

Hydrolytische Spaltung; chromatographischer Nachweis von D-Glucose-N^ε-Lysin

Etwa 5-proz. Lösungen der Umsetzungsprodukte A₁, B₁ und C₁ sowie von Gelatine in 2*n* HCl wurden 8 Std. im Einschlußröhrchen auf 100° erhitzt. Die Lösungen wurden dann dreimal gleichstark auf die Startpunkte von zweifach angesetzten Chromatogrammen (Schleicher & Schüll-Papier 602 h:p) aufgetragen, die absteigend mit *n*-Butanol/Eisessig/Wasser (10:3:6) entwickelt wurden¹⁸⁾. Die Anfärbung wurde einmal mit ammoniakalischem Silbernitrat und einmal mit Ninhydrin vorgenommen.

¹⁸⁾ Zum Vergleich wurde eine Lösung von D-Glucose-N^ε-Lysin, das durch direkte Umsetzung von D-Fructose mit Lysin erhalten worden war¹⁷⁾, auf Parallelchromatogramme aufgetragen.

FRIEDRICH NERDEL und WILFRIED LEHMANN

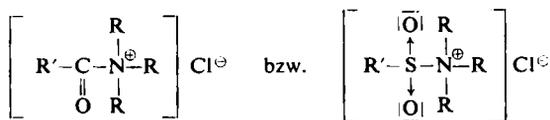
Die Konstitution des „Vorländerschen Salzes“¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 9. März 1959)

Durch alkalische Hydrolyse und durch Synthese aus Trimethylamin, Formaldehyd und Benzolsulfochlorid wird bewiesen, daß es sich bei dem „Vorländerschen Salz“ nicht um Benzolsulfonyl-trimethylammoniumchlorid, sondern um Benzolsulfonyloxymethyl-trimethyl-ammoniumchlorid („Benzolsulfonyl-formochochlorid“) handelt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Reaktionen zwischen Säurechloriden und tertiären Aminen haben wir uns auch mit deren Additionsverbindungen beschäftigt, die von mehreren Autoren²⁾ als quartäre Ammoniumsalze³⁾



formuliert werden. Diese Salze sind aber nur in Abwesenheit von Wasser beständig. Daher kann die sog. „VORLÄNDERSCHE VERBINDUNG“ die sich ebenfalls aus Benzolsulfochlorid und Trimethylamin, aber in wäßriger Lösung bildet, nicht die Ammoniumstruktur (rechte Formel) besitzen.

¹⁾ a) M. KAUFFMANN und D. VORLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2735, dort S. 2471 [1910]; b) D. VORLÄNDER und O. NOLTE, ebenda **46**, 3212 [1913].

²⁾ S. I. LURJE, J. allg. Chem. (russ.) **18**, 1517 [1948]; C. A. **43**, 4240 [1949]. W. v. E. DOERING und W. E. McEWEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2104 [1951]; H. E. BAUMGARTEN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1239 [1953]; N. O. V. SONNTAG, Chem. Reviews **52**, 237, dort S. 294 [1953]; L. HORNER und H. NICKEL, Liebigs Ann. Chem. **597**, 20 [1955].

³⁾ Eine andere Ansicht vertreten W. LOOP und E. LÜHRS für ihre aus *p*-Acetaminobenzolsulfonylchlorid und Trimethylamin erhaltene Verbindung (Liebigs Ann. Chem. **580** 225, dort S. 230 [1953]).

Bereits 1925 hatten L. W. JONES und H. F. WHALEN⁴⁾ die Richtigkeit von Vorländers Anschauungen angezweifelt. Allerdings waren sie der Meinung, daß das Vorländersche Salz ein Gemisch sein müsse. Diese Ansicht wurde von VORLÄNDER widerlegt. Gemeinsam mit W. ZEH⁵⁾ wiederholte er seine früheren Versuche mit dem Ergebnis, daß es sich bei der umstrittenen Verbindung um eine einheitliche Substanz handelte.

Zu dieser Überzeugung kamen auch L. HORNER und H. NICKEL⁶⁾. Mit der von Vorländer angegebenen Formulierung waren sie jedoch nicht einverstanden. Es gelang ihnen aber nicht, die wahre Konstitution aufzuklären.

