

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart

## Pteridine XXIX (1) Über die Synthese von Pteridin -7-O- und -N-8-glucosiden.

Wolfgang Pfeleiderer und Dieter Söll (\*)

Es wird über die erstmals gelungenen Synthesen der beiden möglichen O- und N-Glucoside eines 7-Hydroxypteridins berichtet. Die Direktglucosidierung des 4-Dimethylamino-7-hydroxypteridins mit Acetobromglucose führte zum 4-Dimethylamino-7-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)pteridin während die Darstellung des isomeren 8-(2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridins nur ausgehend vom 4-Amino-6-dimethylaminopyrimidin und Glucosidierung auf der Pyrimidinstufe realisiert werden konnte. Die Pteridin-glucoside wurden durch UV-Absorptionsspektren, Drehwerte und Hydrolyseversuche charakterisiert.

Die Übertragung der Fischer-Helferichschen Nucleosidsynthese (2) auf verschiedene 7-Hydroxypteridine (3, 4, 5) hat gezeigt, dass in allen bis jetzt untersuchten Fällen stets eine selektive 7-O- und keine N-8-Glykosidierung stattfindet. Um einen möglichen Substituenteneinfluss auf den Reaktionsverlauf zu prüfen, haben wir nach den 2-Amino-4-alkoxy-7-oxo-dihydropteridinen (3, 4, 5) nunmehr das 4-Dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin (I) zum Ausgangsprodukt gewählt. Auf Grund seiner guten Löslichkeit in Xylol konnte bei dieser Umsetzung mit  $\alpha$ -Acetobromglucose in Gegenwart von Silbercarbonat in glatter Reaktion ein Glucosid in 79%iger Ausbeute isoliert werden. Seine Struktur dürfte infolge der leichten alkalischen Hydrolysierbarkeit der glukosidischen Bindung sowie der grossen Ähnlichkeit seines UV-Absorptionsspektrums mit dem des 4-Dimethyl-7-methoxypteridins (1) im Sinne des 4-Dimethylamino-7-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)pteridins (II) gesichert sein. Die Entacetylierung zu III erfolgte am besten mit methanolischem Ammoniak.

Die unter analogen Bedingungen durchgeführte Glucosidierung des schwerlöslichen 4-Amino-7-oxo-dihydropteridins führte, wie die chromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, nur zu einer spurenweisen Umsetzung. Die Isolierung des erwarteten Glucosids blieb erfolglos.

