

MOLEKULARFORMEL DER DROSOPTERINE

Katsura Sugiura und Miki Goto

Chemisches Institut, Gakushuin Universität

Toshima-Ku, Tokyo

(Received in Germany 17 August 1970; received in UK for publication 9 September 1970)

Die bisher vorgeschlagenen Strukturen der Drosopterine (1-3) sind noch wenig überzeugend. In der vorigen Mitteilung berichteten wir über die Synthese der Drosopterine aus 7,8-Dihydropterin mit α -Hydroxyacetessigsäure sowie mit β -Hydroxy- α -ketobuttersäure (4).

Freie Drosopterine (0.5 g) (I) wurden aus frischen Taufiegen (2.5 kg) rein isoliert; pKa 1.5 (++) und 9.0 (+) (spektroskopisch bestimmt) (UV-Spektren: Abb. 1). Die Suspension von I in Wasser wurde mit wenig 0.01 N Salzsäure versetzt (pH 5.9), I-Monochlorid mit Methanol-Äther ausgefällt und ferner mit Methanol-Äther-Wasser gereinigt. I-Dichlorid wurde aus der Lösung von I in 2.2 %iger methanol. Salzsäure mit Äther ausgefällt. Aufgrund der Cl-Gehalte wurde das Molekulargewicht für die freien Drosopterine zu 440 errechnet. Ebenfalls wurde I-Monoacetat aus 0.01 N Essigsäure und Methanol-Äther hergestellt. I-Dichlorid wurde mit methanol. Lösung der Pikrinsäure erhitzt; dabei lieferte es I-Dipikrat. Kristallisierung von I-Dipikrat aus 50 %igem Methanol oder Erhitzen von I-Dichlorid mit wässriger Pikrinsäure lieferte I-Monopikrat (UV-Spektren: Abb. 2). Durch Absorptionen um 505 und 355 m μ wurde 408 \pm 20 als Molekulargewicht der Drosopterine errechnet (5). I-Monopikrat wurde in 5 %igem Ammoniak gelöst und die entstandenen Pikrinsäure und Drosopterine durch Chromatographie an Sephadex G-25 gereinigt. Entwickelt wurde mit 0.01 %igem Ammoniak. Die Menge der entstandenen Pikrinsäure und Drosopterine bestimmten wir durch UV-Absorption. Die Analyse ergab, daß 1 Mol Pikrinsäure von 1 Mol Drosopterin gebunden wurde. I (1 mg) wurde durch Erhitzen mit 0.15 N Natronlauge

abgebaut und danach mit Permanganat oxydiert; dabei entstand 0.37 mg Pterin-6-carbonsäure (Ausbeute 71 %; Molekulargewicht 436). Die Tabelle I zeigt Elementaranalysen der Drosopterine.

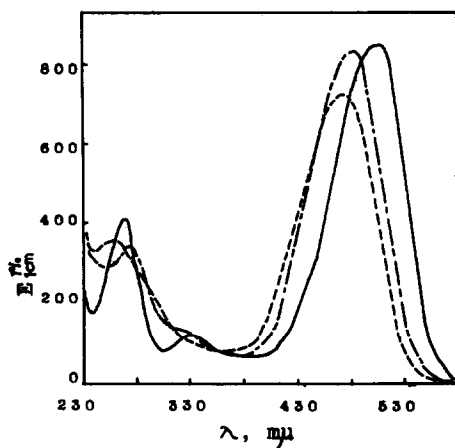
Tabelle I:

	C	H	N	Cl%
<u>I</u> (freie Form)	43.00	4.55	31.89	
$C_{15}H_{16}O_4N_{10} \cdot 2H_2O(436)$:	41.28	4.59	32.11	
<u>I</u> -Dichlorid	38.76	4.36	28.45	14.8
$C_{15}H_{16}O_4N_{10} \cdot 2HCl$:	38.05	3.81	29.60	15.0
<u>I</u> -Monochlorid	39.60	4.54	30.56	7.91
$C_{15}H_{16}O_4N_{10} \cdot HCl \cdot H_2O$:	39.60	4.18	30.80	7.81
<u>I</u> -Monoacetat	42.64	4.40	29.92	
$C_{15}H_{16}O_4N_{10} \cdot CH_3CO_2H \cdot H_2O$:	42.68	4.60	29.29	
<u>I</u> -Dipikrat	38.02	2.85	25.58	
$C_{15}H_{16}O_4N_{10} \cdot 2C_6H_5N_3O_7$:	37.76	2.56	26.11	
<u>I</u> -Monopikrat	39.14	3.44	27.70	
$C_{15}H_{16}O_4N_{10} \cdot C_6H_5N_3O_7 \cdot H_2O$:	38.95	3.25	28.13	

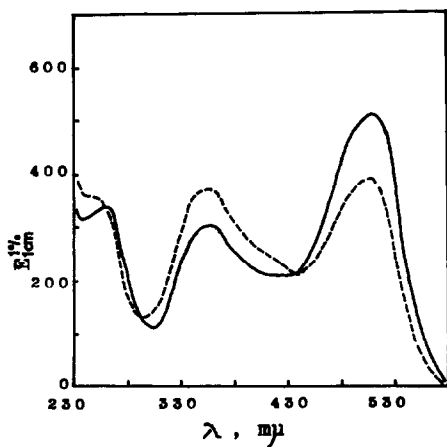
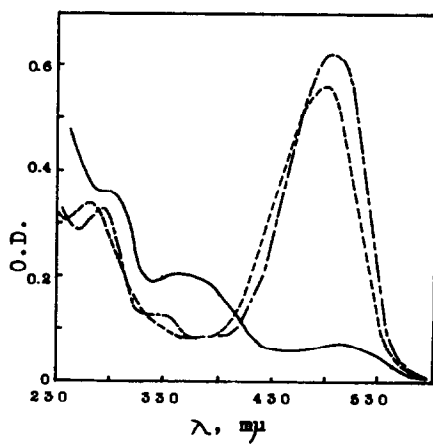
Die Proben wurden 1 Std. bei 70° und 10^{-2} Torr über P_2O_5 getrocknet.

Die Methylierung der Drosopterine (Drosopterinlösung und Isodrosospterin) mit Dimethylsulfat in wässriger Na-Carbonatlösung verläuft auch zweistufig. Monomethylderivate zeigen die gleichen UV- und ORD-Kurven wie die des Drosopterins und Isodrosospterins. Dimethylderivate zeigen jedoch ein verschiedenes UV-Spektrum in alkalischen Lösungsmitteln (Abb. 3) und keine bemerkenswerte ORD-Absorption.

Aus diesen Ergebnissen wird als Molekularformel der Drosopterine (Drosospterin und Isodrosospterin) $C_{15}H_{18,20,22}O_6N_{10}$ vorgeschlagen, das jedoch wenigstens zwei Mol Kristallwasser, das durch Salzbildung ersetzt werden kann, enthält (s. Tabelle I).

Abbild. 1: UV-Spektren von I:

— in 0.1 N NaOH,
 - · - in 0.1 N NH_4Cl
 ---- in 0.1 N HCl

Abbild. 2: UV-Spektren von
I-Monopikrat (—) und
I-Dipikrat (----) in 0.1
 N NaOH/33%igem Äthanol.Abbild. 3: UV-Spektren von
 Dimethyl-I

— in 0.1 N NaOH
 - · - in H_2O
 ---- in 0.1 N HCl

Die Strukturen der Drosopterine mit Hilfe der NMR-Spektren werden an anderem Ort näher diskutiert.

Wir danken Herrn Professor Dr. Friedhelm Korte recht herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. M. Viscontini, E. Hadorn und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* 40, 579 (1957).
2. M. Viscontini und E. Möhlmann, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1679 (1959).
3. W. Pfeleiderer, *Proceedings of 4th International Congress on Pteridines in Toba*, 1969.
4. K. Sugiura, M. Goto und S. Nawa, *Tetrahedron Letters* No. 34, 2963 (1969).
5. K.G. Cunningham, W. Dawson und F.S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 2305 (1951).