

PHOTOLYSE VON ADENIN-1-N-OXID

von F. Cramer und G. Schlingloff

Chemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt
der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen.

(Received 12 September 1964)

Im Vergleich zu den natürlichen Pyrimidinbasen zeigen die Purine als Bausteine der Nucleinsäuren eine nur geringe Empfindlichkeit gegen UV-Strahlung (1-3). Adenin und seine Derivate können sehr leicht in 1-N-Oxide überführt werden (4-6), die eine hohe UV-Sensibilität aufweisen (7,8). Dadurch erhält man die Möglichkeit, auch diese Purin-Derivate photochemisch zu verändern.

Die Photolyse des Adenosin-1-N-oxides (4) wurde mit einem Niederdruck-Quarzbrenner (9) durchgeführt, der bei der Wellenlänge 253,7 m μ eine besonders hohe Strahlungsintensität besitzt. Die kurzwellige Strahlung < 230 m μ wurde durch ein Filter aus 10%iger Essigsäure absorbiert (10).

Neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten konnten drei Hauptprodukte durch Papierchromatographie und Rekrystallisation isoliert werden :

A) Isoguanosin (II), das leicht an seinem charakteristischen UV-Absorptionsspektrum (11) zu erkennen ist.

TABELLE

UV-Absorption in	λ max.	$\epsilon \cdot 10^3$	λ max.	$\epsilon \cdot 10^3$
0,05 n HCl	283 m μ	12,6	235 m μ	6,2
Wasser	292 m μ	11,1	248 m μ	8,7
0,05 n NaOH	285 m μ	10,6	248 m μ	8,2

Analyse: (C₁₀H₁₃O₅N₅) Ber. C 42,55 H 4,64 N 24,73

Gef. C 42,27 H 4,75 N 24,51

Schmp. 243-245° unkorrr. (Zers.) (Lit. (11) 245-247°). Auch das IR-Spektrum entspricht den in der Literatur veröffentlichten Angaben (11).

B) Adenosin (III) wurde charakterisiert durch Bestimmung seiner UV-Absorption, seines IR-Spektrums, Schmp. und R_F-Wertes.

C) 4-Ureido-5-cyano-imidazol-3- β -D-ribosid (IV).

Schmp. 206° unkorrr. (Zers.)

Analyse: (C₁₀H₁₃O₅N₅) Ber. C 42,55 H 4,64 N 24,73

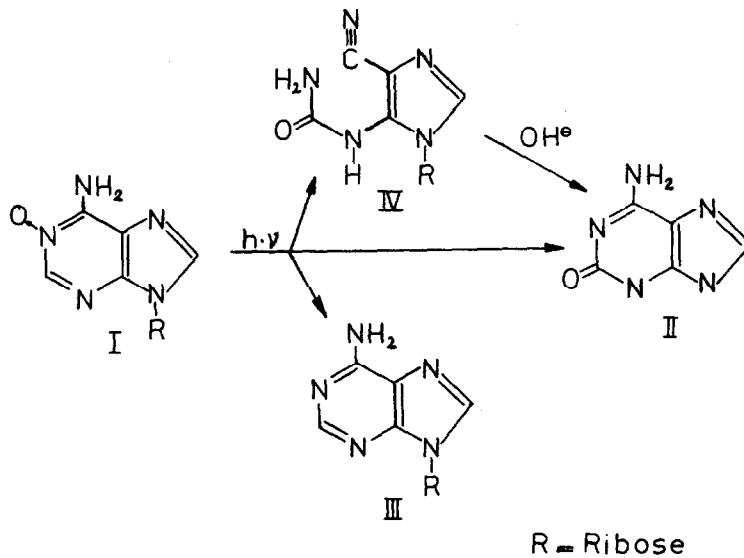
Gef. C 42,37 H 4,65 N 24,62

UV-Absorption in Wasser: max. 229 m μ $\epsilon = 8,5 \cdot 10^3$

Das IR-Spektrum (KBr) weist eine Nitrilbande bei 2237 cm⁻¹ auf. Die Verbindung (IV) kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure und zyklisiert in ungepufferter wäßriger Lösung sehr langsam (quantitativ in drei Monaten), bei pH 10 in 20 Stdn. zum Crotonosid (II), dessen Schmp., UV-Absorption und IR-

Spektrum mit den Literaturwerten (11) übereinstimmen

Analyse: (C₁₀H₁₃O₅N₅) Ber. C 42,55 H 4,64 N 24,73
 Gef. C 42,31 H 4,83 N 24,59



Nach Photolyse einer $0,447 \cdot 10^{-6}$ molaren Lösung von Adenosin-1-N-oxid in Wasser (\sim pH 6) wurden durch papierchromatographische Auftrennung in den Systemen Isopropanol/1%-ige Ammonsulfatlösung 2:1 (12) und Isobuttersäure/konz. Ammoniak/Wasser 66:1:33 (13) folgende Ausbeuten bestimmt:

Adenosin-1-N-oxid (5 %), Adenosin (III) (10 %), Crotonosid (II) (20 %) und die Verbindung (IV) (20 %).

Photolysiert man im alkalischen Milieu bei pH 10, so erhält man infolge Zyklisierung der Verbindung (IV) 60 % Crotonosid (vergl. Fig. 1). Dagegen erhöht sich die Adenosinausbeute im sauren Bereich. Nach Photolyse von Adenosin-1-N-oxid in 0,01 n H_2SO_4 wurden neben 25 % Adenosin-1-N-oxid, 7 % Crotonosid, 5 % der Verbindung IV, und 25 % Adenosin festgestellt.