A. UNTERSUCHUNG DER VORLÄNDERSCHEN VERBINDUNG

1. Elementaranalyse und IR-Spektren

Die Elementaranalyse der Vorländerschen Verbindung liefert Werte, die für die Bruttoformel $C_{10}H_{16}ClNO_3S$ sprechen. Es stellt sich also gegenüber der Formulierung $[C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N^+(CH_3)_3] Cl^-$ ein Mehrgehalt von 1 C, 2 H und 1 O heraus. Der erhöhte Sauerstoffgehalt scheint darauf hinzudeuten, daß das Benzolsulfochlorid während der Reaktion verseift wird. Wenn das der Fall wäre, müßte die Verbindung eine NH-Gruppierung enthalten. Im IR-Spektrum des Vorländerschen Salzes fehlen jedoch die charakteristischen NH-Banden⁷⁾. Dagegen zeigt ein Vergleich mit dem Spektrum von Tetramethylammoniumchlorid, daß die charakteristischen Banden der quartären Ammoniumgruppierung vorhanden sind (s. Tab. S. 2467, Abbild. 1).

Wegen der hohen Symmetrie des Tetramethylammonium-Ions ist ein Vergleich seines IR-Spektrums mit dem des Vorländerschen Salzes ungünstig. Besser würde sich hierfür das Spektrum des Formocholins eignen, in welchem die $-N^+(CH_3)_3$ -Gruppe den gleichen Bindungs- und Symmetrie-Verhältnissen unterliegt. Die Darstellung eines spektralreinen Formocholin-Salzes gelang uns aber nicht.

Andererseits ergibt sich mit dem Spektrum von Benzolsulfochlorid eine Übereinstimmung für mehrere Banden. Von besonderer Bedeutung ist die gleiche Lage der beiden Banden der asymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen im Gebiet von 1400 bzw. 1200/cm. Da diese zwei Frequenzen bei Benzolsulfonaten nach niedrigen Werten verschoben sind⁸⁾, kann dieses Anion in der Vorländerschen Verbindung nicht vorliegen.

Einige Schwierigkeiten bereitet aber die Einordnung einer sehr starken Bande in der Nähe von 800/cm. Sie könnte von einem *p*-ständigen Substituenten — möglicherweise einer Methylgruppe — hervorgerufen sein. Tatsächlich zeigt Trimethylammonium-*p*-toluolsulfonat an der gleichen Stelle eine entsprechende Bande; jedoch verändert sich mit ihrem Auftreten in auffälliger Weise die Absorption zwischen 680 und 760/cm. In diesem Gebiet liegen sowohl bei der Vorländer-Verbindung als auch beim Benzolsulfochlorid drei Banden, von denen zwei für monosubstituierte Benzolkerne charakteristisch sind.

