

WOLFGANG PFLEIDERER und KARL DECKERT *)

Pteridine, XX¹⁾

Über 2-Dimethylamino-4.7-dioxo-tetrahydropteridine

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

(Eingegangen am 24. November 1961)

Verschiedene 2-Dimethylamino-4.7-dioxo-tetrahydropteridine werden synthetisiert. Durch Vergleich der pK -Werte und UV-Absorptionsspektren mit den entsprechend substituierten 2-Amino-4.7-dioxo-tetrahydropteridinen läßt sich zeigen, daß in letzteren Verbindungen die Aminogruppe als solche und nicht etwa in der tautomeren Iminodihydro-Form vorliegt.

In früheren Untersuchungen über die Struktur natürlicher 2-Amino-4.7-dihydroxypteridine¹⁻³⁾ haben wir gezeigt, daß diese in Analogie zu den meisten heteroaromatischen Hydroxyverbindungen⁴⁾ in der energetisch begünstigten Dilactamform vorliegen. Da wir über die Natur der 2-Aminogruppe, die als solche oder in der tautomeren Iminodihydro-Form fixiert sein kann, keine näheren Aussagen gemacht hatten, soll in der vorliegenden Arbeit zur Klärung dieser Tautomerieverhältnisse über die Synthese und die Strukturuntersuchungen verschiedener 2-Dimethylamino-4.7-dioxo-tetrahydropteridine und ihrer *N*-8-Methylderivate berichtet werden.

Die Verbindungen wurden in bekannter Weise wieder nach der Isay-Reaktion⁵⁾ dargestellt, d. h. durch Kondensation von 4.5-Diamino- (VI)⁶⁾ bzw. 5-Amino-4-methylamino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (V) mit α -Ketosäureestern und Oxalsäure. Da VI schon beschrieben ist, haben wir uns zunächst mit der Synthese von V beschäftigt. Den Ausgangspunkt hierzu bildete das durch Kondensation von *N,N*-Dimethyl-guanidin und Malonester leicht zugängliche 2-Dimethylamino-4.6-dihydroxy-pyrimidin (I)⁷⁾. Für seine Überführung in das 4-Chlor-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (II) wählten wir nicht den von W. R. BOON⁸⁾ eingeschlagenen dreistufigen Syntheseweg, sondern strebten die direkte partielle Chlorierung mittels Phosphoroxychlorids an, die sich bei Anwendung eines großen Überschusses an POCl_3 und kurzer Reaktionszeit auch in 75-proz. Ausbeute verwirklichen ließ. Mehrstündiges Erhitzen mit Methylamin im Bombenrohr bei 140° lieferte das 4-Methylamino-2-

*) Diplomarbeit K. DECKERT, Techn. Hochschule Stuttgart 1960.

1) XIX. Mitteil.: W. PFLEIDERER und M. RUKWIED, Chem. Ber. **95**, 1591 [1962], vorstehend.

2) W. PFLEIDERER und M. RUKWIED, Chem. Ber. **94**, 1 [1961].

3) W. PFLEIDERER und M. RUKWIED, Chem. Ber. **94**, 118 [1961].

4) A. ALBERT, R. GOLDACRE und J. N. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1948**, 2240; A. ALBERT und J. N. PHILLIPS, ebenda **1956**, 1294; S. F. MASON, ebenda **1957**, 4874, 5010, **1958**, 674; A. ALBERT, Heterocyclic Chemistry, The Athlone Press, London 1959, S. 31.

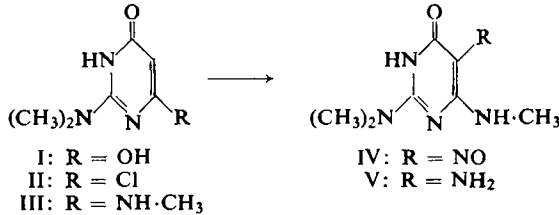
5) A. ALBERT, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **6**, Nr. 3, 225 [1952].

6) B. ROTH, I. M. SMITH und M. E. HULTQUIST, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2864 [1951].

