

## 231. Über Pterinchemie

9., vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup> 2)

## Beitrag zur Kenntnis der Reoxydation von hydrierten Pterinen

von M. Viscontini und A. Bobst

(16. IX. 64)

Für die Oxydation von hydrierten Pterinen lassen sich verschiedene Reaktionswege ausdenken. Uns interessierte vorerst zu sehen, ob die Wasserstoffatome des Pyrimidinkernes die Oxydation des hydrierten Pyrazinkernes beeinflussen können. Dazu wurden die folgenden, am Pyrimidinkern methylierten Pterine mit hydriertem Pyrazinkern synthetisiert – unseres Wissens zum ersten Mal – und ganz rein erhalten:

7,8,9,10-Tetrahydropterin (I); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 3,93 ppm in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

N-2'-Dimethyl-7,8,9,10-tetrahydropterin (II); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 3,93; N-2'-Dimethyl: 3,46 ppm in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

1-Methyl-7,8,9,10-tetrahydropterin (III); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 3,93; N-1-Methyl: 3,63 ppm in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

N-2'-Dimethyl-6-methoxy-7,8,9,10-tetrahydropterin (IV); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 3,92; N-2'-Dimethyl: 3,35; 6-Methoxy: 4,16 ppm in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

6-Methoxy-7,8,9,10-tetrahydropterin (V);  $\lambda_{\text{max}} = 281 \text{ m}\mu$  (0,1 N HCl).

Papierchromatographische Untersuchungen und die Absorptionsspektren im UV.-Gebiet ergaben, dass sämtliche oben erwähnten Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff sehr empfindlich sind. Unterhalb pH 7 erhält man aus den hydrierten Pterinen vorwiegend die reoxydierten Pterine zurück. Findet hingegen die Oxydation durch Luftsauerstoff bei einem pH über 8 statt, so tritt ein oxydativer Abbau ein (Ringöffnung). Reoxydiertes Pterin lässt sich nämlich nur noch in Spuren nachweisen, und es lassen sich ferner weder Pyrimidin- noch Pyrazin-Kerne mit Hilfe der Absorptionsspektren feststellen. Die ersten durchgeführten pK-Bestimmungen ergaben, dass das pK des N-7-Wasserstoffatoms zwischen 5 und 6 liegt. Nachdem festgestellt wurde, dass die am N-1 und N-2 gebundenen Wasserstoffatome des Pyrimidinkernes am Oxydationsverlauf nicht beteiligt sind, wurden Substitutionen am Pyrazinkern selbst vorgenommen und die folgenden hydrierten Pterine hergestellt:

10-Methyl-7,8,9,10-tetrahydropterin (VI); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 4,00; N-10-Methyl: 3,44 ppm in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

7,8-Dihydroisoxanthopterin (VII); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 4,67 ppm in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

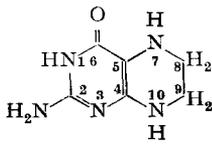
1-Methyl-N-2'-dimethyl-9-methoxy-7,8-dihydropterin (VIII);  $\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ m}\mu$  (0,1 N HCl).

9,10-Dihydroxanthopterin (IX); NMR.,  $-\text{CH}_2-$ : 5,2 ppm in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

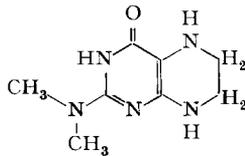
<sup>1)</sup> 8. Mitteilung; L. MERLINI, W. VON PHILIPSBORN & M. VISCONTINI, *Helv. 46*, 2597 (1963).

<sup>2)</sup> Siehe Literaturverzeichnis, S. 2088.

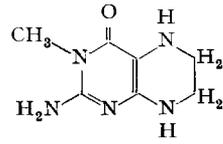
Wiederum zeigten Papierchromatographie und UV.-Spektren, dass die Verbindungen VI, VII, VIII gegenüber Luftsauerstoff sehr unbeständig sind, wobei hingegen das bereits bekannte Dihydroderivat IX [1] nicht so leicht angegriffen wird.



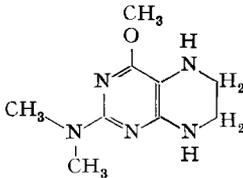
I



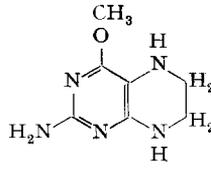
II



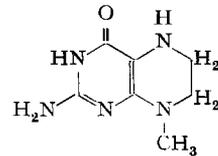
III



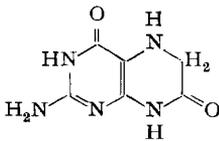
IV



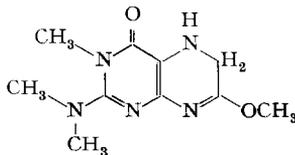
V



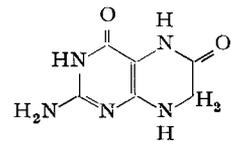
VI



VII



VIII



IX

Zurzeit steht das N-7-Methyl-7,8,9,10-tetrahydropterin in Bearbeitung, von dem wir erwarten, dass es sich gegenüber Luftsauerstoff beständiger erweisen wird.

Alle Substanzen wurden mit Hilfe von UV.-Spektren, NMR.-Spektren bzw. Analysen charakterisiert.

Genauere Messresultate mit der daraus resultierenden Theorie werden in dieser Zeitschrift bald publiziert.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mit dem Ziel, die Reoxydation von hydrierten Pterinen zu studieren, wurden 8 neue Körper dieser Stoffklasse synthetisiert. Alle erwiesen sich gegen Luftsauerstoff als sehr empfindlich.

Zürich, Organisch-chemisches Institut der Universität

#### LITERATURVERZEICHNIS

[1] J. R. TOTTER, *J. biol. Chemistry* 154, 105 (1944).