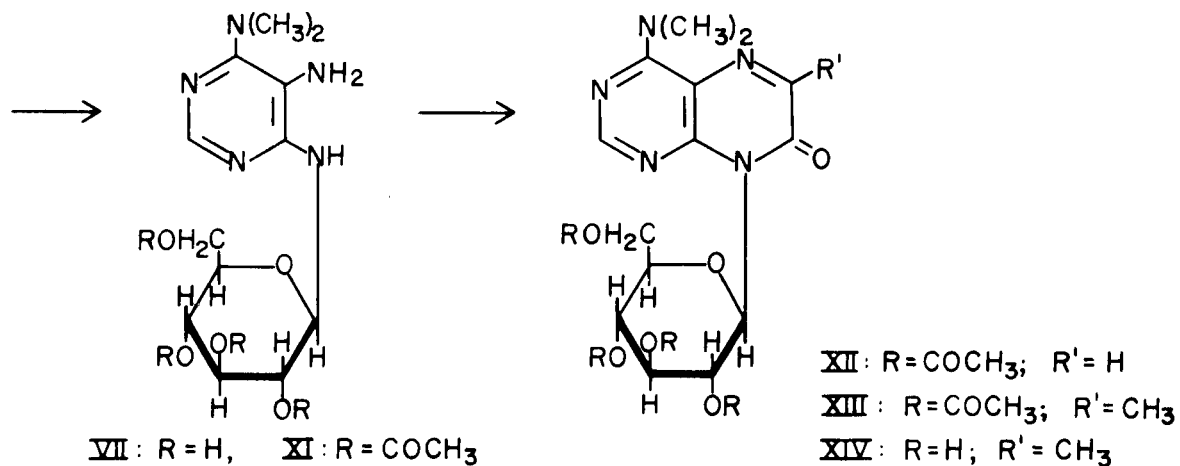
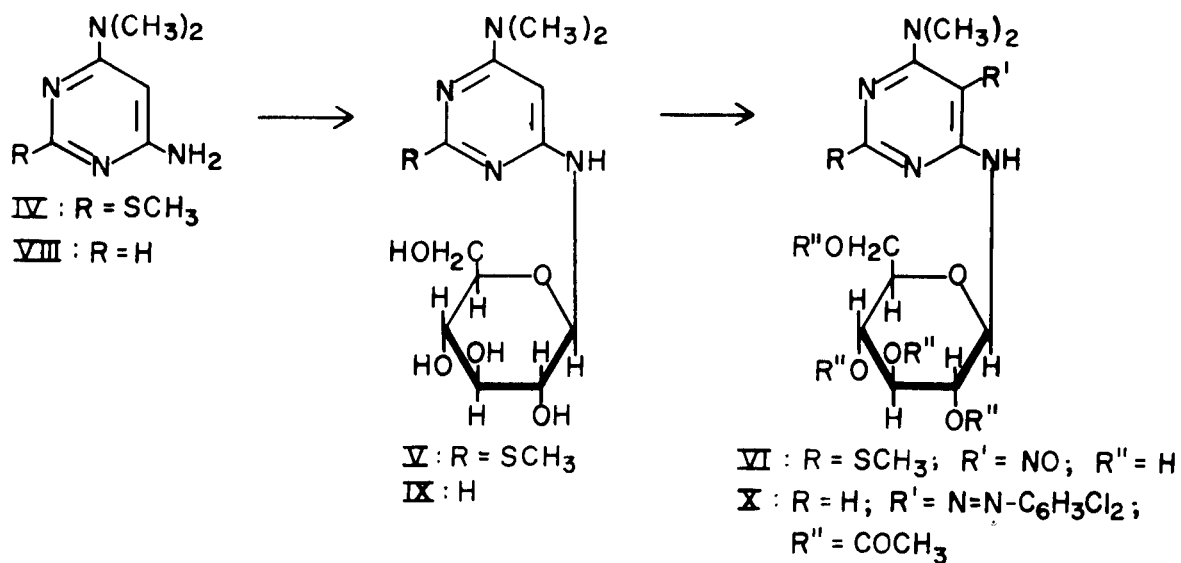
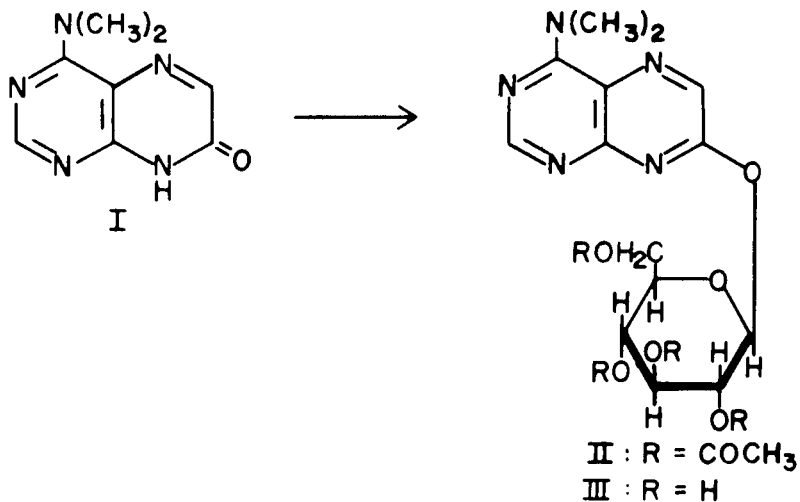
Da die bis jetzt angewandten Methoden der Direktglykosidierung von 7-Hydroxypteridinen ausnahmslos 7-Glykosyloxypteridine lieferten, bemühten wir uns die Darstellung der isomeren 7-Oxo-dihydropteridin-N-8-glykoside auf einem, erstmals von Todd und Mitarbb. (6) aufgezeigten analogen Syntheseweg zu realisieren.

