

Heptaacetyl- α -gentiobiosylbromid. Wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol, zuletzt unter Zusatz von wenig Chloroform. Ausb. 5.6 g (58% d. Th.), Schmp. 118–120°, $[\alpha]_D^{20}$: -19° (CHCl_3). Lit.¹³⁾: Schmp. 122–123°, $[\alpha]_D$: -21° .

HELLMUT BREDERECK, OTTO CHRISTMANN und WOLFGANG KOSER

Synthesen in der Purinreihe, X¹⁾

Struktur und Synthese des Herbigpolsin

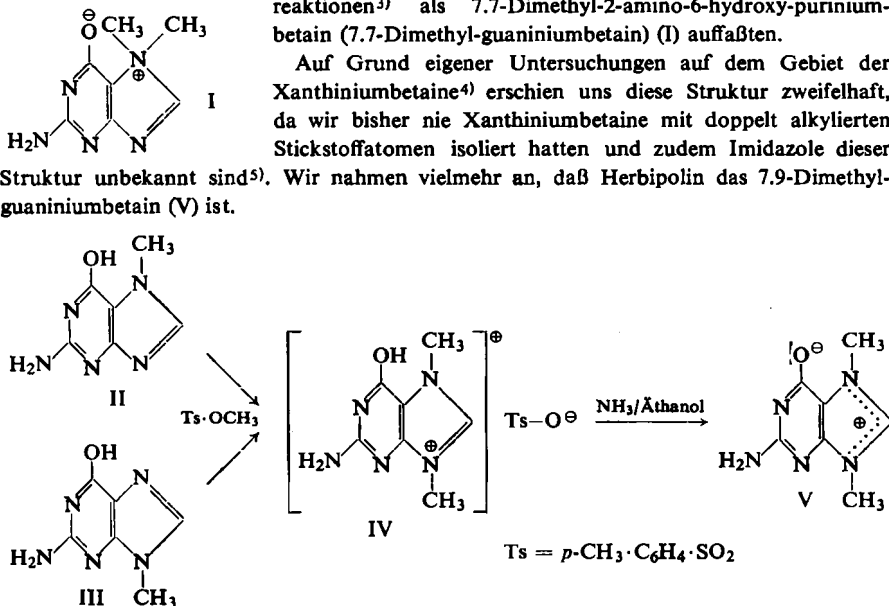
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. Februar 1960)

Durch Umsetzung des 7-Methyl- und 9-Methyl-guanins mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurde Herbigpolsin erhalten. Daraus ergibt sich seine Struktur als 7.9-Dimethyl-guaniniumbetain.

D. ACKERMANN und P. H. LIST²⁾ isolierten aus dem Riesenkieselschwamm (*Geodia gigas*) eine Purinbase, die sie als Herbigpolsin bezeichneten und auf Grund verschiedener Abbaureaktionen³⁾ als 7.7-Dimethyl-2-amino-6-hydroxy-puriniumbetain (7.7-Dimethyl-guaniniumbetain) (I) auffaßten.

Auf Grund eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der Xanthiniumbetaine⁴⁾ erschien uns diese Struktur zweifelhaft, da wir bisher nie Xanthiniumbetaine mit doppelt alkylierten Stickstoffatomen isoliert hatten und zudem Imidazole dieser Struktur unbekannt sind⁵⁾. Wir nahmen vielmehr an, daß Herbigpolsin das 7.9-Dimethyl-guaniniumbetain (V) ist.



1) IX. Mittell.: H. BREDERECK, G. KUPSCH und H. WIELAND, Chem. Ber. 92, 583 [1959].

2) D. ACKERMANN und P. H. LIST, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 308, 270 [1957].

3) D. ACKERMANN und P. H. LIST, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 309, 286 [1958].

4) H. BREDERECK, G. KUPSCH und H. WIELAND, Chem. Ber. 92, 566 [1959].

5) J. B. WRIGHT, Chem. Reviews 48, 397 [1951].

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Xanthiniumbetaine⁴⁾ gelang uns mittels *p*-Toluolsulfonsäure-methylester die Synthese des Herbipolins durch Umsetzung sowohl des 7-Methylguanins (II) als auch des 9-Methylguanins (III). Die freie Purinbase erhielten wir durch Einleiten von Ammoniak in die methanolische Lösung des quartären Salzes (IV). Die Ausbeuten waren praktisch quantitativ.

Die synthetisierten Verbindungen erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt sowie papierchromatographisch als identisch mit dem natürlichen Herbipolin⁶⁾.

Durch diese doppelte Synthese ergibt sich gleichzeitig die Struktur des Herbipolins als 7,9-Dimethyl-guaniniumbetain (V).

Gleichzeitig mit uns gelangte Herr Dozent Dr. W. PFLEIDERER am hiesigen Institut durch partielle Alkylierung des 9-Methylguanins zum Herbipolin. Er wird die Ergebnisse seiner Untersuchungen zu einem späteren Zeitpunkt in anderem Zusammenhang veröffentlichen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Die papierchromatographischen Untersuchungen wurden nach der absteigenden Methode durchgeführt. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Butanol/5 *n* Essigsäure (2:1). Die Chromatogramme wurden unter einer UV-Lampe (254 m μ) entwickelt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

7,9-Dimethyl-guaninium-p-toluolsulfonat (IV): a) 1 g 7-Methyl-guanin (II) und 10 g *p*-Toluolsulfonsäure-methylester werden unter Rühren auf 130° erhitzt. Die Umsetzung verläuft heterogen und wird nach ca. 1 Stde. abgebrochen. Bei Raumtemperatur wird mit Äther digeriert, das quartäre Salz abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 282–283°, Ausb. 2.1 g (98.5% d. Th.).

b) 1 g 9-Methyl-guanin (III) wird mit 10 g *p*-Toluolsulfonsäure-methylester unter Rühren 1 Stde. bei 130° umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. Farblose Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit a): 282–283°; Ausb. 2.05 g (96.2% d. Th.).

[C₇H₁₀N₅O]·C₇H₇O₃S (351.3) Ber. C 47.86 H 4.88 N 19.94 Gef. C 47.54 H 4.82 N 19.41

Pikrat: Hellgelbe Kristalle (aus Äthanol/Wasser 2:1), Schmp. und Misch-Schmp. 290 bis 292°.

C₇H₉N₅O·C₆H₃N₃O₇ (408.3) Ber. C 38.24 H 2.96 N 27.45 Gef. C 38.09 H 3.07 N 27.38

7,9-Dimethyl-guanintumbetain (V) (Herbipolin): Leitet man in die Lösung von 1 g IV in Methanol Ammoniak ein, so fällt ein farbloser, gelatinöser Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (5:1) farblose Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 312°. Ausb. 0.5 g (98% d. Th.). *R_F* 0.22 (hellblaue Fluoreszenz), identisch mit dem *R_F*-Wert der authent. Substanz.

C₇H₉N₅O (179.2) Ber. C 46.92 H 5.06 Gef. C 46.76 H 4.97

⁶⁾ Die Substanzprobe wurde uns dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. ACKERMANN zur Verfügung gestellt.