

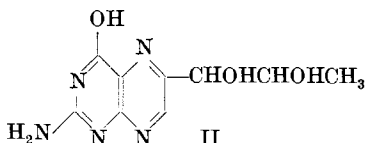
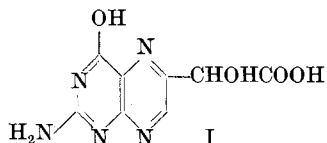
242. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*.

3. Mitteilung

von M. Viscontini, E. Loeser, P. Karrer und E. Hadorn.

(31. X. 55.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ über fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster* wurde u. a. das Pterin HB₂ beschrieben, welches bei der Einwirkung von Perjodsäure 1 Mol dieses Oxydationsmittels verbrauchte, wobei weder Ameisensäure noch Formaldehyd entstanden, dagegen 2-Amino-6-oxy-pteridin-8-aldehyd, und durch Weiteroxydation desselben mit Wasserstoffperoxyd die 2-Amino-6-oxy-pteridin-8-carbonsäure. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse und der Analysenresultate hielten wir es für möglich, dass im Pterin HB₂ die (-)-2-Amino-6-oxy-pteridin-8-oxyessigsäure (I) vorliege. Die weitere Bearbeitung der Verbindung hat indessen gezeigt, dass diese



Formel nicht richtig ist. Wir haben nämlich festgestellt, dass die Substanz beim Abbau mit Perjodsäure Acetaldehyd liefert (isoliert als kristallisiertes p-Nitrophenylhydrazon) und dass beim Chromsäureabbau nach *Kuhn-Roth* Essigsäure gebildet wird²⁾.

Neue, mit mehrfach umkristallisierten, chromatographisch sich einheitlich verhaltenden, bei 120° im Hochvakuum getrockneten Präparaten durchgeführte Analysen gaben bei gleichen H- und N-Werten etwas höheren C-Gehalt als früher. Sie erlauben, wenn man gleichzeitig die erwähnten Ergebnisse des oxydativen Abbaus der Verbindung berücksichtigt, die Aufstellung einer Konstitutionsformel noch nicht. Insbesondere weichen sie im Kohlenstoffgehalt um ca. 3% vom C-Gehalt einer Substanz II ab. Mit dieser Formel steht auch die Löslichkeit der Substanz in Natriumhydrogencarbonat-Lösung in Widerspruch, die auf das Vorliegen einer Carbonsäure hinweist. Die Analysen von HB₂ stimmen annähernd mit einer Bruttoformel C₁₀H₁₂O₄N₆ überein. Wenn man gleichzeitig der Tatsache Rechnung tragen will, dass die Substanz saure Eigenschaften hat und sich in Natriumhydrogencarbonat löst, so lassen sich für die Seitenketten

¹⁾ M. Viscontini, E. Loeser, P. Karrer & E. Hadorn, *Helv.* **38**, 1222 (1955).

²⁾ Bereits in einer Mitteilung am XIV. Internationalen Chemiekongress, Zürich, Juli 1955, vorgetragen.

Atomgruppen wie $-\text{CHNH}_2\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ und andere diskutieren, welche die bei der Oxydation erhaltenen Abbauprodukte vielleicht erklären könnten. Wir möchten uns aber vor Beendigung unserer Arbeiten auf keine solche Formel festlegen.

Seit unserer letzten Veröffentlichung haben *E. L. Patterson, H. P. Broqvist, A. M. Albrecht, H. M. von Saltza & E. L. R. Stokstad*¹⁾ eine aus menschlichem Urin in kleiner Menge isolierte Substanz beschrieben, welche möglicherweise mit unserem Pterin HB_2 identisch ist. Sie verbrauchte beim Abbau mit Perjodsäure ebenfalls 1 Mol des Oxydationsmittels, wobei auch 2-Amino-6-oxy-pteridin-8-aldehyd gebildet wurde. Auch die von den amerikanischen Autoren veröffentlichten Analysen stimmen mit den unsrigen überein. Sie glauben, dass die Verbindung die Formel II besitzt, obwohl die Analyseergebnisse z. T. um mehrere Prozente von dieser Formel abweichen.

Dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *Jubiläumsspende für die Universität Zürich* danken wir für die gewährte Hilfe.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden in Kapillarröhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert.

In einer kleinen Schlifffdestillationsapparatur hat man 10 mg von HB_2 in 7 ml Wasser gelöst und mit 18 mg festem NaJO_4 versetzt. In der Vorlage befanden sich 10 mg p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in 2 ml Wasser gelöst. Man hat den Destillationskolben in einem Ölbad auf 140° erhitzt und den entstandenen Acetaldehyd abdestilliert. Nachdem 5 ml Destillat übergegangen waren, wurde die Destillation abgebrochen. In der Vorlage hatten sich Kristalle gebildet, die sofort abgesaugt wurden (3,8 mg). Smp. 116° . Das Rohprodukt wurde noch zweimal umkristallisiert, indem man die Substanz jeweilen in 2 Tropfen Äthanol löste und heisses Wasser zutropfen liess, bis gerade eine Trübung entstand. Der Smp. des so gereinigten Hydrazons war $122-124^\circ$; Misch-Smp. mit einem synthetischen Präparat $123-125^\circ$.

Als Vergleichstest hat man 5 mg Threonin (0,042 mMol) wie oben beschrieben oxydiert und dabei 4,8 mg (0,027 mMol, Ausbeute 64%) rohes Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon erhalten. Smp. 115° . Nach zweimaligem Umkristallisieren stieg der Smp. auf $122-124^\circ$.

Analyse von HB_2 :	Gef. C 42,57	H 4,4	N 29,6	$\text{CH}_3(\text{C})$ 3,84%
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$ (237,09)	Ber. „ 45,56	„ 4,68	„ 29,53%	
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6$ (280,1)	Ber. „ 42,84	„ 4,32	„ 30,00%	

Zusammenfassung.

Das aus *Drosophila melanogaster* isolierte, stark fluoreszierende Pterin HB_2 besitzt nicht die früher zur Diskussion gestellte Formel, was durch den oxydativen Abbau der Substanz zu Acetaldehyd bewiesen wird. Eine Strukturformel kann auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse noch nicht vorgeschlagen werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 3167 (1955).