Ausgehend vom 2-Methylmercapto-4-amino-6-dimethylamino-pyrimidin (IV) wurde zunächst in absolutem Äthanol, dem etwas Benzol zugesetzt war, in einer langen Zeitreaktion unter dauernder azeotroper Entfernung des gebildeten Wassers, mit D-Glucose kondensiert. Das Reaktionsgemisch, das im Papierchromatogramm drei Glucosylaminopyrimidine erkennen liess, wurde durch Adsorptionschromatographie an aktiviertem Aluminiumoxyd (7) gereinigt. Bei dem auf diese Weise erhaltenen Hauptprodukt handelt es sich um das 2-Methylmercapto-4- $\beta$ -D-glucosylamino-6-dimethylamino-pyrimidin (V). Seine Nitrosierung zu VI bereitetete keine Schwierigkeiten, wogegen es uns nicht gelang, diese Substanz in Analogie zum 5-Nitroso-2-methyl-

mercapto-4-amino-6-dimethylaminopyrimidin (1) mit Raney-Nickel in einem Schritt in das 5-Amino-4- $\beta$ -D-glucopyranosylamino-6-dimethylamino-pyrimidin (VII) überzuführen. Es wurde vielmehr ein Produkt unbekannter Struktur isoliert, das sich weder mit Brenztrauben- noch mit Glyoxylsäureester kondensieren liess. Nach diesem Misserfolg gingen wir schliesslich vom 4-Amino-6-dimethylaminopyrimidin (VIII) aus und führten es mit Glucose zunächst in das 4-D-Glucosylamino-Derivat IX über. Da sich dieses erste Reaktionsprodukt, von einer kleinen für eine C, H, N-Analyse ausreichenden Menge abgesehen, auf Grund seiner guten Löslichkeit und der beigemengten Glucose nicht in kristalliner Form erhalten liess, haben wir es sofort mit 2.5-Dichlorbenzoldiazonium-chlorid in neutralem Medium gekuppelt. Der hierbei gebildete braunrote Azofarbstoff wurde dann nach Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin in Essigester einer Chromatographie an aktiviertem Aluminiumoxyd unterworfen. Es erfolgt Auftrennung in zwei Komponenten (A und B), die durch Umkristallisation aus Äthanol rein gewonnen werden konnten und bei denen es sich auf Grund der Elementaranalyse um isomere 4-Tetraacetyl-D-glucosylamino-5-(2.5-dichlorbenzolazo)-6-dimethylaminopyrimidine handeln muss. Da sich neben Schmelzpunkt, Kristallform und Farbe die Drehwerte nicht grundlegend unterscheiden, liegt aller Wahrscheinlichkeit nach hier eine Pyranose-Furanose- (8) und keine  $\alpha, \beta$ -Isomere (9) vor.

Das besser kristallisierende, orangerote Isomere, dem wir die Struktur X zuschreiben, wurde mit Zink-Eisessig in Essigester (10) in das 5-Amino-4-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylamino)-6-dimethylaminopyrimidin (XI) übergeführt, das dann ohne vorhergehende Isolierung der Kondensation mit Glyoxyl- bzw. Brenztraubensäureester zum 8-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin (XII) bzw. seinem 6-Methyl-homologen (XIII) unterworfen wurde. Behandlung von XIII mit methanolischem Ammoniak lieferte das entacetylierte Produkt XIV.

Mit dem erfolgreichen Abschluss der Synthese von XII war es uns erstmals gelungen, die Darstellung der beiden möglichen 7-O- und N-8-Glucoside eines 7-Hydroxypteridins zu realisieren. Die beiden Isomeren unterscheiden sich nicht nur in ihrem äusseren Habitus, sondern weisen vor allem auch verschiedenartige UV-Absorptionen auf, für die das 4-Dimethylamino-7-



Tab. 1. Physikalische Konstanten von Pteridinen.

	R <sub>F</sub> -Werte*		UV-Absorptionsspektren in Methanol		Molare Drehung** [M] <sub>D</sub> <sup>23</sup>
	I	II	λ max (mμ)	log ε max	
4-Dimethylamino-7-tetraacetyl-β-D-glucopyranosyloxy-pteridin (II)	0.93	0.93	238; 255; 352	4.19; 4.07; 4.05	+ 97°
4-Dimethylamino-7-β-D-glucopyranosyloxy-pteridin (III)	0.24	0.66	240; 256; 350	4.15; 4.03; 4.03	
4-Dimethylamino-7-methoxy-pteridin			238; 262; 343; 360	4.17; 4.27; 4.19; 4.11	
8-Tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin (XII)	0.94	0.94	212; 252; 295; 365	4.24; 4.19; 3.78; 3.91	-370°
8-Methyl-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin			210; 230; 245; 262; 302; 355	4.22; 4.24; 4.10; 4.05; 3.74; 4.01	
8-Tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl-4-dimethylamino-6-methyl-7-oxo-dihydropteridin (XIII)	0.96	0.96	211; 252; 296; 356	4.23; 4.22; 3.81; 3.94	-510°
8-β-D-Glucopyranosyl-4-dimethylamino-6-methyl-7-oxo-dihydropteridin (XIV)	0.55	0.72	210 [220] 252; 297; 352	4.20 [4.17] 4.20; 3.78; 3.96	
6.8-Dimethyl-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin			230; 250; 304; 347	4.18; 4.16; 3.84; 4.05	