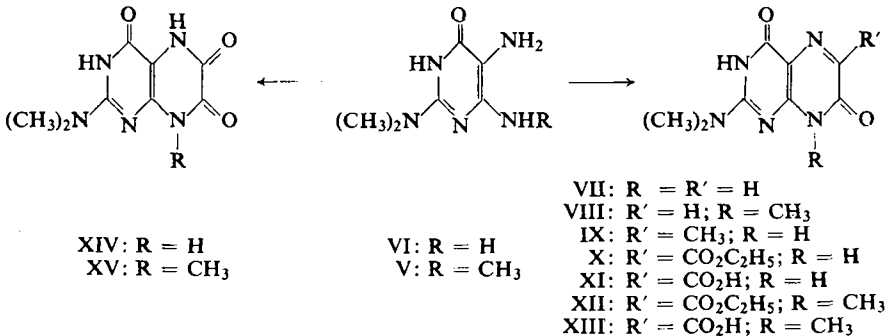
7) J. chem. Soc. [London] **1952**, 1532.

8) J. chem. Soc. [London] **1957**, 2146.

dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (III), das sich ohne Schwierigkeiten durch HNO_2 in 5-Stellung zu IV nitrosieren ließ. Auch die Reduktion der Nitrosogruppe durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel/Wasserstoff verlief glatt, jedoch isolierten wir V infolge seiner Luftempfindlichkeit nicht als freie Base sondern als Hydrochlorid.



Die Kondensationen von VI bzw. V mit Glyoxylsäureester-halbacetal, Brenztraubensäureester und Mesoxalsäure-diäthylester führten wir in schwach saurem Medium durch, um einen einheitlichen Reaktionsverlauf in Richtung auf die 7-Oxo-dihydropteridine⁹⁾ zu gewährleisten. Für die Darstellung von XIV erwies sich die Schmelzkondensation^{3,10)} mit Oxalsäure und für XV die Umsetzung von V mit Oxalsäure-diäthylester als vorteilhaft.



Nachdem die neuen Pterinderivate durch eingehende papierchromatographische Untersuchungen auf Reinheit geprüft worden waren (Tab. 1), haben wir ihre pK-Werte durch potentiometrische Titration $1/1000$ molarer Lösungen bzw. spektrophotometrisch bestimmt und die darauf basierenden UV-Absorptionsspektren der Neutralsmoleküle und reinen Anionen aufgenommen (Tab. 2).

Die gefundenen Werte stimmen mit denen der entsprechenden 2-Amino-4,7-dioxotetrahydropteridine¹⁻³⁾ erstaunlich gut überein. Diese Tatsache spricht nun eindeutig dafür, daß die zur Diskussion stehende 2-Aminogruppe des Isoxanthopterin²⁾, des Leukopterin³⁾ und der Isoxanthopterin-carbonsäure¹⁾ in der Aminof orm vorliegen muß, da sich eine tautomere Iminodihydro-Struktur durch ihren stark basischen Charakter¹¹⁾ zu erkennen geben müßte. Auch die UV-Absorptionsspektren beider

⁹⁾ W. PFLEIDERER, Chem. Ber. **90**, 2588, 2617 [1957].

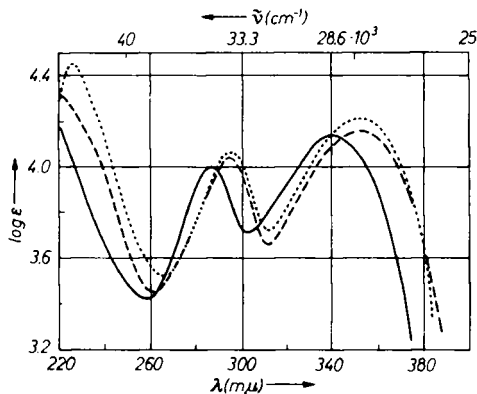
¹⁰⁾ W. PFLEIDERER, Chem. Ber. **90**, 2631 [1957].

¹¹⁾ D. J. BROWN, E. HOERGER und S. F. MASON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4035; S. F. MASON, ebenda **1960**, 219; D. J. BROWN und N. W. JACOBSEN, ebenda **1960**, 1978.

Tab. 1. R_F -Werte von 2-Dimethylamino-4,7-dioxo-tetrahydropteridinen. Absteigende Methode auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b Gl. Beim Bestrahlen mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ m}\mu$ bzw. $365 \text{ m}\mu$ tritt bei XIV und XV eine graue, bei allen übrigen Pteridinen eine blaue Fluoreszenz auf

