

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 Taufliegen (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+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.

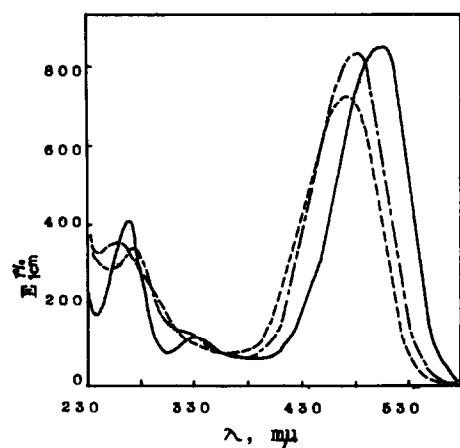
Tabelle I:

	C	H	N	Cl%
I (Freie Form) $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (436):	43.00 41.28	4.55 4.59	31.89 32.11	
<u>I</u> -Dichlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_{10} \cdot 2\text{HCl}$:	38.76 38.05	4.36 3.81	28.45 29.60	14.8 15.0
<u>I</u> -Monochlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_{10} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$:	39.60 39.60	4.54 4.18	30.56 30.80	7.91 7.81
<u>I</u> -Monoacetat $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_{10} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$:	42.64 42.68	4.40 4.60	29.92 29.29	
<u>I</u> -Dipikrat $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_{10} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$:	38.02 37.76	2.85 2.56	25.58 26.11	
<u>I</u> -Monopikrat $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	39.14 38.95	3.44 3.25	27.70 28.13	

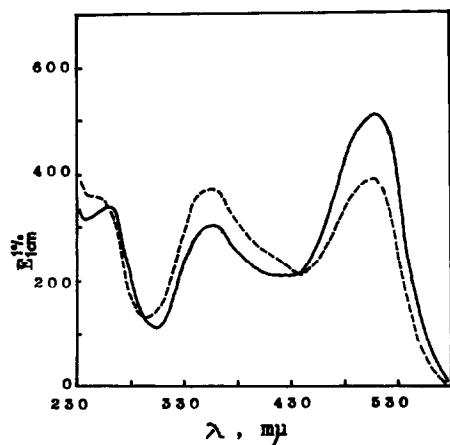
Die Proben wurden 1 Std. bei 70° und 10^{-2} Torr über P_2O_5 getrocknet.

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

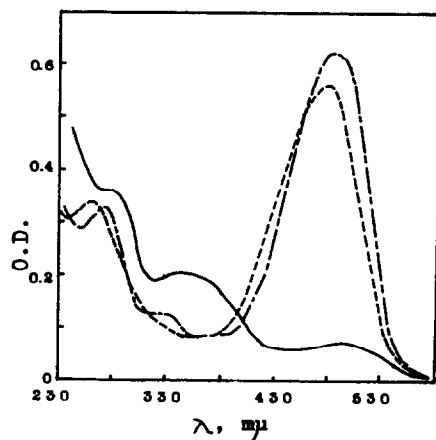
Aus diesen Ergebnissen wird als Molekularformel der Drosopterine (Drosopterin und Isodrosopterin) $\text{C}_{15}\text{H}_{18,20,22}\text{O}_6\text{N}_{10}$ vorgeschlagen, das jedoch wenigstens zwei Mol Kristallwasser, das durch Salzbildung ersetzt werden kann, enthält (s. Tabelle I).



Abbild. 1: UV-Spektren von I:
 — in 0.1 N NaOH,
 - - - in 0.1 N NH₄Cl
 - · - 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 H₂O
 - · - 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. Pfleiderer, 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).**