\* Absteigende Methode auf Schleicher u. Schüll Papier 2043 b Gl. I = n-Butanol/5 n Essigsäure (2:1) II = n-Propanol/1% Ammoniak (2:1);

\*\* Bestimmt am UV-Spectrophotometer Beckman DU mit Zusatzgerät Polarimetric Unit, Modell D der Firma Standard Polarimeter Co.

[ ] Schalter

methoxy-pteridin bzw. das 8-Methyl-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin die entsprechenden Modellsubstanzen darstellen (Tab. 1).

Den bis heute bekannten Tatsachen der Nucleosid-synthesen zufolge dürften die von uns hergestellten Pteridin-O- und -N-Glucoside  $\beta$ -Konfiguration besitzen. Diese Annahme wird durch die Drehwertmessungen bestätigt. Die gefundenen Werte ordnen sich gut in die Reihe anderer, in ihrer Struktur gesicherter Nucleoside ein. Das Hydrolyseverhalten der N- und O-Glucoside gestattete die sicherste Unterscheidung zwischen ihnen. Die 7-Glucosyloxy-pteridine können zur Klasse der alkalilabilen Enol-Glykoside (11) gerechnet werden, denn sie werden leicht durch direkten Angriff eines Hydroxylions am Ringkohlenstoffatom 7 hydrolysiert. III ist, wie durch einstündiges Erhitzen mit verschiedenen Pufferlösungen auf 100° festgestellt wurde, zwischen pH 5 und 9 stabil, während es in stärker saurem bzw. alkalischem Medium rasch in D-Glucose und I gespalten wird. Die N-Glucoside zeigen die erwartete grosse Stabilität (12) gegenüber Säuren und Alkalien. Einstündiges Kochen von XIV in 1 N Schwefelsäure bewirkt nur eine teilweise Spaltung der N-glucosidischen Bindung und im alkalischen Bereich beobachtet man bis pH 12 keine Veränderung. Noch stärkeres Alkali bewirkt eine Ringsprengung durch Hydrolyse der Säureamidfunktion.

Für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. H. Bredereck und der Research Corporation, New York recht herzlich.

#### Beschreibung der Versuche

##### 4-Dimethylamino-7-(2,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-pteridin (II):

1 g 4-Dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin (I) wird in 750 ccm siedendem Xylol gelöst und dann 4,5 g frisch hergestelltes Silbercarbonat zugegeben. Es scheidet sich das Silber Salz des Pteridins als wässrer Niederschlag ab. Das Gemisch wird von den letzten Spuren Wasser durch Abdampfung von 50 ccm Xylol befreit und dann mit 6 g frisch umkristallisierter  $\alpha$ -Acetobromglucose versetzt. Unter kräftigem Rühren und Erhitzen im Rückfluss wird die Reaktion 1 1/2 Stdn. fortgesetzt. Das violette Reaktionsgemisch wird heiss filtriert und dann die rote xylolische Lösung i. Vak. auf 50 ccm eingedunstet. Nach 2stündigem Stehen wird der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und mit 20 ccm absol. Äther gewaschen, Ausbeute: 2,06 g vom Schmp. 225°. Durch weiteres Einengen liess sich aus der Mutterlauge noch eine zweite Fraktion (0,1 g) gewinnen. Der gesamte Niederschlag wird aus 220 ccm absol. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,98 g farblose Nadelchen vom Schmp. 229-230°. Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = +97^\circ$ .  $C_{22}H_{27}N_5O_{10}$  (521,5) Ber. C, 50,66; H, 5,22; N, 13,43. Gef. C, 50,41; H, 5,18; N, 13,73.