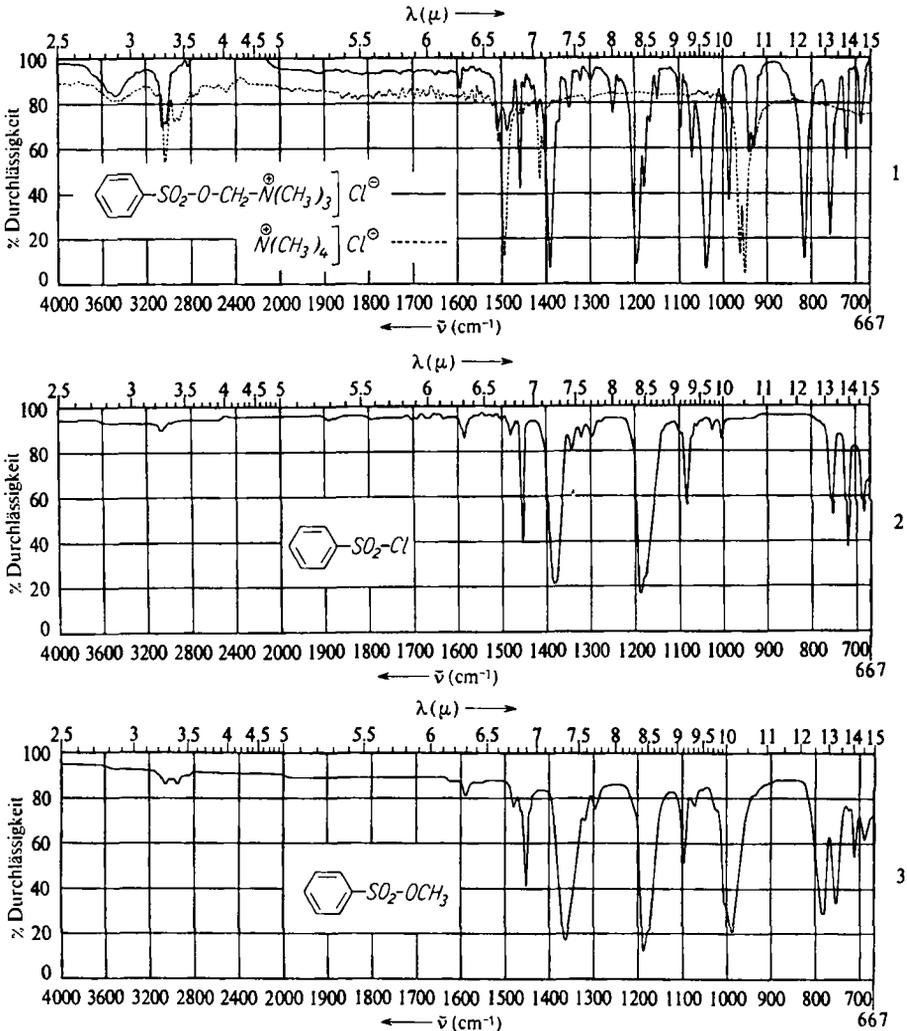
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **47**, 1343 [1925]. ⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 1736 [1931].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **597**, 20 [1955].

⁷⁾ J. BELLANATO und J. R. BARCELÓ, An. Real Soc. españ. Física Quim., Ser. B **52**, 469, dort S. 479 [1956].

⁸⁾ a) Vgl. R. N. HASZELDINE und J. M. KIDD, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2901, dort S. 2907; b) T. GRAMSTAD und R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1956**, 173.

Die Absorption bei 800/cm muß also eine andere Ursache haben. Es stellt sich heraus, daß Methylester von Sulfonsäuren in diesem Gebiet eine starke Bande⁹⁾ aufweisen. So absorbiert der Benzolsulfonsäure-methylester bei 790/cm, und auch die übrigen Banden können im IR-Spektrum der Vorländer-Verbindung ausfindig gemacht werden. Darüber hinaus ergibt sich, daß sich das Spektrum des Vorländerschen Produktes additiv aus den Spektren dieses Methylesters und des Tetramethylammoniumchlorids zusammensetzt. Die Vorländer-Verbindung muß also gleichzeitig Ester



Abbild. 1–3. IR-Spektren von

1. „Vorländers Salz“ (Benzolsulfonyloxymethyl-trimethyl-ammoniumchlorid) (—) und Tetramethylammoniumchlorid (-----), fest in KBr

2. Benzolsulfochlorid (als Film)

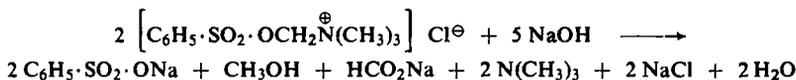
3. Benzolsulfonsäure-methylester (als Film)

⁹⁾ I. c. ⁸⁾b), S. 177.

und quartäres Ammoniumsalz sein. Diesen Forderungen entspricht die auch mit der Elementaranalyse übereinstimmende Formulierung $[C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OCH_2N^{\oplus}(CH_3)_3]Cl^{\ominus}$; es handelt sich dabei um den Benzolsulfonyl-Ester einer mit dem Trivialnamen Formocholinchlorid¹⁰⁾ belegten Verbindung.