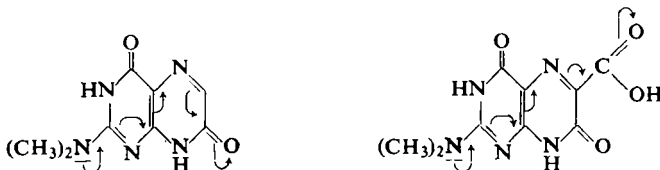
	n-Butanol/ 5 n Essigsäure (2 : 1) R_F	n-Propanol/ 1-proz. NH_3 (2 : 1) R_F	4-proz. Natrium- citrat R_F	3-proz. NH_4Cl R_F
VII	0.35	0.28	0.43	0.47
IX	0.46	0.43	0.43	0.46
VIII	0.50	0.49	0.43	0.49
XIV	0.22	0.17	0.38	0.40
XV	0.32	0.27	0.37	0.44
XI	0.15	0.08	0.68	0.58
X	0.46	0.34	0.45	0.50
XIII	0.15	0.08	0.67	0.64
XII	0.59	0.55	0.32	0.61
Vergleichssubstanz: 1.3.6-Trimethyl-7-hydroxy- 2.4-dioxo-tetrahydropteridin	0.70	0.50	0.50	0.60

Reihen sprechen auf Grund ihrer großen Ähnlichkeit für übereinstimmende Strukturen.

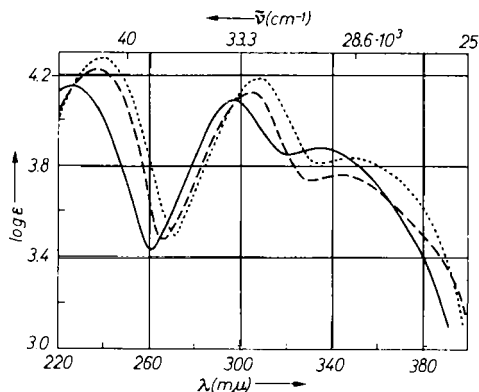


Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren der Neutramoleküle des Isoxanthopterin (pH 4.0) ———, von VII (pH 5.0) - - - und von VIII (pH 4.0)

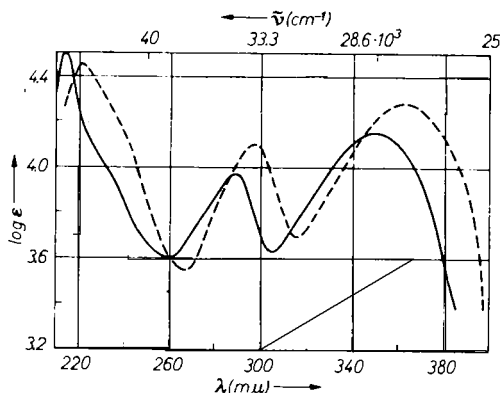
Die parallel bathochrom verschobenen Kurvenverläufe der 2-Dimethylamino-Derivate entsprechen ebenfalls den Erwartungen, da die Dimethylaminogruppe als Teil



des für die Absorption verantwortlichen Chromophors einen stärkeren Elektronendonator darstellt als die unsubstituierte Aminofunktion.



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren der Neutramoleküle des Leukopterin (pH 5.0) —, von XIV (pH 5.0) --- und von XV (pH 4.0) ·····



Abbild. 3. UV-Absorptionsspektren der Monoanionen der Isoxanthopterin-carbonsäure (pH 5.0) — und von XI (pH 6.0) ---

Bei den UV-Spektren der Anionen zeigen die langwelligen Absorptionsbanden aller Verbindungen, mit Ausnahme der 2-Dimethylamino-4,7-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäure-(6) (XI) dieselben hypsochromen bzw. bathochromen Verschiebungen wie ihre 2-Amino-Analoga. Hieraus darf man schließen, daß auch die Ionisationssequenz der aciden H-Atome der Amidfunktionen die gleiche ist. In XI findet man im Gegensatz zur Isoxanthopterin-carbonsäure, daß beim Übergang vom Monoanion zum Dianion keine Hypsochromie, sondern eine Bathochromie auftritt, was für die Abdissoziation des H-Atoms vom N-3 spricht. Die Ionisationsreihenfolge ist somit Carboxylgruppe, N-3, N-8.

Zum UV-Spektrum des Dianions ist noch zu bemerken, daß es nicht die reine Form dieser Molekülart wiedergibt. Wie man auf Grund der sehr nahe beieinanderliegenden pK -Werte erwartet und durch die beiden langwelligen Absorptionsbanden auch bestätigt erhält, findet hier nämlich schon vor der vollständigen Ausbildung des Dianions die Abdissoziation des dritten Protons statt.

