

Tabelle der symm. Phenyl-dialkyl-methanole^{*)}

Phenyl-dialkyl-methanole	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.
di-undecyl-	C ₂₉ H ₅₂ O	28–28.3°	416.7
di-dodecyl-	C ₂₇ H ₅₀ O	35.4–35.8°	444.8
di-tridecyl-	C ₃₃ H ₆₀ O	39.3–40.3°	472.8
di-tetradecyl-	C ₃₅ H ₆₄ O	44.3–45.1°	500.9
di-pentadecyl-	C ₃₇ H ₆₈ O	47.5–48.5°	528.9
di-hexadecyl-	C ₃₉ H ₇₂ O	51.6–52.8°	557.0
di-heptadecyl-	C ₄₁ H ₇₆ O	55–56°	585.0
di-octadecyl-	C ₄₃ H ₈₀ O	57.5–59.1°	613.1
di-nonadecyl-	C ₄₅ H ₈₄ O	60.2–62°	641.1
di-eikosyl-	C ₄₇ H ₈₈ O	63.3–65°	669.2

^{*)} Von allen Verbindungen wurden von Frl. Dr. Loewe, Istanbul, Mikro-CH-Bestimmungen durchgeführt, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen stimmten.

169. Friedhelm Korte: Die Synthese des Xanthopterins

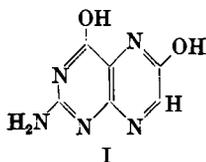
[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 14. Mai 1954)

Es wird eine einfache Synthese des Xanthopterins aus 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und Glyoxylester-halbacetal beschrieben.

Für die Synthese des Xanthopterins (I) stehen bisher verschiedene Verfahren zur Verfügung.

So erhält man die Verbindung aus 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und Dichloressigsäure¹⁾, Glyoxylsäure-bisulfitarium²⁾ oder Diacetyl-dioxyessigsäure^{3,4)}. Ferner kann man Leukopterin mit Natriumamalgam zu Xanthopterin reduzieren^{5,6)}. Diese Verfahren haben aber entweder den Nachteil einer schlechten Ausbeute, schweren Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte oder schwierigen Reproduzierbarkeit der Synthese, meist verbunden mit umständlichen Reinigungsoperationen.



Im Hinblick auf die noch nicht erkannte biologische Bedeutung des Xanthopterins⁷⁾ war es nun von Interesse, eine einfache Synthese zu finden. Diese gelang durch Umsetzung von 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin mit dem technisch erhältlichen Glyoxylsäureester-halbacetal (z. B. Farbwerke Hoechst) in 80-proz. Schwefelsäure mit einer Ausbeute von über 70%. Papierchromatographisch läßt sich zeigen,

¹⁾ R. Purrmann, Liebigs Ann. Chem. **546**, 98 [1940].

²⁾ W. Koschura, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **277**, 159 [1943].

³⁾ F. Korte, Chem. Ber. **85**, 1012 [1952].

⁴⁾ F. Korte u. E. G. Fuchs, Chem. Ber. **86**, 114 [1953].

⁵⁾ J. Totter, J. biol. Chemistry **154**, 105 [1944].

⁶⁾ A. Albert u. H. C. S. Wood, J. appl. Chem. **2**, 591 [1952].

⁷⁾ F. Korte, Angew. Chem. **66** [1954], im Druck.

daß Isoxanthopterin unter diesen Bedingungen nicht entsteht, oder höchstens in einer Konzentration unterhalb von 1% im Rohprodukt vorliegen kann. Nach einmaligem Umfällen aus Salzsäure erhält man reines Xanthopterin. Dieses Produkt hat, in n_{20} NaOH gelöst, die folgenden Absorptionsmaxima im UV: $\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$, $\lg \epsilon = 4.25$; $\lambda_{\max} = 392 \text{ m}\mu$, $\lg \epsilon = 3.82$.

Es ist dabei besonders interessant, daß es A. Albert und H. C. S. Wood⁶⁾ kürzlich gelang, durch Umsetzung der gleichen Reaktionspartner in verd. Essigsäure Isoxanthopterin in guter Ausbeute zu erhalten. Sie konnten dabei keinen Anhaltspunkt für die Bildung von Xanthopterin finden. Hier zeigt sich erstmalig in der Pteridinchemie, daß man aus gleichen Reaktionspartnern nur durch Änderung des p_H die beiden Isomeren Xanthopterin (2-Amino-4.6-dioxy-pteridin) und Isoxanthopterin (2-Amino-4.7-dioxy-pteridin) in glatter Reaktion einheitlich erhalten kann. Bisher waren nur Beispiele bekannt, bei denen man entweder das eine Isomere rein erhält, oder beide Komponenten nebeneinander entstehen. Die zweite Möglichkeit ist dabei am häufigsten anzutreffen. Führt man die Kondensation in 40-proz. Schwefelsäure durch, so entsteht neben Xanthopterin etwa 10% Isoxanthopterin.

Durch die beschriebene Reaktion ist das Xanthopterin ebenso leicht zugänglich geworden, wie das Isoxanthopterin oder Leukoapterin.

Herrn Prof. Dr. R. Tschesche danke ich für sein Interesse an der Arbeit sowie für die Überlassung eines Arbeitsplatzes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

2.4 g 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidinsulfat werden in 50 ccm 80-proz. Schwefelsäure gelöst, 1.5 g Glyoxylsäure-äthylester-halbacetal ($d = 1.15$) hinzugegeben und 20 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung wird auf Eis gegossen und mit konz. Ammoniak auf p_H 7 gebracht. Nach 1stdg. Stehenlassen bei 0° wird der Niederschlag abzentrifugiert, in etwa 50 ccm 1*n* HCl bei 50° gelöst, filtriert und mit Ammoniak wieder bei p_H 7 ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und 30 Min. langem Trocknen i. Vak. bei 110° erhält man 1.4 g Xanthopterin (78% d.Th.). Zur Analyse wurde einmal aus Wasser umkristallisiert.

$C_8H_5O_2N_5$ (179.1) Ber. C 40.23 H 2.81 N 39.10 Gef. C 40.08 H 2.65 N 38.91

170. Alex Heusner: Notiz zur Stereochemie von Scopin und Scopolin

[Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh.]

(Eingegangen am 19. Mai 1954)

Die Stereochemie des Scopolins, des Umlagerungsproduktes der Scopolaminspaltbase Scopin, wurde aufgeklärt. Damit erfährt der von anderer Seite für diese Umlagerung aufgestellte Reaktionsmechanismus eine wesentliche Stütze.

Wird das Alkaloid Scopolamin (I, R = $-\text{CO}(\text{CH}_2\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) unter üblichen Bedingungen verseift, so erhält man nicht die „wahre“ Spaltbase Scopin (I, R = -H), sondern ein Isomeres, das Scopolin (II)¹⁾, das lange Zeit für

⁶⁾ J. appl. Chem. 3, 521 [1953].

¹⁾ Bei den Formeln (II, III, IV, V, VII, VIII, X, XI) der asymmetrisch substituierten Tropanderivate ist willkürlich einer der beiden Antipoden gewählt worden.