2. Alkalische und saure Hydrolyse

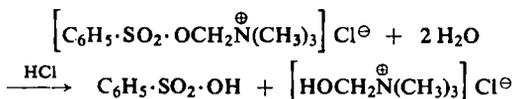
Stimmt die Annahme, daß das Vorländersche Salz als Benzolsulfonyl-formocholinchlorid anzusprechen ist, so muß bei alkalischer Hydrolyse Formaldehyd in Freiheit gesetzt werden. Mit einem Überschuß an Natronlauge kann erreicht werden, daß der Aldehyd in einer Cannizzaro-Reaktion zu Natriumformiat und Methanol disproportioniert:



Eine Probe des Vorländerschen Salzes wurde mit n NaOH 15 Stunden auf 50° erwärmt. Da bei der anschließenden Destillation möglicherweise auch etwas Trimethylamin in die Vorlage ging, wurde das Destillat angesäuert und nochmals destilliert. In dieser Lösung konnten dann fast 90% der berechneten Menge an Methanol bestimmt werden.

Eine zweite Probe der Vorländer-Verbindung wurde ähnlich behandelt. Im Destillationsrückstand konnten schließlich sogar 95% der erwarteten Menge an Natriumformiat nachgewiesen werden.

Bei der sauren Verseifung sollte gemäß der Reaktionsgleichung



Formocholinchlorid entstehen. Nach einer für die Hydrolyse von Acetylformocholinchlorid ausgearbeiteten Vorschrift¹¹⁾ wurde eine Lösung des Vorländerschen Salzes in $5 n$ HCl 24 Stdn. bei Raumtemperatur stengelassen. Beim Zugeben einer H_2PtCl_6 -Lösung entstand ein hellgelber Niederschlag, der sich als das Hexachloroplatinat der Vorländerschen Verbindung erwies. Eine Verseifung war also nicht eingetreten.

Ein Versuch, die gleiche Reaktion bei höherer Temperatur auszuführen, erübrigte sich wegen der Zersetzlichkeit von Formocholinchlorid¹²⁾.

3. Darstellung aus Trimethylamin, Formaldehyd und Benzolsulfochlorid

Hatte die alkalische Hydrolyse bestätigt, daß das Vorländersche Salz eine CH_2O -Gruppe enthält, so mußte bei der Synthese aus den drei Bestandteilen Trimethylamin, Formaldehyd und Benzolsulfochlorid eine weit bessere Ausbeute erhalten werden, als sie Vorländer erzielte. Tatsächlich betrug die Ausbeute an Hexachloroplatinat

¹⁰⁾ A.W. HOFMANN, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 49, 884 [1859]; Jahresber. Fortsch. Chem. 1859, 377.

¹¹⁾ T. D. STEWART und H. P. KUNG, J. Amer. chem. Soc. 55, 4814 [1933].

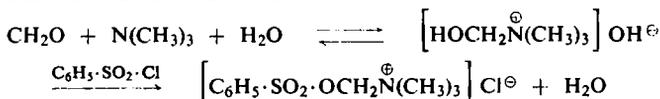
¹²⁾ l. c. 11), S. 4815.

über 62%, wenn äquivalente Mengen von Trimethylamin und Formaldehyd — beide Stoffe in wäßriger Lösung — mit Benzolsulfochlorid und H_2PtCl_6 -Lösung umgesetzt wurden.

4. Darstellung aus Formocholinchlorid und Benzolsulfochlorid

Als nächstes ist zu klären, welche Verbindung als Zwischenprodukt bei der Reaktion von Trimethylamin, Formaldehyd und Benzolsulfochlorid entsteht. Es gibt drei Möglichkeiten. Einmal könnte der Formaldehyd sich mit dem Benzolsulfochlorid — analog der Bildung von Chlormethylacetat — zum Chlormethylester der Benzolsulfonsäure vereinigen und der Ester dann mit Trimethylamin reagieren. Das Experiment ergibt jedoch, daß Paraformaldehyd sich bei 100° bis 120° in Benzolsulfochlorid ohne Reaktion löst. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß sich aus dem Sulfochlorid und Trimethylamin zunächst die sehr reaktionsfähige Additionsverbindung bildet, die sich dann mit Formaldehyd umsetzt¹³). Aber auch diese Annahme erweist sich als unrichtig. Denn wenn man auf eine Lösung von Paraformaldehyd in Benzolsulfochlorid in Benzol gelöstes Trimethylamin einwirken läßt, entsteht zwar die Additionsverbindung; aber bei der Aufarbeitung reagiert sie nur mit der Luftfeuchtigkeit und nicht mit dem Formaldehyd.