Tab. 2. Physikalische Konstanten von 2-Dimethylamino-4,7-dioxo-tetrahydropteridinen

· VII	pK-Werte in Wasser (20°) Streuung	UV-Absorptionsspektren				pH	Moleküllart
		λ_{max} (m μ)	$\log \epsilon_{\text{max}}$				
	7.57 ± 0.03	221	293	353	4.31	4.16	Neutralmol. 0
	9.95* ± 0.05	233	[283]	340	4.42	4.09	Monoanion —
		226	258	352	4.53	4.13	Dianion —
IX	7.64 ± 0.02	220	295	345	4.31	4.20	0
	10.06* ± 0.06	232	[263]	340	4.41	4.13	—
		224	254	347	4.54	4.17	—
VIII	7.92 ± 0.03	226	296	353	4.45	4.21	0
		233	264	373	4.00	4.26	—
XIV	7.93 ± 0.06	236	305	345	4.22	3.76	0
	10.33* ± 0.05	243	289	350	4.19	3.85	—
	13.55* ± 0.1	247	[281]	355	4.22	3.87	—
		243	290	349	4.22	3.82	—
XV	7.50 ± 0.05	239	308	348	4.28	3.91	Trianion —
	11.15* ± 0.06	233	300	361	4.22	3.84	0
		239	302	358	4.18	3.85	—
XI	4.05 ± 0.04	221	258	392	4.40	4.01	—
	7.90* ± 0.2	221	296	364	4.45	3.94	0
	10.80* ± 0.2	236	270	380	4.36	4.28	—
		228	260	360	4.51	4.11	—
X	7.18 ± 0.06	223	[285]	360	4.51	4.21	—
	10.23* ± 0.02	239	294	385	4.36	4.02	0
		233	275	378	4.40	4.45	—
XIII	3.89 ± 0.03	224	296	392	4.48	4.23	—
	8.85 ± 0.02	226	298	363	4.44	4.22	0
		268	268	383	4.51	4.49	—
XII	7.19 ± 0.02	230	[255]	386	4.47	4.30	—
		222	276	404	4.25	4.38	0
					3.99	4.46	—
					4.13	4.53	10.0

[] Schulter * Spektrophotometrisch bestimmt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT recht herzlich. Der chem.-techn. Assistentin Fr. I. FINK gilt unser Dank für ihre wertvolle Mithilfe bei der Bestimmung der physikalischen Daten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*4-Chlor-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (II)*⁸⁾: 30 g *2-Dimethylamino-4,6-dihydroxypyrimidin (I)*⁷⁾ erhitzt man mit 300 ccm $POCl_3$ solange unter Rückfluß, bis nahezu alles in Lösung gegangen ist, was etwa 10 Min. dauert. Anschließend zieht man das überschüssige $POCl_3$ i. Vak. weitgehendst ab und gießt den dünnflüssigen Sirup auf Eis. Es entsteht eine stark saure gelbe Lösung, aus der sich das schwerlösliche *4,6-Dichlor-2-dimethylamino-pyrimidin* allmählich abscheidet. Man saugt den Niederschlag ab, neutralisiert das Filtrat vorsichtig unter Kühlung mit 30-proz. Natronlauge, sammelt den gelben Niederschlag und kristallisiert ihn mehrmals aus Methanol mit Aktivkohle um. Ausb. 24 g schwach gelbliche bis farblose Kristalle vom Schmp. 217° (Lit.⁷⁾: 217°).

4-Methylamino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (III): 10 g *II* werden mit 30 ccm 40-proz. *Methylamin*-Lösung im Bombenrohr 3 Stdn. auf 140° erhitzt, die Reaktionslösung mit Essigsäure neutralisiert und längere Zeit im Eisschrank gekühlt. Es scheidet sich langsam ein gelber Niederschlag ab. Man saugt ab und extrahiert zur Erhöhung der Ausbeute das Filtrat kontinuierlich mit Chloroform. Ausb. 7 g farblose Kristalle (aus Benzol mit Aktivkohle), Schmp. $198-200^\circ$.

$C_7H_{12}N_4O$ (168.2) Ber. C 49.98 H 7.19 N 33.31 Gef. C 50.50 H 7.10 N 33.26

5-Nitroso-4-methylamino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (IV): 20 g *III* werden in 100 ccm siedendem Wasser gelöst. Man säuert mit Essigsäure an und läßt in die heiße Lösung unter Rühren eine Lösung von 7.5 g $NaNO_2$ in 20 ccm Wasser langsam eintropfen. Es scheidet sich ein violetter Niederschlag ab, der nach Abkühlen abgesaugt wird. Ausb. 17 g vom Schmp. 255° (Zers.) (aus Wasser).

