

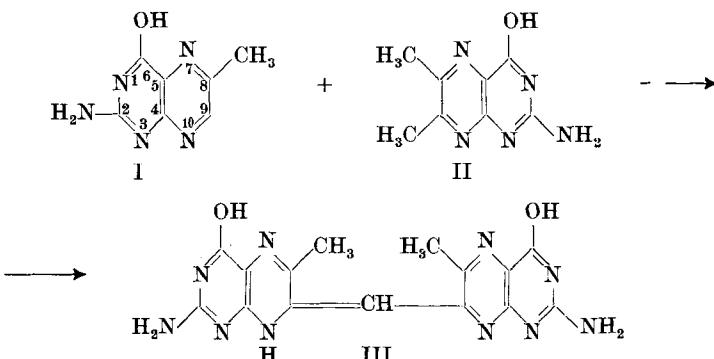
262. Dimethylpteridinrot

von P. Karrer und H. Feigl.

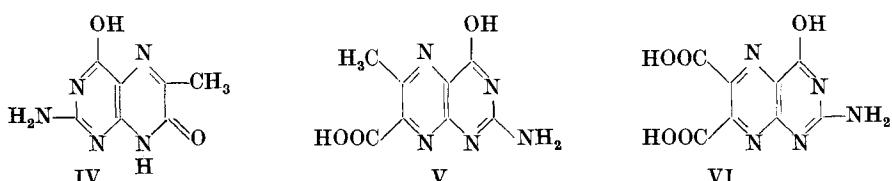
(5. IX. 51.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ beschrieben wir das Methylpteridinrot und Pteridinrot; ersteres bildet sich durch gemeinsame Oxydation von 8-Methyl-2-amino-6-oxypteridin und 9-Methyl-2-amino-6-oxypteridin, letzteres aus 9-Methyl-2-amino-6-oxypteridin und 2-Amino-6-oxypteridin.

In analoger Weise gelingt es, aus 8-Methyl-2-amino-6-oxypteridin (I) und 8,9-Dimethyl-2-amino-6-oxypteridin (II) durch Oxydation mittels Sauerstoff das Dimethyl-pteridinrot (III) darzustellen:



Dieses kristallisiert in langen roten Nadeln. Diese lösen sich in konz. Schwefelsäure, Salzsäure und Ameisensäure mit roter Farbe. Bei der katalytischen Hydrierung in Ameisensäure mit Platin und Wasserstoff nimmt Dimethylpteridinrot 2 Mol H_2 auf. Sein Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure ist denjenigen des Methylpteridinrots und Pteridinrots sehr ähnlich (λ_{\max} 325, 380, 340 m μ).



Durch Abbau mit Ozon entstanden aus Dimethylpteridinrot 8-Methyl-isoxanthopterin (IV)²⁾ und 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridi-

¹⁾ P. Karrer, B. Nicolaus & R. Schwyz, Helv. **33**, 1233 (1950); P. Karrer & B. J. R. Nicolaus, Helv. **34**, 1029 (1951).

²⁾ Siehe Helv. **33**, 1233 (1950).

din-9-carbonsäure (V), die wir, da sie anscheinend noch nicht beschrieben wurde, durch Oxydation mit KMnO_4 in die 2-Amino-6-oxypteridin-8,9-dicarbonsäure (VI) überführten.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Dimethylpteridinrots. Der Farbstoff wurde hergestellt, indem man ein Gemisch von 10 g 8,9-Dimethyl-2-amino-6-oxypteridin¹⁾ und 9 g 8-Methyl-2-amino-6-oxypteridin²⁾ in 700 cm³ 25-proz. Salzsäure löste und die Mischung unter Einleiten von Sauerstoff 16 Std. erhielt. Die zunächst hellgelbe Lösung färbte sich schon nach kurzer Zeit rötlich und wurde im Verlaufe von etwa einer Std. dunkelrot. Nach 16ständigem Erhitzen konnten 8,5 g ausgeschiedener Farbstoff erhalten werden. Bei weiterem Erhitzen (nochmals 24 Std.) bildeten sich weitere 3 g Farbstoff. Die Ausbeute sowie das Aussehen des Rohproduktes hängen von der Reinheit der Ausgangsmaterialien ab. Es kam gelegentlich vor, dass das Rohprodukt fast völlig kristallin ausfiel, häufiger war es anfangs amorph. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff verläuft die Reaktion schneller als beim Einleiten von Luft; sie liess sich in Schwefelsäure oder Salzsäure als Lösungsmittel ausführen.

