

MASSENSPEKTREN VON EINIGEN NATÜRLICH VORKOMMENDEN PTERINEN

Yasuo Iwanami und Miki Akino

Department of Chemistry, Sasaki Institute, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku und  
Department of Biology, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-ku, Tokyo, Japan  
(Received in Germany 21 June 1972; received in UK for publication 22 June 1972)

Wir beschreiben hier zum ersten Male die Bestimmung der Massenspektren von 6-Methylpterin (I)\*, 6-Carboxypterin (II), Biopterin (III), und Sepiapterin (IV). Wegen des geringen Dampfdrucks dieser Substanzen war es bisher nicht möglich, die Massenspektren dieser natürlich vorkommenden Pterine zu bestimmen. Deshalb wurden die Massenspektren von I und III nur über ihre Acetylderivate ermittelt (2). Aufgrund unserer Erfahrungen mit der Massenspektromanalyse anderer synthetischer und natürlicher Pterine ist es uns gelungen, I, II, III und IV mit der Direkteinlassmethode im JEOL-1SG- und im Hitachi-RMS-4-Massenspektrometer unter gewissen Bedingungen (Ionisierungsenergie 75 eV, Ionisierungsstrom 200  $\mu$ A, Beschleunigungsspannung 8 kV, Temperatur der Ionenquelle 200 - 400°) zu verdampfen.

Abb. 1 und 2 zeigen die Massenspektren von III und IV. Eine Interpretation des Fragmentierungsprozesses ist in Schema 1 und 2 dargestellt.

---

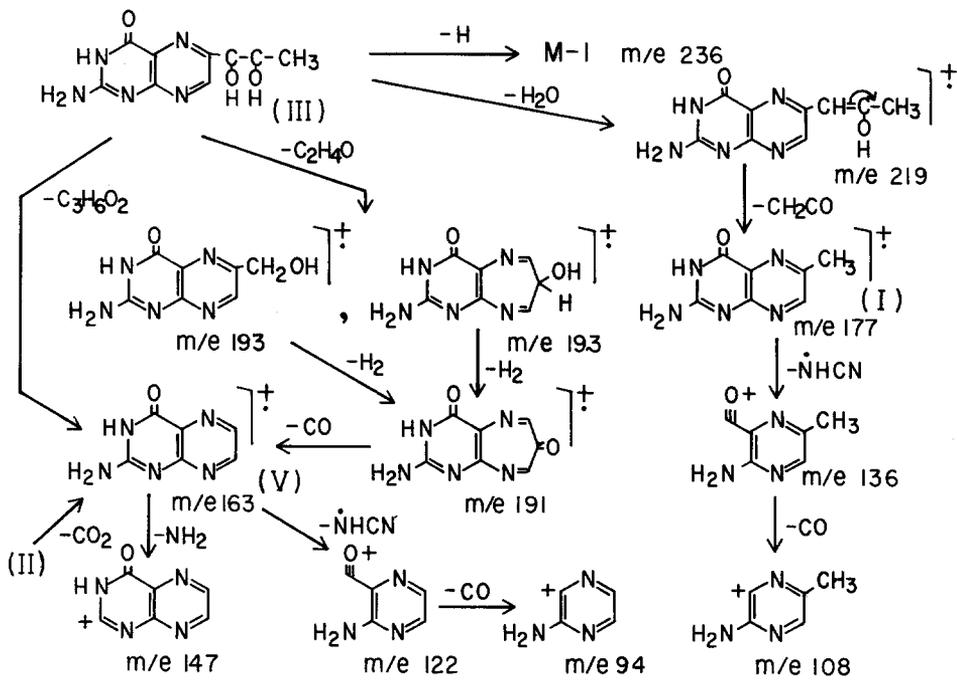
\*In einem kürzlich erschienenen Aufsatz (1) wurde das Massenspektrum von I als Identifizierungsmittel erwähnt, aber ohne genaue Angaben über die Fragmentierung.