$C_7H_{11}N_5O_2$ (197.2) Ber. C 42.63 H 5.62 N 35.52 Gef. C 42.61 H 5.70 N 35.71

5-Amino-4-methylamino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (V): 10 g *IV* werden in 300 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit Raney-Nickel/*Wasserstoff* bei Raumtemp. in der Schüttelbirne hydriert. Nach beendeter Reaktion wird kurz aufgeköcht um die ausgefallene freie Base zu lösen. Infolge ihrer Oxydationsempfindlichkeit wird möglichst unter Luftaustauschluß vom Katalysator direkt in methanol. HCl abgesaugt. Das gelbliche Hydrochlorid wird nach Abkühlen gesammelt, mit Methanol und Äther gewaschen und dann im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Ausb. 10 g vom Schmp. 265° (Zers.).

$C_7H_{13}N_5O \cdot HCl$ (219.7) Ber. C 38.28 H 6.42 Cl 16.15 Gef. C 38.37 H 6.53 Cl 16.15

4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin (VI): 10 g *5-Nitroso-4-amino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin*⁶⁾ werden in 300 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit Raney-Nickel/*Wasserstoff* bei Raumtemp. in der Schüttelbirne hydriert. Nach beendeter Reaktion wird aufgeköcht und heiß in gesättigte methanol. HCl-Lösung abgesaugt. Es scheidet sich sofort ein blaßgelber Niederschlag ab, der nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank gesammelt, mit Methanol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Ausb. 10 g vom Schmp. $286-287^\circ$.

$C_6H_{11}N_5O \cdot 2 HCl$ (242.2) Ber. C 29.78 H 5.41 Cl 29.30 Gef. C 29.67 H 5.49 Cl 29.27

2-Dimethylamino-4,7-dioxo-tetrahydropteridin (VII): Die Lösung von 1 g *VI-Dihydrochlorid* in 50 ccm Wasser wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Nach Zugabe von

1.2 g *Glyoxylsäure-äthylester-halbacetal* scheidet sich sofort ein dicker gelblicher Niederschlag ab. Nach 30 Min. wird die Schiffsche Base abgesaugt. Man gibt das feuchte Produkt in 40 ccm 1 n NaHCO₃ und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Behandlung mit Aktivkohle wird die heiße Lösung mit Essigsäure angesäuert, der gelbe Niederschlag nach mehrstündigem Stehenlassen abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.7 g gelbliche Kristalle vom Schmp. > 350°.

C₈H₉N₅O₂ (207.2) Ber. C 46.37 H 4.38 N 33.80 Gef. C 46.76 H 4.54 N 33.78

8-Methyl-2-dimethylamino-4.7-dioxo-tetrahydropteridin (VIII): 1 g IV wird in 30 ccm Methanol mit Raney-Nickel/H₂ reduziert. Man filtriert heiß vom Katalysator ab und versetzt das Filtrat mit 1.2 g *Glyoxylsäure-äthylester-halbacetal*. Die Schiffsche Base scheidet sich als gelber Niederschlag ab, der abgesaugt und in einer Lösung von 0.6 g Natrium in 100 ccm Äthanol 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wird. Nach Abkühlen saugt man das Na-Salz von VIII ab, löst es in wenig Wasser, gibt Aktivkohle zu und säuert das Filtrat mit Eisessig schwach an. Der ausgeschiedene Niederschlag wird gesammelt aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.8 g blaßgelbe Nadeln vom Schmp. > 350°.

C₉H₁₁N₅O₂ (221.2) Ber. C 48.86 H 5.01 N 31.66 Gef. C 48.51 H 4.91 N 31.78

2-Dimethylamino-6-methyl-4.7-dioxo-tetrahydropteridin (IX): Eine mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte Lösung von 1 g VI in 20 ccm Wasser kocht man mit 1 g *Brenztraubensäure-äthylester* 10 Min. unter Rückfluß, läßt abkühlen und saugt den gelben Niederschlag ab. Ausb. 0.5 g gelblich glitzernde Kristalle vom Schmp. > 350° (aus Wasser mit Aktivkohle).

