

76. Oxydation des Xanthopterins in Leukopterin durch Perjodsäure

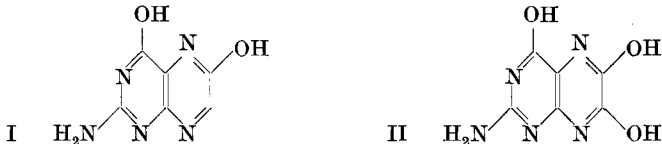
von M. Viscontini.

(8. III. 57.)

Für die Konstitutionsaufklärung der Pterine aus verschiedenen Arthropodenarten spielt die Behandlung dieser Substanzen mit Perjodsäure eine wichtige Rolle; ihre Seitenketten werden auf diese Weise oxydiert, und dadurch erhält man einfachere, leicht charakterisierbare Pterine. Zweimal jedoch stiessen wir auf Schwierigkeiten, indem die Perjodsäureoxydation nicht dem klassischen Weg folgte, d. h. rasche Oxydation bei Zimmertemperatur unter Bildung gut definierbarer Produkte. Diese Schwierigkeiten stellten sich das erste Mal während dem Studium der Pigmente G₁ und G₂ aus *Ephestia kühniella*¹⁾ (noch nicht veröffentlichte Versuche) und das zweite Mal während der Oxydation des Drosopterins aus *Drosophila melanogaster*²⁾ ein.

Nicht klassisch verlaufende Perjodsäureoxydationen von Polyolen wurden schon oft in der Literatur erwähnt, und neulich publizierte P. Fleury darüber eine vollständige Zusammenfassung³⁾.

Wir waren somit bestrebt, in der Reihe der schon bekannten Pterine diejenigen zu untersuchen, welche von der Perjodsäure angegriffen werden könnten. Schon nach den ersten Versuchen ist uns aufgefallen, wie unbeständig sich das Xanthopterin (I) dieser Säure gegenüber verhält. C. Schöpf & A. Kottler⁴⁾ und später H. Wieland & Purrmann⁵⁾ hatten die Unbeständigkeit des Xanthopterins Oxydationsmitteln gegenüber bereits beobachtet. Im allgemeinen widersteht der Pyrazinring des Xanthopterins der Einwirkung dieser Reagenzien nicht, und die entstandenen Abbauprodukte besitzen nicht mehr das Pteridingerüst. Behandelt man jedoch das Xanthopterin in saurer Lösung (CH₃COOH) entweder mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit PtO₂ und O₂, so kann Leukopterin (II) in guter Ausbeute isoliert wer-



¹⁾ M. Viscontini, A. Kühn & A. Egelhaaf, Z. Naturforsch. **11**, 501 (1956).

²⁾ M. Viscontini, E. Hadorn & P. Karrer, Helv. **40**, 579 (1957).

³⁾ Bull. Soc. chim. France **1955**, 1126.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **539**, 128 (1939).

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **539**, 179 (1939); **544**, 163 (1940).

den. Nun haben wir beobachtet, dass auch Perjodsäure in saurer Lösung (HCl) Xanthopterin zu Leukopterin oxydieren kann. Unseres Wissens handelt es sich hier um den ersten Fall einer direkten Oxydation eines Stoffes durch Perjodsäure ohne Anwesenheit einer α,β -Glykol- bzw. einer α,β -Amino-alkohol-Gruppe und ohne Spaltung einer C–C-Bindung.

Unserem technischen Assistenten, Herrn *E. Brunner*, danken wir bestens für seine sorgfältige Mithilfe. Wir danken ferner bestens dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die finanzielle Unterstützung.

Experimentelles. Man suspendierte 100 mg synthetisches Xanthopterin in 250 cm³ 0,1-n. HCl und fügte 200 mg festes NaJO₄ zu. Bei Zimmertemperatur entfärbte sich die gelbe Lösung allmählich. Nach 48 Std. neutralisierte man sie (pH 5) und zentrifugierte den entstandenen Niederschlag. Nach Waschen mit Wasser wurde dieser Niederschlag (20 mg) in verdünntem NaOH gelöst, mit Tierkohle behandelt und durch Neutralisation ausgefällt. Nach nochmaligem Zentrifugieren löste man den neu entstandenen Niederschlag in möglichst wenig verdünntem NaOH und versetzte mit festem NaOH, bis dessen Konzentration 20% erreichte. Das Natrium-Salz des Leukopterins fiel über Nacht kristallin aus. Es wurde abfiltriert, in wenig Wasser gelöst und mit HCl als freies Leukopterin wieder gefällt. Nach Waschen mit Wasser, Äthanol, Äther, und Trocknen bei 80° im Hochvakuum wog das Produkt 9 mg. Seine UV.-Absorptionsspektren (Fig. 1) sind in saurer und in alkalischer Lösung mit denjenigen des synthetischen Leukopterins völlig identisch.

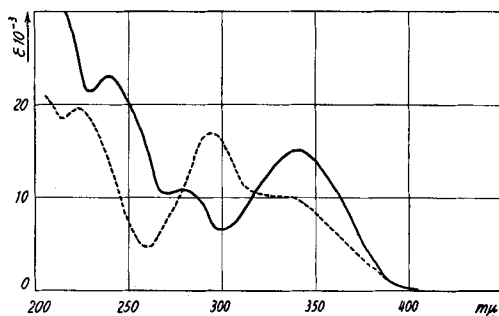


Fig. 1.

UV.-Spektren von synthetischem und von nach Perjodsäureoxydation von Xanthopterin isoliertem Leukopterin.

— 0,1-n. NaOH - - - - - 0,1-n. HCl

$C_6H_6O_3N_5$	Ber. C 36,93	H 2,58	N 35,89%
(195,14)	Gef. „ 36,88	„ 3,51	„ 34,15%

Zusammenfassung.

In verdünnter Salzsäurelösung lässt sich Xanthopterin durch Perjodsäure zu Leukopterin oxydieren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.