Das Fragmentierungsbild von I unterscheidet sich von dem seines Acetyl-derivats im wesentlichen nur durch die im ersten Stadium auftretende Ketten-Ausscheidung. In Massenspektren von III bildet meist das I entsprechende Ion mit der Masse 177 die höchste Spitze, und die folgende Zersetzung kann ebenso wie bei I interpretiert werden (Schema 1). Es kommen aber auch andere Prozesse vor, die wir in unserm Schema ebenfalls dargestellt haben. Überraschend ist die Fragmentation unter Verlust der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei III. Bei II sieht es ebenso aus wie beim Pterin (V) oder beim acetylierten Pterin (2) nach dem Verlust der  $\text{CO}_2$ -Gruppe.

Zwischen den Strukturisomeren von III und IV bestehen deutliche Unterschiede. Bei IV treten  $M$ -( $m/e$  237)- und  $M - 18$ -Ionen auf, bei III dagegen  $M - 1$ -,  $M - 18$ - und  $M - (18 + 17)$ -Ionen. Bei IV können wir zwei Prozesse unterscheiden (Schema 2). Dass das Ion der Masse 165 die höchste Spitze bildet, ist vermutlich auf das durch Umlagerung entstandene 8-Methylguanin-Ion zurückzuführen. Unter den hier untersuchten vier Pterinen ist IV die einzige Verbindung, die einen 7.8-Dihydropterin-Ring hat. Darauf sind wohl die Besonderheiten dieses Fragmentierungsprozesses zurückzuführen. Unsere Annahme, dass bei IV die ganze Seitenkette auf einmal eliminiert wird, beruht darauf, dass metastabile Spitzen auftreten, die den Übergängen von 237 nach 193 und von 193 nach 165 entsprechen. Die Bildung des Dihydropteridium-Ions ( $m/e$  164) direkt aus dem  $M$ -( $m/e$  237)-Ion ist ebenfalls durch das Auftreten eines metastabilen Ions belegt.

Die elementaren Bestandteile der Fragmentierungslionen stimmen mit den Resultaten überein, die wir mit der Hochauflösungs-Massenspektrometrie erhalten haben und über die wir an anderer Stelle berichten werden.

- 1) T. Lloyd, T. Mori, und S. Kaufman, *Biochemistry*, 10, 2330 (1971).
- 2) K. Kobayashi und M. Goto, "Chemistry and Biology of Pteridines," Kokusai-Bunken-Sha, Tokyo, p. 57, 1970.



