

DIE SYNTHESE DES UROTHIONS

Atsushi Sakurai und Miki Goto

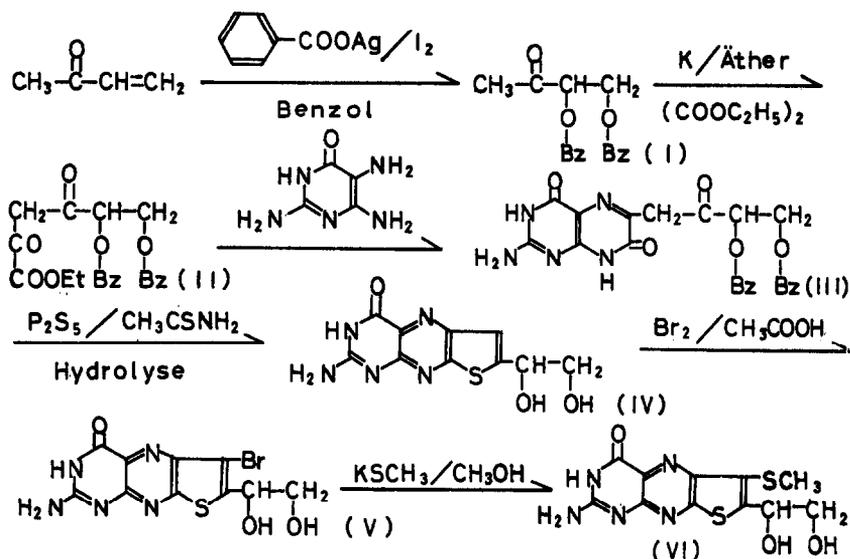
Chemisches Institut, Gakushuin Universität

Toshima-Ku, Tokyo

(Received in Germany 12 February 1968; received in UK for publication 18 March 1968)

Aufgrund der Abbaureaktionen und der Synthese einer Modellverbindung wurde die Struktur eines 7-Amino-2-(α, β -dioxo-äthyl)-3-methylthio-5-oxy-thieno (3, 2-g)pteridins (VI) für das Urothion vorgeschlagen (1).

VI wurde nach folgendem Schema synthetisiert und die Identität der synthetisierten Substanz mit dem Urothion festgestellt.



Methyl-(α, β -dibenzoxyäthyl)keton (I) wurde aus Methylvinylketon durch Erhitzen mit Silberbenzoat und Jod im trockenen Benzol in 33-proz. Ausbeute erhalten. Farblose Kristalle (aus n-Hexan) mit Schmp. 84-85°

C₁₈H₁₆O₅ Ber. C 69.22 H 5.16 Gef. C 69.07 H 5.25

I lieferte bei der Behandlung mit Oxalsäure-diäthylester im absol. Äther bei Gegenwart von Kalium das K-Salz des 2,4-Diketo-5,6-dibenzoxycaprinsäure-äthylesters (Ausb. 63 %) (entspr. Lit. 2).

$C_{22}H_{19}O_8K$ Ber. C 58.65 H 4.25 Gef. C 56.64 H 4.30

Behandlung vom K-Salz mit verd. Schwefelsäure lieferte die freie Säure (II). Farblose Kristalle (aus n-Hexan) mit Schmp. $92-96^{\circ}$ (Ausb. 31 %, bez. auf I).

2-Amino-4,7-dioxy-6-(2-oxo-3,4-dibenzoxybutyl)pteridin (III) wurde aus 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin-HCl durch Erhitzen mit II im wäßr. Methanol-Morpholin hergestellt (entspr. Lit. 3). Das Produkt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Äthanol) gereinigt. Dunkelgelbe Kristalle (aus Äthanol), die sich bei $255-270^{\circ}$ zersetzen (Ausb. 48 %).

$C_{24}H_{19}N_5O_7$ C 58.89 H 3.91 N 14.31 Gef. C 57.03 H 4.69 N 14.05

III lieferte durch Erhitzen mit P_2S_5 im Thioacetamid 7-Amino-2-(1,2-dioxy-äthyl)-5-oxy-thieno (3,2-g)pteridin (IV). Thioacetamid wurde durch Sublimation entfernt und das Produkt mit Methanol extrahiert (Soxhlet). Das erhaltene dunkelgelbe Produkt wurde mit 0.1 N Natronlauge verseift und durch Chromatographie an Florisil (50 % Aceton) und Cellulose (iso-Propanol/1 % Ammoniak 2:1) gereinigt. Gelbe Kristalle (aus 0.1 N NaOH/0.1 N HCl), die sich bei $240-255^{\circ}$ zersetzen. Ausb. 14 %.

