

Salzsäure (7 ccm konz. Salzsäure in 300 ccm Wasser) gegeben. Das Pteridin wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. 1.2 g farblose Nadelchen vom Schmp. >350°.

$C_8H_9N_5O_2$ (207.2) Ber. C 46.37 H 4.38 N 33.80 Gef. C 46.16 H 4.51 N 33.74

3.7-Dimethyl-2-amino-4.6-dioxo-tetrahydropteridin: Das rote, salzsaure Reaktionsfiltrat vorstehend beschriebener Kondensation scheidet, mit verd. Ammoniak auf p_H 6--7 gebracht, einen rotgelben, schleimigen Niederschlag ab, der nach Absaugen in einem Gemisch von 10 ccm 2*n* NaOH und 40 ccm Wasser heiß gelöst wird. Man behandelt mit Aktivkohle, filtriert und läßt langsam abkühlen. Das Natriumsalz des 3.7-Dimethyl-2-amino-4.6-dioxo-tetrahydropteridins scheidet sich hierbei in feinen gelben Nadelchen ab. Nach Absaugen löst man erneut in 75 ccm heißem Wasser, dem man wenige Tropfen 2*n* NaOH zugesetzt hat, und läßt in 150 ccm siedende 0.5*n* Essigsäure eintropfen. Nach Abkühlen wird der Niederschlag gesammelt und aus 1900 ccm Wasser umkristallisiert. 2.9 g gelbe Kristalle vom Schmp. >350°.

$C_8H_9N_5O_2 \cdot 1/2 H_2O$ (216.2) Ber. C 44.51 H 4.65 N 32.45 Gef. C 44.60 H 4.68 N 32.93

6.8-Dimethyl-2-amino-4.7-dioxo-tetrahydropteridin (XIIb): 2.9 g des *Hydrochlorids* von *Vb* in 100 ccm Wasser werden mit 2 g *Brenztraubensäure-methylester* 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen sammelt man den Niederschlag, löst ihn in 100 ccm verd. Natronlauge und läßt in der Siedehitze in 300 ccm verd. Essigsäure eintropfen. Dieser Prozeß wird nochmals wiederholt. 2.5 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. >350°.

$C_8H_9N_5O_2$ (207.2) Ber. C 46.37 H 4.38 N 33.80 Gef. C 46.31 H 4.59 N 33.69

3.6.8-Trimethyl-2-amino-4.7-dioxo-tetrahydropteridin (XIIc): 2 g des *Hydrochlorids* von *Vc* werden mit 1.5 g *Brenztraubensäure-methylester* in 100 ccm Wasser 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus 3500 ccm Wasser um. 1.7 g farblose Nadelchen vom Schmp. >350°.

$C_9H_{11}N_5O_2 \cdot H_2O$ (239.2) Ber. C 45.18 H 5.48 N 29.28 Gef. C 44.62 H 5.69 N 29.30

WOLFGANG PFLEIDERER und ROLF LOHRMANN*)

Pteridine, XII¹⁾

Synthese von 2-Amino-4-alkoxy-pteridinen

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

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

Die Darstellung verschiedener, in organischen Lösungsmitteln gut löslicher 2-Amino-4-alkoxy-pteridine wird beschrieben. Durch saure oder alkalische Hydrolyse lassen sie sich leicht in 2-Amino-4-oxo-dihydropteridine überführen.

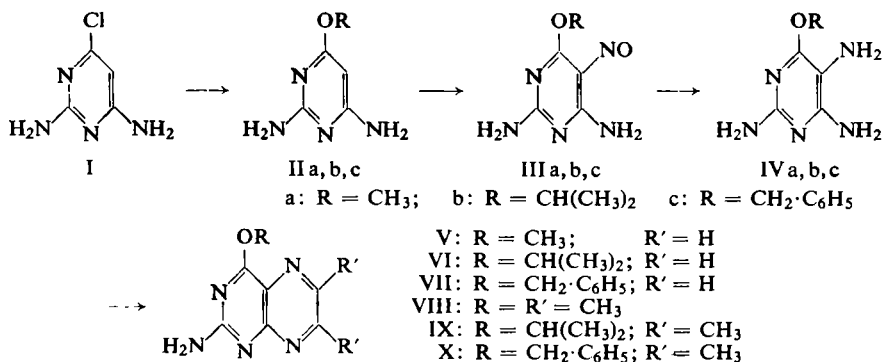
Mit der Einführung von Hydroxy-, Amino- und Mercaptogruppen in stickstoffhaltige heteroaromatische Verbindungen nimmt die Löslichkeit in Wasser und ganz besonders in organischen Lösungsmitteln durch die Möglichkeit zur intermolekularen

*) Diplomarb. R. LOHRMANN, Techn. Hochschule Stuttgart 1958.