C₉H₁₁N₅O₂·H₂O (239.2) Ber. C 45.18 H 5.48 N 29.28 Gef. C 45.49 H 5.48 N 29.11

2-Dimethylamino-4.7-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäure-(6) (XI)

Äthylester (X): a) Eine mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte Lösung von 1 g VI in 10 ccm Wasser wird mit 1.5 g *Mesoxalsäure-diäthylester* 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen werden die gelben Kristalle gesammelt und aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.5 g gelbliche Kristalle vom Schmp. > 350°.

b) 1 g *5-Nitroso-4-amino-2-dimethylamino-6-oxo-dihydropyrimidin*⁶⁾ wird in 150 ccm Äthanol mit Raney-Nickel/Wasserstoff bei Raumtemp. hydriert. Nach beendeter Reaktion wird kurz aufgekocht, vom Katalysator abfiltriert und dann das Filtrat mit 1.5 g *Mesoxalsäure-diäthylester* 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man engt i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Wasser mit Aktivkohle um. Ausb. 1 g gelbliche Kristalle vom Schmp. > 350°.

C₁₁H₁₃N₅O₄·H₂O (297.2) Ber. C 44.44 H 5.09 N 23.56 Gef. C 44.13 H 5.00 N 23.53

Säure XI: 1.2 g X werden in 25 ccm 1 n NaHCO₃ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man behandelt mit Aktivkohle, filtriert und säuert in der Hitze mit Essigsäure an. Der hellgelbe Niederschlag wird entweder aus Lauge/Säure umgefällt oder aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1 g gelbliche Kristalle vom Schmp. > 350°.

C₉H₉N₅O₄ (251.2) Ber. C 43.03 H 3.61 N 27.88 Gef. C 43.24 H 3.66 N 27.57

8-Methyl-2-dimethylamino-4.7-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäure-(6) (XIII)

Äthylester XII: a) Die mit NaHCO₃ neutralisierte Lösung von 1 g V in 25 ccm Wasser wird mit 1.5 g *Mesoxalsäure-diäthylester* 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und anschließend 24 Stdn. kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. vom Chloroform befreit und aus Benzol/Aceton mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.8 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 296–298°.

b) 1 g IV wird in Äthanol mit Raney-Nickel/Wasserstoff bei Raumtemp. hydriert. Nach beendeter Reaktion wird kurz aufgekocht und das Filtrat vom Katalysator mit 1.5 g *Mes-*

oxalsäure-diäthylester 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man engt dann i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus einem Benzol/Aceton-Gemisch mit Aktivkohle um. Ausb. 0.8 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 296–298°.

$C_{12}H_{15}N_5O_4$ (293.3) Ber. C 49.14 H 5.16 N 23.88 Gef. C 48.68 H 5.11 N 24.07

Säure XIII: Hält man 1 g *XII* mit 25 ccm 1 *n* $NaHCO_3$ 1 Stde. unter Rückfluß in gelindem Sieden, so beginnt nach etwa 10 Min. die Abscheidung des gelben Natriumsalzes von *XIII*. Nach Abkühlen wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und nach Behandlung mit Aktivkohle das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. *XIII* wird entweder aus Lauge/Säure umgefällt oder aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.9 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. > 350°.

$C_{10}H_{11}N_5O_4$ (265.2) Ber. C 45.28 H 4.18 N 26.41 Gef. C 44.44 H 4.12 N 26.08

2-Dimethylamino-4.6.7-trioxo-hexahydropteridin (XIV): Ein inniges Gemisch von 2 g *VI* und 6 g *Oxalsäure* wird im Metallbad langsam auf 240° erhitzt und dann bei dieser Temp. 1½ Stdn. gehalten. Nach Abkühlen wird in 1 *n* $NaOH$ gelöst, mit Aktivkohle behandelt und danach das Filtrat in der Siedehitze mit Essigsäure angesäuert. Ausb. 1 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. > 350° (aus Eisessig).

$C_8H_9N_5O_3 \cdot H_2O$ (241.2) Ber. C 39.83 H 4.60 N 29.04 Gef. C 39.40 H 4.57 N 29.07

8-Methyl-2-dimethylamino-4.6.7-trioxo-hexahydropteridin (XV): 1 g *IV* wird in Äthanol mit Raney-Nickel/Wasserstoff reduziert. Nach beendeter Reaktion wird kurz aufgekocht und das Filtrat vom Katalysator mit 10 ccm *Oxalsäure-diäthylester* versetzt. Man destilliert das Äthanol ab und kocht dann 30 Min. unter Rückfluß, wobei die Temp. auf 185° ansteigt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 1 g gelbliche Kristalle vom Schmp. > 350°.

$C_9H_{11}N_5O_3$ (237.2) Ber. C 45.57 H 4.67 N 29.53 Gef. C 45.96 H 4.67 N 29.64