##### 4-Dimethylamino-7- $\beta$ -D-glucopyranosyloxypteridin (III):

0,31 g II werden in 60 ccm absol. Methanol in der Wärme gelöst und ohne Kühlen Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 10 Min. Stehen bei Zimmertemp. wird i. Vak. zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird in 10 ccm Methanol aufgenommen und dann stehen gelassen. Nach 24 Stdn. haben sich feine farblose kugelige Nadelaggregate abgeschieden. Ausbeute: 105 mg Schmp. ab 160° Erweichen, 275° (Zers.).  $C_{14}H_{19}N_5O_8 \cdot H_2O$  (371,4) Ber. C, 45,27; H, 5,70; N, 18,87. Gef. C, 45,16; H, 5,42; N, 19,21.

##### 2-Methylmercapto-4- $\beta$ -D-glucopyranosylamino-6-dimethylamino-pyrimidin (V):

27 g 2-Methylmercapto-4-amino-6-dimethylamino-pyrimidin (IV) (13), 25 g D-Glucose und 15 ccm bei 0° gesättigte alkoholische Salzsäure werden in einem Gemisch von 650 ccm absol. Äthanol und 150 ccm absol. Benzol 72 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser wird durch langsame Destillation des ternären azeotropen Gemisches über eine lange Kolonne entfernt. Das Reaktionsgemisch wird dann durch eine Säule (6,5 x 35 cm) mit 1300 g aktiviertem Aluminiumoxyd gegossen. Das unverbrauchte IV wird mit 5 l absol. Äthanol eluiert. Einengen des Eluats ergibt 9 g IV. Das Pyrimidylglucosid wird mit 3,5 l Wasser von der Säule gewaschen. Man engt das Eluat i. Vak. auf 250 ccm ein und saugt nach mehrstündigem Stehen den abgeschiedenen Niederschlag ab (22,9 g). Weiteres Einengen führt zu einer glasartigen Masse, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Der Niederschlag wird zur Reinigung aus 500 ccm Wasser umkristallisiert und dann i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausbeute: 19,2 g farblose Kristalle vom Schmp. 187°, ab 182° Sintern. Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = -357^\circ$ .  $C_{13}H_{21}N_5O_8 \cdot H_2O$  (364,4) Ber. C, 42,85; H, 6,64; N, 15,37. Gef. C, 42,46; H, 6,27; N, 15,86.

##### 5-Nitroso-2-methylmercapto-4- $\beta$ -D-glucopyranosylamino-6-dimethylamino-pyrimidin (VI):

Eine Lösung von 3,7 g V und 0,8 g Natriumnitrit in 150 ccm 50-proz. wässr. Äthanol wird im Eisbad auf 10° gekühlt und dann mit 3 ccm Eisessig versetzt. Man bewahrt 24 Stdn. im Eisschrank bei 0° auf, saugt den violetten Niederschlag ab und trocknet nach Waschen mit wenig Wasser (3,15 g). Nach längerem Stehen kann eine zweite Fraktion (0,4 g) gesammelt werden. Ausbeute: 3,55 g violette Blättchen vom Schmp. 216° (unter Schäumen).  $C_{13}H_{19}N_5O_8$  (375,4) Ber. C, 41,59; H, 5,64; N, 18,66. Gef. C, 41,89; H, 5,95; N, 18,75.

##### 4- $\beta$ -D-Glucopyranosylamino-6-dimethylaminopyrimidin (IX):

19,9 g 4-Amino-6-dimethylamino-pyrimidin (VIII) (1), 23,4 g D-Glucose und 10 ccm bei 0° gesättigte alkoholische Salzsäure werden in einem Gemisch von 600 ccm absol. Äthanol und 200 ccm absol. Benzol 100 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser wird durch langsame Destillation des ternären azeotropen Gemisches über eine lange Kolonne entfernt. Es scheidet sich wenig feste Substanz aus dem Reaktionsgemisch ab. Man saugt ab und trocknet. Das Filtrat wird durch eine Säule (6,5 x 35 cm) mit aktiviertem Aluminiumoxyd (1300 g) gegossen und das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial mit 5 l absol. Äthanol eluiert. Nach Einengen erhält man 7 g VIII zurück. Dann wird das Pyrimidylglucosid mit 5 l Wasser von der Säule gewaschen. Das Eluat wird i. Vak. eingedunstet. Es hinterlässt eine glasige Masse (36 g), die neben IX noch Glucose enthält und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das feste Produkt wird nach Umkristallisation aus absol. Methanol in farblosen feinen Nadeln vom Schmp. 202-203° (unter Aufblühen) erhalten. Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = -403^\circ$ .  $C_{12}H_{19}N_5O_8$  (300,3) Ber. C, 47,99; H, 6,72; N, 18,66. Gef. C, 48,02; H, 6,65; N, 19,18.