¹⁾ XI. Mitteil.: W. PFLEIDERER und M. RUKWIED, Chem. Ber. **94**, 1 [1961], vorstehend.

Wasserstoffbrückenbildung sehr stark ab²⁾. Da sich die meisten bis jetzt bekannten natürlichen Pteridinderivate vom 2-Amino-4-oxo-dihydropteridin ableiten, ist es nicht überraschend, daß viele von ihnen schwer oder gar praktisch unlöslich sind. Vor allem die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln hat uns veranlaßt, einmal solche Pteridinderivate darzustellen, die einerseits durch ihre Löslichkeit in organischen Mitteln die Voraussetzung für synthetische Arbeiten auf breiter Basis mitbringen, die andererseits aber auch unter milden Bedingungen wieder in 2-Amino-4-oxo-dihydropteridine übergeführt werden können. Zur Erreichung dieses Ziels erschien uns die Synthese von verschiedenen 2-Amino-4-alkoxy-pteridinen, von denen bis jetzt nur wenige Vertreter beschrieben sind³⁾, am erfolgversprechendsten.

Als Ausgangsverbindung für die Darstellung der ersten Modellsubstanzen diente das 6-Chlor-2,4-diamino-pyrimidin (I)⁴⁾, das in bekannter Weise aus 2,4-Diamino-6-oxo-dihydropyrimidin mittels Phosphoroxychlorids leicht in größeren Mengen erhalten werden kann. Den Austausch des Cl-Atoms gegen den Methoxy-, Isopropoxy- und Benzyloxyrest erwirkten wir in Analogie zu den Angaben von ROTH, SMITH und HULTQUIST³⁾ durch die entsprechenden Natriumalkoholate.



Da bisher nur IIa analysenrein vorliegt³⁾, wurde versucht, aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von I mit Natriumbenzylat IIc ebenfalls zu erhalten, was durch mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren gelang. Am einfachsten war die Darstellung von IIb; die Umsetzung von I mit Natriumisopropylat bei 150° in 70-proz. Ausbeute ergab ein reines Produkt, was um so überraschender war, als sämtliche Versuche zur Darstellung des 2,4-Diamino-6-tert.-butyloxy-pyrimidins unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen fehlschlügen.

Unter der Einwirkung von Natriumnitrit in verd. Essigsäure ließen sich die 2,4-Diamino-6-alkoxy-pyrimidine sehr leicht und in ausgezeichneten Ausbeuten in die entsprechenden 5-Nitrosoderivate überführen, die ihrerseits wieder mit Natriumdithionit bzw. mit Wasserstoff und Raney-Nickel zu den freien 2,4,5-Triamino-6-alkoxy-pyrimidinen reduziert wurden. Die Gewinnung der freien 4,5-Diamino-pyri-

²⁾ A. ALBERT, D. J. BROWN und G. CHEESEMAN, J. chem. Soc. [London] 1952, 4219.

³⁾ B. ROTH, J. H. SMITH und M. E. HULTQUIST, J. Amer. chem. Soc. 73, 2869 [1951].

⁴⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3363 [1901]; E. BÜTTNER, ebenda 36, 2232 [1902]; B. ROTH, J. M. SMITH und M. E. HULTQUIST, J. Amer. chem. Soc. 72, 1915 [1950].

Tab. 1. R_F -Werte und Fluoreszenzfarben von Pteridinen

Pteridin	n-Butanol/5 n Essigsäure (2:1)		n-Propanol/1-proz. NH_3 (2:1)		4-proz. Natriumcitrat		3-proz. NH_4Cl	
	R_F	254 m μ	R_F	254 m μ	R_F	254 m μ	R_F	254 m μ
2-Amino-4-methoxy- (V)	0.53	GR	BG	BG	BG	BG	BG	BG
2-Amino-4-isopropoxy- (VI)	0.80	BG	BG	BG	BG	HB	BG	BG
2-Amino-4-benzyloxy- (VII)	0.84	BG	BG	BG	BG	BG	BG	BG
2-Amino-4-methoxy-6,7-dimethyl- (VIII)	0.62	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
2-Amino-4-isopropoxy-6,7-dimethyl- (IX)	0.84	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
2-Amino-4-benzyloxy-6,7-dimethyl- (X)	0.82	HB	HB	HB	HB	B	HB	B
Vergleichssubstanz:	0.70	B	B	B	B	B	B	B

1.3.6-Trimethyl-7-hydroxy-2.4-dioxo-tetrahydropteridin

Absteigende Methode auf Papier Schleicher & Schüll 2043 bG1. Beim Bestrahlen mit UV-Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ m μ und 365 m μ wurden folgende Fluoreszenzfarben beobachtet: GR = grau; BG = blaugrau; HB = hellblau; und B = blau.

