaster*¹⁰⁾ isolierten Substanzen sowie für die synthetischen Stoffe^{8,11)} liegen unterschiedliche — wenn auch gleichsinnige — Drehwertsangaben vor. Auch das Ichthyopterin ist, wie wir festgestellt haben, linksdrehend, wobei weniger Gewicht auf den absoluten Wert der Drehung als auf die Tatsache überhaupt und den Drehsinn zu legen ist. Wegen der zu geringen Löslichkeit des Pterins in Wasser oder verdünnter Säure konnte die Drehung nur in 0.1 *n* NaOH bestimmt werden. Gerade in alkalischer Lösung aber verläuft der Lichtabbau rasch, und in den zur Bestimmung der optischen Aktivität benützten Lösungen konnte nachher tatsächlich Isoxanthopterin-aldehyd-(6) papierchromatographisch nachgewiesen werden. Der maximale Drehwert, den wir gemessen haben, beträgt $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -39° ($c = 0.264$).

Die Wachstumswirkung des 2-Amino-4-hydroxy-6-[α,β -dihydroxy-propyl]-pteridins bei *Crithidia fasciculata* hängt stark von der Konfiguration der Seitenkette in 6-Stellung ab. Die höchste Aktivität besitzt die *L-erythro*-Anordnung, wie sie im Biopterin vorliegt. Eine ähnliche Aktivität des Ichthyopterins im gleichen Test wäre zumindest eine starke Stütze für die Annahme einer gleichartigen Konfiguration der Seitenkette gewesen. Herr Prof. G. W. KIDDER, Amherst (Mass.), war so freundlich, diesen Test für uns durchzuführen¹²⁾. Ichthyopterin besitzt jedoch nur 0.004% der Biopterin-Aktivität. Schlüsse auf die Konfiguration können daraus nicht gezogen werden, da — wie uns Prof. KIDDER mitteilte — alle bisher untersuchten 7-substituierten Pteridine bei *Crithidia* inaktiv sind, unabhängig von der Art der Seitenkette in 6-Stellung.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützt.

⁸⁾ E. L. PATTERSON, R. MILSTREY und E. L. R. STOKSTAD, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5868 [1956].

⁹⁾ E. L. PATTERSON, M. H. VON SALTZA und E. L. R. STOKSTAD, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5871 [1956].

¹⁰⁾ M. VISCONTINI, E. LOESER und P. KARRER, Helv. chim. Acta **41**, 440 [1958].

¹¹⁾ M. VISCONTINI und H. RASCHIG, Helv. chim. Acta **41**, 108 [1958].

¹²⁾ Herrn Prof. G. W. KIDDER, Amherst College, Amherst (Mass.), sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.