Das Rohprodukt haben wir durch häufiges Ausziehen mit je 50 cm³ heißer 2-n. Salzsäure gereinigt. Da der amorphe Teil des Farbstoffes in Salzsäure besser löslich ist als der kristalline, war eine weitgehende Trennung der beiden Anteile auf diesem Wege möglich. Die kristalline Fraktion wurde sodann aus 3-n. HCl umkristallisiert. Dimethylpteridinrot kristallisierte in büschelförmigen Nadeln. Sein Spektrum wurde in konz. Schwefelsäure aufgenommen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_{10}$, 1 H_2O (384,1) Ber. C 46,86 H 3,68% Gef. C 46,79 H 4,20%

Eine Entfernung des Kristallwassers durch Trocknen bei höherer Temperatur war ohne Zersetzung nicht möglich.

Hydrierung des Dimethylpteridinrots. 410 mg reiner, kristallisierter Farbstoff wurden in 80 cm³ reinster Ameisensäure gelöst und mit Wasserstoff unter kräftigem Schütteln in Gegenwart von Platin (80 mg) hydriert.

Die Verbindung nimmt fast sofort Wasserstoff auf; die tiefrote Lösung des Farbstoffes verändert sich im Laufe von etwa einer Std. und wird langsam braun. Nach 3 Std. war die Wasserstoffaufnahme nach Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff beendet. Nun wurde das Platin in Wasserstoffatmosphäre abfiltriert und die Lösung bei 12 mm Druck im Wasserstoffstrom zur Trockene eingedampft. Den braunen Rückstand haben wir in sorgfältig ausgekochtem Wasser gekocht, wobei der grösste Teil in Lösung ging. Beim Abkühlen des Filtrates fiel eine braune Verbindung aus, welche abgenutscht und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 320 mg. Zur weiteren Reinigung dieses Hydrierungsproduktes haben wir es nochmals in ausgekochtem Wasser gelöst, die Lösung mit geglätteter Tierkohle behandelt und der Kristallisierung überlassen. Ausbeute 250 mg. Spektrum in konz. Schwefelsäure siehe Figur 1.

Das Produkt wurde im Hochvakuum über P_2O_5 bei 140—150° getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_{10}$, 2 H_2O (406,18) Ber. C 44,31 H 5,46% Gef. C 44,86 H 5,13%

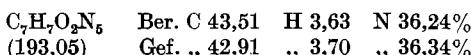
Bei längerem Trocknen bei sehr hoher Temperatur wird das Produkt dunkler, und obwohl der Kohlenstoffgehalt bis auf 47,9% anstieg, war es nicht möglich, das Kristallwasser völlig zu entfernen.

Ozonabbau des Dimethylpteridinrots. 1 g des gereinigten Farbstoffes wurde in 100 cm³ reiner Ameisensäure gelöst und in diese Lösung bei etwa 10° Ozon (0,8% O_3) eingeleitet. Nach einigen Std. trat Aufhellung der dunkelroten Lösung ein, und nach 10 Std., als die Lösung orangefarben geworden war, haben wir die Ozonisierung unterbrochen.

¹⁾ C. K. Cain, M. F. Mallette & E. C. Taylor, Am. Soc. **68**, 1996 (1946).

²⁾ H. S. Forrest & J. Walker, Soc. **1949**, 2080.

Die Ameisensäure wurde bei 20–30° und 12 mm zur Trockene verdampft. Es blieb ein orangefarbiger Rückstand zurück, den man in verdünnter Salzsäure (50 cm³ Wasser und 10 cm³ 2-n. HCl) aufnahm und mit einigen Tropfen Perhydrol 20 Min. erwärmt. Darauf wurde filtriert und der Rückstand nochmals mit viel heißer Salzsäure ausgekocht. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag I aus. Dieser wurde in 15 cm³ 0,2-n. NaOH gelöst, die Lösung in der Wärme mit Tierkohle behandelt und in 30 cm³ 2,5-n. Salzsäure (90°) eingetragen. Beim Abkühlen auf etwa 40–50° fiel ein brauner Niederschlag aus. Er wurde aus Natriumcarbonatlösung als in der Kälte nicht leicht lösliches Natriumsalz 2mal umkristallisiert. Dadurch gelang eine Trennung vom leichter löslichen Natriumsalz der 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin-9-carbonsäure. Zuletzt wurde das Natriumsalz in 10 cm³ 0,1-n. NaOH aufgelöst und in 50 cm³ 2-n. Salzsäure eingetragen. Das so erhaltene Produkt war fast farblos. Die Analyse ergab Werte, welche mit jenen des 8-Methyl-isoxanthopterins übereinstimmten:



Das Absorptionsspektrum des 8-Methyl-isoxanthopterins in 0,1-n. Salzsäure besaß Absorptionsmaxima bei 289–290 und 336–337 m μ ¹.