Es muß also noch die dritte Möglichkeit geprüft werden, ob sich Formaldehyd und Trimethylamin in wäßriger Lösung zu Formocholin umsetzen, das schließlich mit Benzolsulfochlorid verestert wird:



Tatsächlich erwärmt sich das Reaktionsgemisch, wenn man die wäßrigen Lösungen von Aldehyd und Amin vereinigt.

Formocholinchlorid ließ sich auch direkt mit einem äquimolaren Gemisch von Benzolsulfochlorid und Triäthylamin verestern. Das entstandene Benzolsulfonylformocholinchlorid wurde mit wäßriger Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte, war die auf diese Weise erhaltene Verbindung mit dem Hexachloroplatinat des Vorländerschen Produkts identisch.

Negativ verlief ein Versuch, durch Umacylierung von Acetylformocholinchlorid mittels Benzolsulfonylchlorids das Vorländersche Salz darzustellen. Damit aus dem Reaktionsgemisch Acetylchlorid abdestilliert werden konnte, mußte auf 150 bis 170° — also bis nahe an den Zersetzungspunkt der Vorländer-Verbindung — erhitzt werden.

B. DISKUSSION DES REAKTIONSVERLAUFS

Der Formaldehyd, der bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf wäßrige Trimethylamin-Lösung offenbar entsteht, kann sich nur aus einer Methylgruppe desamins bilden.

¹³) Obwohl die Addukte aus Säurechloriden und tertiären Aminen sich bereits unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zersetzen, ist es durchaus möglich, daß sie sich in wäßriger Lösung mit reaktionsfähigen Verbindungen umsetzen. So erhielt D. E. KOSHLAND JR. in einer 2molaren wäßrigen Lösung von Hydroxylamin bei der Umsetzung mit *N*-Acetylpyridiniumchlorid in 65-proz. Ausbeute Acetylhydroxamsäure (J. Amer. chem. Soc. 74, 2286, dort S. 2290 [1952]).

einanderseits und Formocholin andererseits. Dieses Gleichgewicht wird nun nach der rechten Seite verschoben, da sich das Formocholin mit Benzolsulfochlorid oder dem Addukt aus Sulfochlorid und Trimethylamin zu Benzolsulfonyl-formocholinchlorid umsetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung des Vorländerschen Salzes: Nach D. VORLÄNDER und O. NOLTE²³⁾.

$C_6H_5SO_2N(CH_3)_3Cl$ (235.7)	Ber. C 45.8	H 6.0	Cl 15.0	N 5.9	S 13.6
$C_6H_5SO_2OCH_2N(CH_3)_3Cl$ (265.8)	Ber. C 45.15	H 6.07	Cl 13.34	N 5.27	S 12.06
	Gef. C 45.65	H 6.1	Cl 13.61, 13.39	N 5.46	S 12.07

IR-Spektren: Die IR-Spektren wurden mit einem vollautomatischen Leitz-Gerät aufgenommen. Die flüssigen Verbindungen wurden ohne Lösungsmittel (als Filme) untersucht, die festen in KBr eingebettet.

Alkalische Hydrolyse der Vorländer-Verbindung: 0.3527 g der Vorländerschen Verbindung wurden mit 5 ccm *n* NaOH 15 Stdn. am Rückflußkühler auf 50° erwärmt. Dabei entwich Trimethylamin. Anschließend wurde der Kolbeninhalt unter mehrmaliger Zugabe von Wasser destilliert, das Destillat mit verd. Salzsäure angesäuert, damit eventuell vorhandene Reste von Trimethylamin gebunden wurden, und nochmals destilliert. Das Destillat wurde in einem Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt; 50 ccm wurden für die Titration mit Kaliumpermanganat²⁴⁾ entnommen.

Ber. 21.26 mg CH_3OH

Gef. 18.80 mg CH_3OH (88.4% d. Th.), 18.50 mg CH_3OH (87.0% d. Th.)

