

- [7] J. H. Boothe, J. Semb, C. W. Waller, R. B. Angier, J. H. Mowat, B. L. Hutchings, E. L. R. Stokstad & Y. SubbaRow, J. Amer. chem. Soc. 71, 2304 (1949).
 [8] C. L. Krumdieck & C. M. Baugh, Biochemistry 8, 1568 (1969); J. Meienhofer, P. M. Jacobs, H. A. Godwin & I. H. Rosenberg, J. org. Chemistry 35, 4137 (1970).
 [9] IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, J. biol. Chemistry 241, 2491 (1966).
 [10] S. G. Waley, J. chem. Soc. 1955, 517.
 [11] W. J. LeQuesne & G. T. Young, J. chem. Soc. 1950, 1959.

304. Über Pterinchemie

46., vorläufige Mitteilung [1]

Identifizierung von substituierten Tetrahydropterininen durch Gas-Chromatographie und Massenspektrometrie

von Rudolf Weber, Willi Frick und Max Viscontini

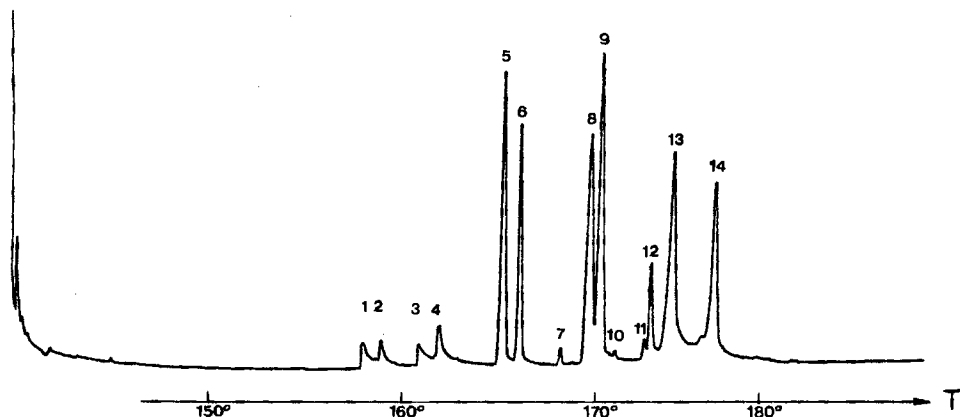
Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(25. X. 73)

Zusammenfassung. Silylierte, substituierte Tetrahydropterine lassen sich mit Hilfe der Glaskapillarchromatographie voneinander trennen. Die Kombination Glaskapillarchromatographie-Massenspektrometrie erlaubt, die getrennten Tetrahydropterine zu identifizieren.

Unsere Forschungen mit substituierten Tetrahydropterininen machten die Erarbeitung neuer analytischer Methoden zur Identifizierung jener Substanzen notwendig. Die Gas-Chromatographie schien uns dazu geeignet, zumal ihre Anwendung auf oxydierte Pterine schon bekannt war [2].

Von zwei 7,8-Dihydro- und vier 5,6,7,8-Tetrahydropterininen wurden in Hexamethyldisilazan die Silylderivate hergestellt und die Mischung auf einer Glaskapillare OV 101 (20 m, 0,33 mm i.D.) getrennt (Figur).



Die 14 in der Figur erscheinenden Substanzen wurden beim Anschluss der Glaskapillare an ein niederauflösendes Massenspektrometer als folgende Mono- Di- und Trisilylderivate identifiziert:

- 1) N(5),6-Dimethyl-mono-TMS-tetrahydropterin
- 2) N(5),6,7-Trimethyl-mono-TMS-tetrahydropterin
- 3) 6-Methyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 4) 6,7-Dimethyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 5) N(5),6-Dimethyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 6) N(5),6,7-Trimethyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 7) N(5),6-Dimethyl-tri-TMS-tetrahydropterin
- 8) 6-Methyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 9) 6,7-Dimethyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 10) 6,7-Dimethyl-di-TMS-tetrahydropterin
- 11) 6,7-Dimethyl-tri-TMS-tetrahydropterin
- 12) 6-Methyl-tri-TMS-tetrahydropterin
- 13) 6,7-Dimethyl-di-TMS-7,8-dihydropterin
- 14) 6-Methyl-di-TMS-7,8-dihydropterin

Die Beschreibung der experimentellen Bedingungen sowie weitere Resultate werden demnächst in dieser Zeitschrift publiziert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Grob für seine Anregungen und für das Überlassen der Glas-kapillarkolonnen; der Firma *Finnigan*, Basel/München, und besonders Dr. R. Skinner für die Aufnahme der GC-M-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 45. Mitt.: E. Khalifa, J. H. Bieri & M. Viscontini, *Helv. 56*, 2911 (1973).
[2] T. Lloyd, S. Markey & N. Weiner, *Analyt. Biochemistry 42*, 108 (1971).

305. De la chimie des ptérines

47^e communication [1]

Une confirmation de l'existence de dihydroptérines quinoïdiques: formation d'amino-2-alloxane pendant l'oxydation de tétrahydroptérines

par Mario Argentini et Max Viscontini

Institut de chimie organique de l'Université, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(25. X. 73)

Résumé. L'oxydation, dans des conditions physiologiques, de l'aminométhyl-6-diméthyl-6,7-tétrahydroptérine conduit à la formation d'amino-2-alloxane et d'aldéhyde acétique. Ces résultats étayent deux hypothèses déjà formulées par nous-mêmes, à savoir: a) qu'une dihydroptérine quinoïdique apparaît comme produit intermédiaire d'oxydation, et b) que le cycle pyrazine des tétrahydroptérines n'est pas stable et se laisse facilement ouvrir pendant l'oxydation avec possibilité de perte de la structure du noyau ptérinique.

Bien que généralement admise, l'existence de dihydroptérines quinoïdiques I ou II comme produits intermédiaires d'oxydation des tétrahydroptérines n'a pas pu être encore démontrée de manière univoque. Nos expériences précédentes effectuées sur