Tab. 2. Physikalische Daten von Pteridinen

Pteridin	pK -Werte in Wasser (20°C) Streuung	UV-Absorptionsspektren		pH -Wert	Molekülgart				
		λ_{max} (m μ)	log ϵ_{max}						
2-Amino-4-methoxy- (V) ⁵⁾	3.50 \pm 0.03	235	330	3.98	3.93	1.4	Monokation +		
2-Amino-4-isopropoxy- (VI)	3.67 \pm 0.02	230	[260]	358	4.26	[3.87]	3.81	5.8	Neutralmol. 0
		234	330	4.13	4.06	1.4	+	+	
2-Amino-4-benzyloxy- (VII)	3.59 a) \pm 0.15 3.45 b) \pm 0.01 3.99 \pm 0.02	233	[260]	359	4.29	[3.91]	3.88	5.8	0
		214	332	4.37	4.01	1.2	+	+	
2-Amino-4-methoxy-6,7-dimethyl- (VIII)	4.34 \pm 0.04	231	[260]	360	4.31	[3.95]	3.88	6.0	0
		236	334	4.14	4.14	1.8	+	+	
2-Amino-4-isopropoxy-6,7-dimethyl- (IX)	3.90 a) \pm 0.2 3.92 c) \pm 0.05	230	262	356	4.41	3.98	3.95	6.2	0
		221	334	4.38	4.11	2.1	+	+	
2-Amino-4-benzyloxy-6,7-dimethyl- (X)	3.90 a) \pm 0.2 3.92 c) \pm 0.05	232	[261]	356	4.39	[3.95]	3.96	6.5	0
		220	336	4.27	3.97	1.15	+	+	
		231	[260]	357	4.36	[3.93]	3.93	7.1	0

5) W. PFLIEDERER, E. LIEDEK, R. LOHRMANN und M. RUKWIED, Chem. Ber. 93, 2015 [1960].

a) 0.5% Methanolzusatz; b) 10% Methanolzusatz; c) 10% Äthanolzusatz [] Schalter

midinbasen an Stelle der sonst üblichen Salze haben wir im Hinblick auf die Tatsache, daß erstere im allgemeinen besser als letztere mit α,β -Dicarbonylverbindungen zu Pteridinen kondensieren, angestrebt.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei den Kondensationen von IV, a—c, mit Polyglyoxal bzw. Diacetyl wurden die Methanol-Lösungen der 2.4.5-Triamino-6-alkoxy-pyrimidine den vorgelegten verd. alkoholischen Lösungen der 1.2-Dicarbonylverbindungen zugesetzt und die Reaktion dann durch Kochen vervollständigt.

Die so erhaltenen 2-Amino-4-alkoxy-pteridine V—VII lösen sich gut, z. Tl. ausgezeichnet in Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Chloroform, Benzol und Xylol. VII löst sich sogar etwas in heißem Petroläther und kann hieraus durch Umkristallisation leicht rein erhalten werden. Bei den 2-Amino-4-alkoxy-6.7-dimethyl-pteridinen waren die Löslichkeiten in Wasser, wie erwartet, etwas geringer.

Die Einheitlichkeit der synthetisierten Verbindungen wurde papierchromatographisch sichergestellt (Tab. 1).

Die durch potentiometrische Titration bzw. auf spektrophotometrischem Wege bestimmten p_K -Werte sowie die Maxima der UV-Absorptionsspektren der reinen Kationen und der neutralen Moleküle zeigt Tab. 2.

Die Hydrolysierbarkeit der 4-Alkoxygruppen haben wir so bestimmt, daß wir jeweils 50 mg der Pteridine V—X der Einwirkung von Säuren und Laugen verschiedener Konzentration (50 ccm) bei 100° aussetzten und den Endpunkt der Spaltung durch papierchromatographische Verfolgung der Reaktion bestimmten.