##### 4-(2,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylamino)-5-(2,5-dichlorbenzylazo)-6-dimethylamino-pyrimidin (X):

Eine Lösung des vorstehend erhaltenen glasigen Reaktionsproduktes in 100 ccm Wasser wird nach Versetzen mit einer 2,5-Dichlorbenzyl-diazonium-chlorid-Lösung (hergestellt aus 22 g 2,5-Dichloranilin, 500 ccm Wasser, 110 ccm konz. Salzsäure und 9,2 g Natriumnitrit) sofort mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung neutralisiert. Nach eintägigem Stehen wird die Azoverbindung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100°, 100 Torr 36 Stdn. über  $P_2O_5$  getrocknet. Das dunkelbraune Produkt (33,2 g) wird fein pulverisiert, in 600 ccm absol. Pyridin gelöst und dann bei Zimmertemp. mit 40 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach eintägigem Stehen wird das überschüssige Acetanhydrid unter Kühlen mit 100 ccm Äthanol versetzt. Man engt zunächst bei Wasserstrahlvakuum, dann bei 1 Torr und 50° ein. Der Rückstand wird in Essigester aufgeschlämmt und dann an einer Säule (6,5 x 35 cm), gefüllt mit 1,5 kg aktiviertem Aluminiumoxyd, mit Essigester chromatographiert. Relativ rasch wandert hierbei eine breite Zone, welche zu Beginn orangefarben und gegen ihr Ende hin tief braun gefärbt ist. Durch Auffangen einzelner Fraktionen, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Äthanol können zwei isomere Verbindungen erhalten werden.

Substanz A (X): 16,6 g orangefarbene Kristalle vom Schmp. 184-86°.

Umkristallisation aus 700 ccm absol. Äthanol.

Ausbeute: 14,1 g orangefarbene Nadeln vom Schmp. 188-89°.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = -1000^\circ$ .

$C_{26}H_{30}Cl_2N_5O_8$  (641,5) Ber. C, 48,68; H, 4,72; N, 13,11; Cl, 11,06. Gef. C, 48,83; H, 4,52; N, 13,19; Cl, 11,12.

Substanz B: 15,1 g braunes glasiges Produkt, das sich nur schlecht durch Umkristallisation aus Äthanol zur Kristallisation bringen liess.

Dunkelbraun-violette Kristalle vom Schmp. 136-38°.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = 611^\circ$ .

$C_{26}H_{30}Cl_2N_5O_8$  (641,5) Ber. C, 48,68; H, 4,72; N, 13,11; Cl, 11,06. Gef. C, 48,53; H, 4,52; N, 13,45; Cl, 12,07.

##### 5-Amino-4-(2,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylamino)-6-dimethylamino-pyrimidin (XI):

7 g X und 55 g Zinkstaub werden in 500 ccm siedendem Essigester kräftig gerührt und dann tropfenweise eine Mischung von 220 ccm Essigester und 30 ccm Eisessig zugegeben. Nach Entfärbung wird heiss filtriert und das Zink noch dreimal mit je 150 ccm Essigester extrahiert. Die Filtrate werden vereinigt und i. Vak. eingedunstet. Man nimmt in 40 ccm Essigester auf, filtriert von wenig Ungelöstem ab und engt erneut ein. Es werden 6,5 g Sirup erhalten, der neben XI noch Dichloranilin enthält.

##### 8-(2,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin (XII):

1/4 vorstehenden Sirups wird in 10 ccm Äthanol gelöst, mit 1,5 g Glyoxylsäureäthylester-halbacetal versetzt und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Man stellt die dunkelrote Lösung anschliessend in den Tiefkühlschrank und saugt nach 10 Tagen die abgeschiedenen Kristalle ab. Nach Waschen mit 5 ccm kaltem absol. Methanol wird aus 10 ccm Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,175 g gelbliche Nadelchen vom Schmp. 146-48°.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = -370^\circ$ .