In einem zweiten Versuch wurden 0.3260 g Substanz verwendet. Nach beendeter Hydrolyse wurde die Lösung unter gelegentlicher Zugabe von Wasser 1 Stde. im offenen Kolben zum Sieden erhitzt. Durch Titration wurden 39.45 mg (94.6% d. Th.) HCO_2Na bestimmt (ber. 41.72 mg).

Versuch einer sauren Hydrolyse der Vorländer-Verbindung: Die Lösung von 0.1147 g der Vorländer-Verbindung in 5 ccm 5 *n* HCl beließ man 24 Stdn. bei Raumtemperatur und engte dann i. Vak. ein. Mit H_2PtCl_6 -Lösung entstand ein hellgelber Niederschlag, dessen Analysenwerte für das Hexachloroplatinat der Vorländer-Verbindung stimmten. Die Ausgangssubstanz war also nicht verseift worden.

$[C_6H_5SO_2OCH_2N(CH_3)_3]_2 PtCl_6$ (868.6)

Ber. C 27.63 H 3.71 Cl 24.49 N 3.23 S 7.38 Pt 22.48

Gef. C 27.93 H 3.84 Cl 24.93, 24.77 N 3.55 S 7.60 Pt 22.91

Darstellung der Vorländer-Verbindung aus Trimethylamin, Formaldehyd und Benzolsulfochlorid: 9 g 33-proz. wäbr. Trimethylamin-Lösung wurden mit 3.8 g 40-proz. wäbr. Formaldehyd-Lösung vereinigt. In die mit Eis gekühlte Mischung wurden dann tropfenweise unter Umschütteln 9 g Benzolsulfochlorid gegeben. Die nun sauer reagierende Lösung wurde durch Ausschütteln mit Äther von überschüss. Sulfochlorid befreit und mit H_2PtCl_6 -Lösung versetzt. Nach einiger Zeit wurde der hellgelbe Niederschlag abgesaugt. Ausb. 13.5 g (62.2% d. Th.). Das IR-Spektrum bewies die Identität dieser Verbindung mit der vom vorhergehenden Versuch.

²³⁾ l. c. ¹⁾b), S. 3221, 3225.

²⁴⁾ H. STAMM, Angew. Chem. 47, 791 [1934].

Darstellung der Vorländer-Verbindung aus Formocholinchlorid und Benzolsulfochlorid: 3.5 g Acetylformocholinchlorid wurden nach der Vorschrift von T. D. STEWART und H. P. KUNG¹¹⁾ zu Formocholinchlorid verarbeitet. Zu den sehr hygroskopischen Kristallen wurde ein äquimolares Gemisch von Benzolsulfochlorid und Triäthylamin gegeben. Nach mehreren Stunden fügte man 20 ccm Wasser zu, ätherte überschüss. Sulfochlorid aus und versetzte den wäßr. Auszug mit salzsaurer H_2PtCl_6 -Lösung. Es schieden sich 0.2 g *Benzolsulfonylformocholin-hexachloroplatinat* ab.

IR-Banden in cm^{-1}

Zuordnung	$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OCH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3Cl^\ominus$ (KBr)	$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ (Film)	$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ (Film)	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_4Cl^\ominus$ (KBr)
Monosubst. Benzol ²⁵⁾ Methylester ⁹⁾	685 schw.	680 m	685 schw.	
	720 m.	720 st.	710 m.	
	755 st.	750 m.	750 st.	
	815 s. st.		785 st.	
	840 s. schw.			
	930 m.			
	940 m.			
	985 st.		990 st.	950 s. st.
	1000 s. schw.	1000 s. schw.		960 s. st.
		1025 s. schw.		
	1040 s. st.			
	1070 m.		1075 s. schw.	
		1085 m.		
	1095 schw.		1095 m.	
	1150 s. schw.			
	1170 schw.			
	1180 m.			
$\nu(SO_2)_{\text{symm.}}$ ²⁶⁾	1200 s. schw.	1190 st.	1190 s. st.	
	1250 schw.			
	1300 s. schw.	1295 s. schw.	1295 schw.	
	1325 s. schw.	1320 s. schw.	1320 schw.	
	1345 schw.	1340 schw.		
$\nu(SO_2)_{\text{asymm.}}$ ²⁶⁾	1395 s. st.	1385 st.	1365 st.	
	1415 schw.			1405 m.
	1430 s. schw.			1410 m.
	1445 s. schw.			1450 s. schw.
	1455 m.	1455 st.	1450 st.	
		1480 s. schw.	1480 schw.	1460 s. schw.
	1485 schw.			1490 s. st.
	1510 schw.			1505 schw.
	1590 s. schw.	1585 s. schw.	1590 s. schw.	
			2950 s. schw.	2925 schw.
				2975 schw.
				3030 m.
	3030 schw.			
	3060 schw.	3070 s. schw.	3075 s. schw.	