Einwirkung von Brom auf IV im Eisessig bei Raumtemperatur lieferte 7-Amino-3-bromo-2-(1,2-dioxy-äthyl)-5-oxy-thieno (3,2-g)pteridin (V). Gelbe Kristalle (aus Methanol), die sich bei $240-250^{\circ}$ zersetzen (Ausb. 68 %).

$C_{10}H_8N_5O_3SBr$ Ber. Br 22.31 Gef. Br 22.01

7-Amino-2-(1',2'-dioxy-äthyl)-3-methylthio-5-oxy-thieno (3,2-g)pteridin (VI) wurde durch Erhitzen von V mit Kalium und MeSH im absol. Methanol (Bombenrohr) hergestellt. Das Produkt wurde durch Chromatographie an Florisil (Aceton/1 % Ammoniak 1:1) und Cellulose (iso-Propanol/1 % Ammoniak 2:1) gereinigt. Gelbe Kristalle (aus 0.1 N NaOH/0.1 N HCl), die sich bei $260-270^{\circ}$ zersetzen. Ausb. 6 %.

$C_{11}H_{11}N_5O_3S_2 \cdot H_2O$ Ber. N 20.40 S 18.65 Gef. N 20.05 S 18.86

Abbildung 1: UV-Spektren vom Urothion: ——— in 0.1 N NaOH,
 — — — in 0.1 N HCl, und von VI: — · — · — in 0.1 N
 NaOH, - - - - - in 0.1 N HCl

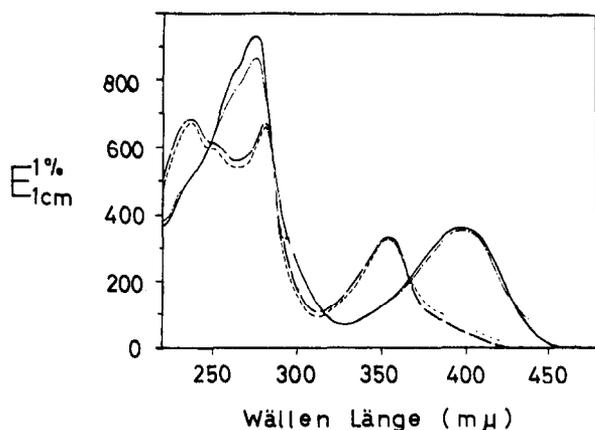


Tabelle 1: R_f -Wert vom Urothion und synthet. VI

Laufmittel	Urothion	VI
<u>n</u> -Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:1)	0.41	0.41
<u>iso</u> -Propanol/1 % Ammoniak (2:1)	0.38	0.38
<u>iso</u> -Propanol/2 % Amm. -acetat (1:1)	0.40	0.40
4 % Na-Citrat	0.14	0.14

Das erhaltene Thienopteridin (VI) zeigt fast gleiche UV-Spektren wie des Urothions (Abbildung 1) und erweist sich auch in seinen sonstigen Eigenschaften diesem Farbstoff identisch (Sulfon-Bildung durch Behandlung mit einer Permanganat-Lösung, Thiophanopteridin-Bildung durch Behandlung mit Raney-Nickel, Pterin-6-propionsäure-Bildung durch die Hydrierung mit Raney-Nickel und danach Perjodat- und Luft-Oxydation, 6-Carboxy-7-sulfonylpterin-Bildung durch Permanganat-Oxydation (erhitzt), Urothionaldehyd-Bildung durch Behandlung mit einer Lösung von KJO_4 , u. s. w.). Die Identität des Urothions mit dem synthet. Material wurde ferner durch Papierchromatographie festgestellt (Tabelle 1).

Wir danken Herrn Professor Dr. Friedhelm Korte für die warme Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Goto, A. Sakurai, K. Ohta und H. Yamakami, Tetrahedron Letters No. 45, 4507 (1967)
- 2 R. Tschesche und H. Schäfer, Chem. Ber. 88, 81 (1955)
- 3 R. Tschesche und A. Glaser, Chem. Ber. 91, 2081 (1958)