Tab. 3. Reaktionsdauer in Min. für die vollständige Hydrolyse von 2-Amino-4-alkoxy-pteridinen bei 100°

	V	VI	VII	VIII	IX	X
2 n HCl			15	15		15
1 n HCl	15	15	15	15	15	15
n/10 HCl	30	120	15	60	120	120
1 n Essigsäure	15					
2 n NaOH	15	15	15	15	15	15
1 n NaOH	15	15	30	15	15	
n/10 NaOH	15	15	30	30	30	
1 n NH ₄ OH	15					

Wie Tab. 3 zeigt, werden sämtliche eingesetzten Pteridine durch 1n und stärkere Salzsäure sehr rasch gespalten und sind schon nach 15 Min. vollständig hydrolysiert. Mit n/10 HCl verläuft diese Reaktion schon beträchtlich langsamer. Die Hydrolysenversuche mit den entsprechend konz. Laugen zeigen dagegen keine größeren Unterschiede, wie man dies auch auf Grund des begünstigten nucleophilen Angriffs des Hydroxylions am C-4-Atom erwartet.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*2,4-Diamino-6-oxo-dihydropyrimidin*⁶⁾: In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 171 g Natrium in 1700 ccm absol. Methanol gelöst. Man erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden und setzt unter intensivem Rühren 325 g getrocknetes *Guanidincarboxylat* zu. Nach 20 Min. wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, der Rückstand mit wenig absol. Methanol gewaschen und das Filtrat wieder zum Sieden erhitzt. Man läßt unter intensivem Rühren 361 g *Cyanessigsäure-methylester* innerhalb einer Stde. zutropfen und kocht anschließend noch weitere 5 Stdn. unter Rückfluß. Danach wird das Methanol vollständig abdestilliert und der feste Rückstand durch Kochen mit 800 ccm Wasser gelöst. Nach teilweisem Abkühlen bringt man die Lösung mit ca. 240 ccm Eisessig auf p_H 5–6. Die freie Base scheidet sich dann in blaßgelben, glänzenden Kristallen ab. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt, mit kaltem Wasser und etwas Äthanol nachgewaschen und bei 110° getrocknet. Ausb. 415 g vom Schmp. 269–279°; Lit.⁶⁾: Schmp. 260–270°. Das Produkt ist für die Weiterverarbeitung genügend rein.

*6-Chlor-2,4-diamino-pyrimidin (I)*⁴⁾: Zu 500 ccm frisch destilliertem $POCl_3$ gibt man bei 80–90° 100 g *2,4-Diamino-6-oxo-dihydropyrimidin* und erhitzt die Mischung so lange unter Rückfluß, bis nach etwa 2 Stdn. alles in Lösung gegangen ist. Das überschüssige $POCl_3$ wird i. Vak. abgezogen und der zurückbleibende Sirup langsam auf Eis getropft. Die stark saure Lösung neutralisiert man unter Kühlung vorsichtig mit konz. Natronlauge und gegen Ende mit festem Natriumcarbonat. Das Gesamtvolumen der Lösung beträgt zum Schluß ca. 1800 ccm. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab, den man absaugt und im Vakuumexsikkator trocknet. Das meist viel anorganische Salze enthaltende Produkt wird dreimal mit je 1 l Aceton unter Zugabe von Aktivkohle ausgekocht, die Extrakte abgekühlt und der sich abscheidende farblose Niederschlag gesammelt. Durch Einengen der Filtrate wird noch eine weitere Fraktion erhalten. 69 g farblose Kristalle vom Schmp. 200–201° (Lit.⁴⁾: 197–200°).

*2,4-Diamino-6-methoxy-pyrimidin (IIa)*³⁾: Man erhitzt 60 g *I* im Autoklaven mit einer Lösung von 10.5 g Natrium in 500 ccm absol. Methanol 6 Stdn. auf 120°, filtriert das entstandene NaCl ab und engt die alkohol. Lösung bis fast zur Trockne ein. Die feste Masse wird dann aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. 53.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 162–163° (Lit.³⁾: 161–162°).

2,4-Diamino-6-isopropoxy-pyrimidin (IIb): Eine Lösung von 3.5 g Natrium in 150 ccm Propanol-(2) erhitzt man im Autoklaven mit 20 g *I* auf 145–155°. Danach zieht man den überschüssigen Alkohol ab und löst den Rückstand in warmer 20-proz. Essigsäure. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank wird der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und aus Wasser oder hochsiedendem Petroläther umkristallisiert: 16.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 105–107°.