$C_{22}H_{27}N_5O_{10}$  (521,5) Ber. C, 50,66; H, 5,22; N, 13,43. Gef. C, 50,85; H, 5,33; N, 13,63.

##### 8-(2,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-dimethylamino-6-methyl-7-oxo-dihydropteridin (XIII):

1/8 des Sirups XI wird in 5 ccm Äthanol gelöst, mit 0,6 g Brenztraubensäureäthylester versetzt und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank werden die abgeschiedenen Kristalle scharf abgesaugt. Nach Waschen mit 2 ccm kaltem absol. Methanol wird getrocknet (0,35 g vom Schmp. 192-193°). Zur weiteren Reinigung wird aus 10 ccm Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,27 g gelbliche, seidige Nadeln vom Schmp. 194-195°.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{25} = -510^\circ$ .

$C_{25}H_{23}N_5O_{10}$  (535.5) Ber. C, 51.58; H, 5.46; N, 13.08. Gef. C, 51.67; H, 5.55; N, 13.13.

8- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-4-dimethylamino-6-methyl-7-oxo-dihydropteridin (XIV).

425 mg XIII werden in 50 ccm absol.-Methanol gelöst und unter Kühlen Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2 Stden. Stehen bei Zimmertemp. wird i. Vak. zur Trockne eingengt. Man nimmt den Rückstand in 4 ccm Äthanol auf und lässt 24 Stden. stehen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 0.11 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 216°.

$C_{15}H_{21}N_5O_8 \cdot H_2O$  (385.4) Ber. C, 46.74; H, 6.02; N, 18.17. Gef. C, 46.39; H, 6.28; N, 18.73.

#### Summary.

The first successful synthesis of both possible O- and N- glucosides of a 7-hydroxypteridine is reported. The direct glucosidation of 4-dimethylamino-7-hydroxypteridine with acetobromoglucose led to 4-dimethylamino-7-(2,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-pteridine while the preparation of the isomeric 8-(2,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-dimethylamino-7-oxodihydropteridine could only be realized starting from 4-amino-6-dimethylaminopyrimidine and glucosidation at the pyrimidine stage. The pteridine glucosides were characterized by U.V. absorption spectra, rotation values and hydrolysis experiments.

#### REFERENCES

- (\*) Teil der Dissertation D. Söll, Technische Hochschule Stuttgart 1962.  
 (1) XXVIII. Mittell.: D. Söll und W. Pfeleiderer, *Ber.*, **96**, 2977 (1963).  
 (2) E. Fischer und B. Helferich, *Ber.*, **47**, 210 (1914).  
 (3) W. Pfeleiderer und R. Lohrmann, *Ber.*, **95**, 738 (1962).  
 (4) W. Pfeleiderer und F. Reisser, *ibid.*, **95**, 1621 (1962).  
 (5) W. Pfeleiderer, R. Lohrmann, F. Reisser und D. Söll, *Pteridine Chemistry*, Pergamon Press 1964, z. Zt. im Druck.  
 (6) H. S. Forrest, R. Hull, H. J. Rodda und A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, **3** (1951).  
 G. W. Kenner, *Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe*, **8**, 96 (1951).  
 J. Baddiley in *Nucleic Acids*, ed. Chargaff und Davidson, Academic Press, New York 1955, Bd. I, 137.  
 (7) A. Holland, B. Lythgoe und A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 965 (1948).  
 (8) J. Lee, U. V. Solmssen und L. Berger, *Amer. Pat.* **2,384,102** (1945); *C. A.*, **40**, 2854 (1946).  
 (9) G. A. Howard, G. W. Kenner, B. Lythgoe und A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 861 (1946).  
 (10) G. W. Kenner, C. W. Taylor und A. R. Todd, *ibid.*, 1620 (1949).  
 (11) C. E. Ballou, *Advances Carbohydrate Chem.*, **9**, 59 (1954).  
 (12) F. Micheel und A. Hessing, *Ber.*, **94**, 1814 (1961).  
 (13) B. R. Baker, J. P. Joseph und R. E. Schaub, *J. Org. Chem.*, **19**, 631 (1954).

Received December 10, 1963