Schema 1

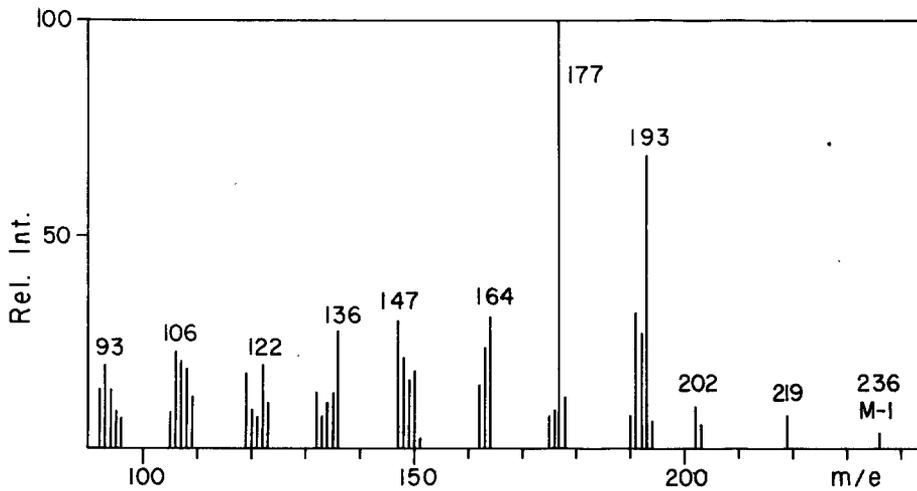
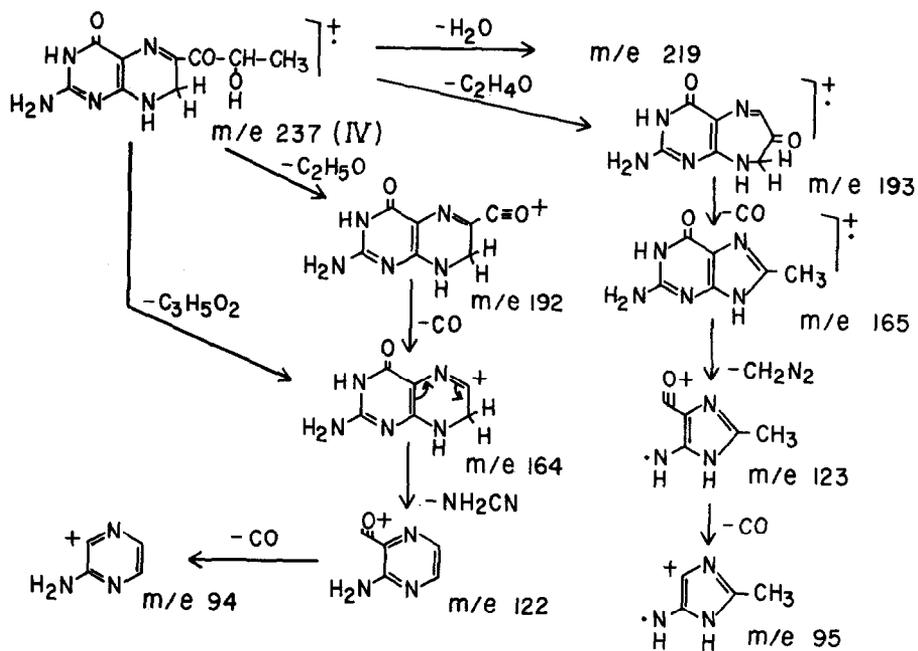


Abb. 1. Massenspektrum von Biopterin (III).



Schema 2

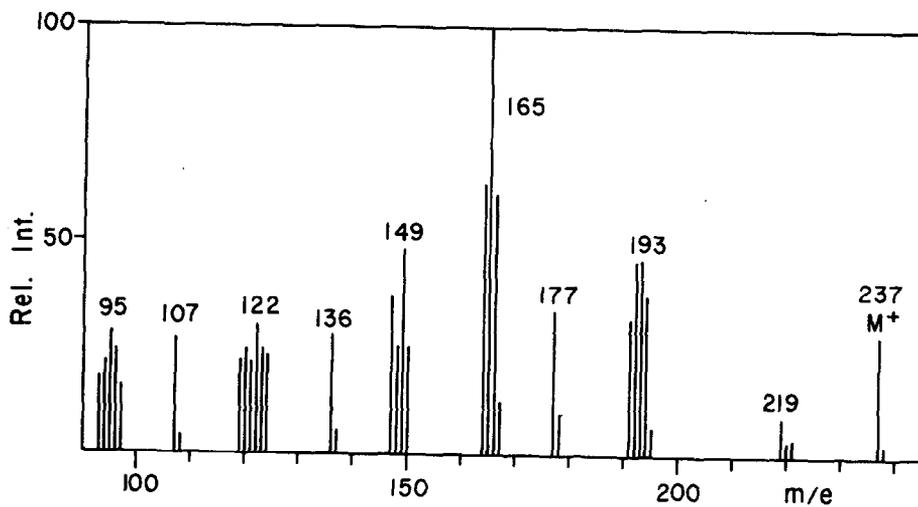


Abb. 2. Massenspektrum von Sepiapterin (IV).