$C_7H_{12}N_4O$ (168.2) Ber. C 49.98 H 7.19 N 33.31 Gef. C 49.58 H 7.12 N 33.70

*2,4-Diamino-6-benzyloxy-pyrimidin (IIc)*³⁾: Eine Lösung von 3.8 g Natrium in 100 ccm Benzylalkohol wird mit 21.6 g *I* 3 Stdn. im Ölbad auf 160° erhitzt. Den überschüssigen Alkohol destilliert man i. Vak. vollständig ab.

a) Der ölige Rückstand wird mit warmem Wasser gründlich gewaschen, wobei ein gummiartiges Produkt entsteht. Man löst in warmer 30-proz. Essigsäure, entfärbt mit Aktivkohle und bringt die warme Lösung mit verd. Ammoniak auf p_H 6. Beim langsamen Abkühlen

⁶⁾ W. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1375 [1900]; J. A. VAN ALLAN, Org. Syntheses 32, 45 [1952].

scheidet sich zuerst eine ölige Masse aus, der dann eine kristalline Substanz folgt. Die Kristalle werden vom erstarrten Öl durch Aufwirbeln, Dekantieren und Filtrieren abgetrennt. Der ölige Rückstand wird durch mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen mit dem Filtrat kristallin. Die vereinigten Fraktionen werden nach Trocknen im Vakuumexsikkator in wenig Chloroform gelöst und nach Behandeln mit Aktivkohle und Aluminiumoxyd (basisches, kationotropes Al_2O_3) durch starkes Kühlen auf mindestens -20° wieder abgeschieden. Mehrmalige Wiederholung des Prozesses ergibt ein chromatographisch reines Produkt.

b) In einem anderen Reinigungsprozeß wird der alkoholfreie Reaktionsrückstand in Benzol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und das Filtrat stark eingeeengt. Das beim Abkühlen ausgeschiedene Produkt kristallisiert man noch mehrmals aus Benzol um; 17 g farblose Kristalle vom Schmp. $108-109^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (216.2) Ber. C 61.09 H 5.59 N 25.91 Gef. C 61.12 H 5.60 N 25.29

*5-Nitroso-2.4-diamino-6-methoxy-pyrimidin (IIIa)*³⁾: Die Lösung von 15 g *IIa* in 300 ccm Wasser wird mit 3 ccm Eisessig auf $70-80^\circ$ erwärmt. Unter Rühren läßt man sehr langsam eine Lösung von 7 g *Natriumnitrit* in 25 ccm Wasser so lange zutropfen, bis ein bleibender Fleck auf Kaliumjodidstärkepapier entsteht. Der gebildete dunkelrote Niederschlag ist nach dem Abkühlen, Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser im allgemeinen chromatographierein. Ausb. 14 g rote Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. $217-224^\circ$ (Zers.).

5-Nitroso-2.4-diamino-6-isopropoxy-pyrimidin (IIIb): 16.5 g *IIb*, gelöst in 200 ccm 10-proz. Essigsäure, werden nach Erwärmen auf $50-60^\circ$ durch tropfenweise Zugabe von 9 g *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser unter Rühren nitrosiert. Man stellt mehrere Stdn. in den Eisschrank und saugt dann den dunkelvioletten Niederschlag ab. Ausb. 18.3 g rotviolette Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. $244-246^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$ (197.2) Ber. C 42.63 H 5.62 N 35.52 Gef. C 42.78 H 5.58 N 36.00

*5-Nitroso-2.4-diamino-6-benzyloxy-pyrimidin (IIIc)*³⁾: Einer Lösung von 16 g *IIc* in 250 ccm warmer 30-proz. Essigsäure läßt man bei $70-80^\circ$ unter Rühren langsam eine Lösung von 7 g *Natriumnitrit* in 25 ccm Wasser solange zutropfen, bis Kaliumjodidstärkepapier eine positive Reaktion zeigt. Der violettrote Niederschlag wird nach Abkühlen abgesaugt. Ausb. 16.2 g violettrote Kristalle (aus Äthanol oder Aceton) vom Schmp. $205-212^\circ$ (Zers.).