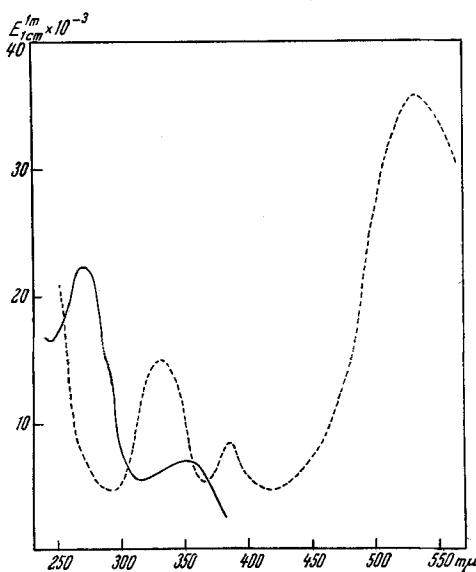


Fig. 1.

----- Dimethyl-pteridinrot
— Hydriertes Dimethyl-pteridinrot } in konz. H₂SO₄

Das nach Filtration von Niederschlag I (Methylisoxanthopterin) erhaltene Filtrat wurde auf pH 6 gebracht, wobei 350 mg eines braunen Niederschlages ausfielen. Versuche, diesen aus 8-proz. Sodalösung über das Natriumsalz zu reinigen, führten nicht zum Ziel, indem die so erhaltenen Produkte immer noch ziemlich dunkel waren. Eine Reinigung gelang erst, als das Produkt in 0,25-n. NaOH gelöst und bei 70–80° mit KMnO₄ (gesättigte Lösung, kleiner Überschuss) eine Std. lang behandelt wurde. Nach Abtrennung des MnO₂ haben wir das heiße Filtrat auf pH 2 gebracht, wobei eine gelbe Verbindung beim Abkühlen ausfiel. Diese wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, in 5 cm³ 0,1-n. NaOH gelöst und mit dem gleichen Volumen 10-n. NaOH verdünnt. Beim Stehen über Nacht kristallisierte das Natriumsalz in langen, nadelförmigen Kristallen.

¹⁾ Vgl. Helv. 33, 1233 (1950).

Der grössere Teil des Natriumsalzes wurde in die freie Säure übergeführt, indem wir es in 25 cm³ Wasser lösten und die Flüssigkeit in der Wärme mit 0,1-n. HCl auf pH 2 brachten. Die so erhaltene freie Säure wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum zur Analyse gebracht. Diese zeigte das Vorliegen von 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin-9-carbonsäure.

$C_8H_7O_3N_5$ (221,05) Ber. C 43,24 H 3,60% Gef. C 43,39 H 3,61%
Absorptionsspektrum vgl. Figur 2.

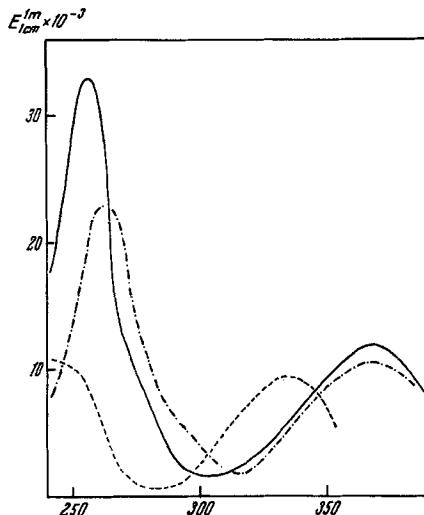


Fig. 2.

— 2-Amino-6-oxy-8-methyl-pteridin-9-carbonsäure in 0,1-n. NaOH
- - - 2-Amino-6-oxy-8-methyl-pteridin-9-carbonsäure in 0,1-n. HCl
- · - 2-Amino-6-oxy-pteridin-8,9-dicarbonsäure in 0,1-n. NaOH

Da diese Verbindung anscheinend bisher nicht beschrieben wurde (bekannt ist die isomere 9-Methyl-8-carbonsäure¹⁾), wurde ein Teil mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze zur 2-Amino-6-oxy-pteridin-8,9-dicarbonsäure weiteroxydiert. Wir haben die Monocarbonsäure in 0,25-n. NaOH gelöst und mit einem Überschuss von Permanganat bei Siedehitze 4 Std. behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde das Filtrat auf pH 2 gebracht und die ausgefallene 2-Amino-6-oxy-pteridin-8,9-dicarbonsäure über das Natriumsalz gereinigt.

$C_8H_5O_5N_5$ (251) Ber. C 38,24 H 2,00% Gef. C 38,11 H 2,22%
Spektrum vgl. Figur 2.

Zusammenfassung.

Aus 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin (I) und 2-Amino-6-oxy-8,9-dimethylpteridin (II) wurde durch Oxydation mittels Sauerstoff das Dimethylpteridinrot (III) dargestellt. Der Abbau des Farbstoffs mit Ozon führte zu 8-Methyl-isoxanthopterin (IV) und 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin-9-carbonsäure (V).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ E. L. Wittle, B. L. O'Dell, J. M. Vandenbelt & J. J. Pfiffner, Am. Soc. **69**, 1786 (1947).