Durch Photolyse von Adenin-1-N-oxid entsteht ebenfalls als eines der Hauptprodukte die entsprechende Cyanverbindung, deren IR-Spektrum eine Nitrilbande bei $2220-2230\text{ cm}^{-1}$ zeigt, deren UV-Spektrum bei $248\text{ m}\mu$ ein Absorptionsmaximum besitzt und die in wäßriger Lösung bei pH 13 zum Isoguanin zyklisiert in Analogie zu dem 1-Methyl-4-ureido-5-cyanimidazol (14) ($\lambda_{\text{max.}}$ in 0.1 n HCl $246\text{ m}\mu$, $\epsilon\ 9,9 \cdot 10^3$, IR-Bande bei $4,5\ \mu$).

PolyA-1-N-oxid (6) lässt sich ebenfalls leicht photolysieren. Nach Alkaliabbau des Photolyseproduktes wurde im Chromatogramm ein Fleck beobachtet, der nach Elution in Wasser ein UV-Absorptionsspektrum zeigte, das dem Isoguanosin-Spektrum glich.

Wir danken Herrn Dr. H. Hettler für wertvolle Ratschläge.

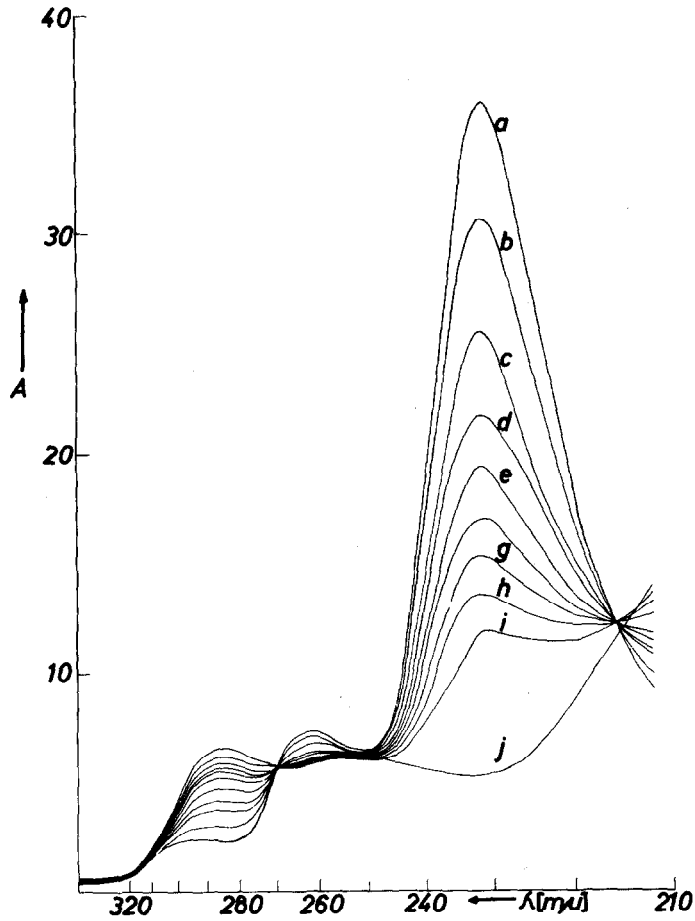


FIG.1 Zeitlicher Verlauf der Photolyse des Adenosin-1-N-Oxid
des [$\lambda_{\text{max.}} = 232,5 \text{ m}\mu, \epsilon = 40,8 \cdot 10^3; \lambda_{\text{max.}} = 260 \text{ m}\mu, \epsilon = 9,2 \cdot 10^3$
(4)]. Kurve a: Absorptionsspektrum des Adenosin-1-N-Oxi
des. Kurve b-i: Änderung des Absorptionsspektrums nach
jeweils 30 sec. Kurve j: Absorptionsspektrum nach
10-minütiger Bestrahlung.

LITERATURVERZEICHNIS.

- 1) M.Y. Kland und L.A. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6187 (1957)
- 2) D. Shugar und K.L. Wirzchowski, Postepy Biochem. 4, Suppl., 243 (1958)
- 3) D. Shugar, in The Nucleic Acids Vol. III p. 63
E. Chargaff and J.N. Davidson, Academic Press
New York 1960
- 4) M.A. Stevens, D.I. Magrath, H.W. Smith und G.B. Brown,
J. Amer. chem. Soc. 80, 2755 (1958).
- 5) F. Cramer und K. Randerath, Angew. Chem. 70, 571 (1958)
- 6) F. Cramer und H. Seidel, Z. Naturforsch. 18b, 164 (1963)
- 7) G. Levin und G.B. Brown, Federation Proc. 21, 372 (1962)
- 8) G.B. Brown, G. Levin und S. Murphy, Biochemistry 3,
880 (1964)
- 9) Type NK 6/20 der Quarzlampengesellschaft, Hanau/Main,
Strahlungsleistung nach Werksangaben 0.9 W bei 253,7 m μ
- 10) M. Errera, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam], 8, 30
(1952)
- 11) J. Davoll, J. Amer. chem. Soc. 73, 3174 (1951)
- 12) N. Anand, V. Clark, R. Hall und A.R. Todd,
J. chem. Soc. [London] (1952) 3665
- 13) R.F. Steiner und R.F. Beers; Polynucleotides p. 362
Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1961
- 14) E. Shaw; J. org. Chemistry 27 883 (1962)