²⁵⁾ R. B. BARNES, R. C. GORE, R. W. STAFFORD und V. Z. WILLIAMS, *Analytic. Chem.* **20**, 402, dort S. 406 [1948]; A. R. H. COLL und H. W. THOMPSON, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 103, dort S. 106 [1950]; M.-L. JOSIEN und J.-M. LEBAS, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 53.

²⁶⁾ I. c. ⁸⁾a), S. 2906.

Umsetzung von Benzolsulfinsäure mit Trimethylamin und Benzolsulfochlorid: 2.8 g Benzolsulfinsäure löste man in 10 ccm Wasser, gab 4 g 33-proz. wäbr. Trimethylamin-Lösung zu und ließ unter Eiskühlung 3.5 g Benzolsulfochlorid zutropfen. Dabei schied sich ein farbloses Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrte. Das Rohprodukt wurde mit Äther und Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Es konnten 2 g *Diphenyldisulfon*, Schmp. 190--192°, isoliert werden.

WOLFGANG PFLEIDERER

Über die Umwandlung von Purinen in Pteridine, I

Über den Abbau von Harnsäure mit Wasser unter Druck¹⁾

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

(Eingegangen am 19. März 1958)

Bei 6 stg. Erhitzen von Harnsäure mit Wasser im Bombenrohr auf 220° entsteht ein Gemisch von mindestens 12 fluoreszierenden Verbindungen, hauptsächlich Pteridinderivaten, von denen 6 durch Isolierung bzw. Abtrennung in ihrer Struktur eindeutig charakterisiert werden konnten. Durch den indirekten Nachweis von 4.5-Diamino-uracil wurde auch die Schlüsselsubstanz bei der Umwandlung der Harnsäure in die Pteridinderivate gefunden.

Im Jahre 1942 berichtete F. G. HOPKINS²⁾ im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen in der Pteridinreihe über gelbgrün fluoreszierende Lösungen, die er bei der Umsetzung von Harnsäure mit Wasser im Bombenrohr bei 195–200° erhalten hatte. Durch fraktioniertes Einengen ließen sich daraus gelbe Produkte in unreiner Form isolieren, die sich in Substanz und Lösung nahezu analog verhielten wie die Schmetterlingspigmente Xanthopterin und 7-Methyl-xanthopterin. Eine Umwandlung der Harnsäure in diese Pteridinderivate wurde noch durch die Tatsache gefestigt, daß die gelbgrün fluoreszierenden Lösungen unter den Bedingungen der Pterorhodinbildung (Erhitzen der sauren Lösung auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Luft) ein dem Pterorhodin³⁾ entsprechendes, violett gefärbtes Reaktionsprodukt lieferten. Trotz dieser charakteristischen Reaktion und der spektralen Ähnlichkeit der isolierten mit den natürlichen Produkten kamen Hopkins doch Zweifel an der völligen Identität dieser Verbindungen, denn er schreibt: „It is scarcely possible that

¹⁾ Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde auf dem Ciba Foundation Symposium „Chemistry and Biology of Purines“ am 8.–10. 5. 1956 in London vorgetragen. W. PFLEIDERER in „G. E. W. WOLSTENHOLME und C. M. O'CONNOR, Chemistry and Biology of Purines“, S. 77, Verlag J. & A. Churchill, London 1957.

²⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 130, 359 [1941–1942].

³⁾ P. B. RUSSELL, R. PURRMANN, R. SCHMITT und G. H. HITCHINGS, J. Amer. chem. Soc. 71, 3412 [1949].