2.4.5-Triamino-6-isopropoxy-pyrimidin (IVb): 18.3 g *IIIb* werden in 250 ccm Methanol bei $30-35^\circ$ mit Wasserstoff und Raney-Nickel in der Schüttelbirne hydriert. Anschließend wird die sauerstoffempfindliche Lösung möglichst ohne Luftzutritt filtriert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Man erhält 17 g Rohprodukt, das ohne Umkristallisation verarbeitet werden kann. Ein analysenreines Produkt erhält man durch Umkristallisation aus Xylol unter Zusatz von Aluminiumoxyd. Schmp. $149-150^\circ$.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ (183.2) Ber. C 45.89 H 7.15 N 38.23 Gef. C 45.81 H 6.92 N 38.50

2.4.5-Triamino-6-benzyloxy-pyrimidin (IVc): Eine Aufschlammung von 17 g *IIIc* in 300 ccm Wasser von 50° versetzt man portionsweise solange mit Natriumdithionit, bis die rote Nitroverbindung vollkommen reduziert ist. Durch Zugabe von wäßr. Ammoniak scheidet sich die freie Base ab. Man kühlt, saugt ab und kristallisiert das Rohprodukt aus Wasser um, dem man Aktivkohle und eine Spur Natriumdithionit zugesetzt hat. Ausb. 11.5 g gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp. $145-147^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ (231.2) Ber. C 57.13 H 5.67 N 30.29 Gef. C 57.50 H 5.69 N 29.88

2-Amino-4-isopropoxy-pteridin (VI): 5 g *IVb*, gelöst in 150 ccm Methanol, werden zu einer Lösung von 1.75 g *Polyglyoxal* in 200 ccm Methanol gegeben und dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man zieht den Alkohol ab und extrahiert den Rückstand zweimal mit

je 1 l hochsiedendem Petroläther. Man entfärbt die heiße Lösung mit Aktivkohle und Aluminiumoxyd und saugt den Niederschlag nach mehrstündigem Kühlen im Eisschrank ab, löst ihn in 50 ccm Chloroform und behandelt nochmals mit Aluminiumoxyd. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt und mit 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Beim Abkühlen auf -20° scheiden sich cremefarbene Nadeln aus. Ausb. 2 g vom Schmp. $167-169^{\circ}$.

$C_9H_{11}N_5O$ (205.2) Ber. C 52.67 H 5.40 N 34.13 Gef. C 52.54 H 5.40 N 34.13

2-Amino-4-benzyloxy-pteridin (VII): 4 g *IVc* in 100 ccm Methanol werden zu einer warmen Lösung von 1.12 g *Polyglyoxal* in 100 ccm Methanol gegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man zieht das Methanol ab und extrahiert den braunen Rückstand mit nicht zu heißem Xylol. Nach Zugabe von Aktivkohle wird filtriert und der beim Abkühlen sich abscheidende Niederschlag gesammelt. 1.5 g gelbliche Nadeln (aus viel Wasser), Schmp. $220-223^{\circ}$.

$C_{13}H_{11}N_5O$ (253.2) Ber. C 61.65 H 4.38 N 27.66 Gef. C 61.61 H 4.38 N 28.19

*2-Amino-4-methoxy-6.7-dimethyl-pteridin (VIII)*³⁾: 1 g *IVa*⁵⁾ wird mit 0.6 g *Diacetyl* in 100 ccm Methanol durch 2stdg. Kochen kondensiert. Man läßt mehrere Stunden im Eisschrank stehen und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Durch Einengen der Reaktionslösung auf $\frac{1}{3}$ wird eine weitere Fraktion erhalten. Das Rohprodukt wird aus wenig Chloroform unter Zusatz von Aluminiumoxyd umkristallisiert. 1.1 g farblose Kristalle vom Schmp. $254-256^{\circ}$ (Zers.); Lit.³⁾: $255-257^{\circ}$ (Zers.).

2-Amino-4-isopropyloxy-6.7-dimethyl-pteridin (IX): 4 g *IVb* werden in 100 ccm Methanol mit 2.2 g *Diacetyl* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man zieht den Alkohol ab und kristallisiert den Rückstand erst aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle, dann aus Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumoxyd um. 3.7 g farblose Kristalle vom Schmp. $231-232^{\circ}$.

$C_{11}H_{15}N_5O$ (233.3) Ber. C 56.63 H 6.48 N 30.03 Gef. C 56.32 H 6.51 N 30.01

*2-Amino-4-benzyloxy-6.7-dimethyl-pteridin (X)*³⁾: 5.5 g *IVc* und 2.3 g *Diacetyl* werden in 100 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen fällt die erwartete Verbindung aus. Man kristallisiert aus einem Gemisch Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff unter Zugabe von Aluminiumoxyd um. 6.4 g gelbliche Kristalle vom Schmp. $235-236^{\circ}$ (Zers.); Lit.³⁾: $237-238^{\circ}$ (Zers.).