

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass das Kondensationsprodukt aus Dioxyaceton und 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin das 2-Amino-6-oxy-8-oxy-methylpteridin enthält, während im Kondensationsprodukt aus Glycerin-aldehyd und 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin das 2-Amino-6-oxy-9-oxy-methylpteridin vorliegt. Ersteres lässt sich mit p-Aminobenzoylglutaminsäure zur Pteroylglutaminsäure (Folsäure) kondensieren.

In der Kondensation von Glycerinaldehyd-ditoluolsulfonsäure-ester mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und p-Aminobenzoylglutaminsäure bei Gegenwart von Natriumjodid wurde eine neue Folsäure-Synthese gefunden.

2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin lässt sich mit Diisonitrosoaceton zum 2-Amino-6-oxy-8 (oder 9)-oximinomethylpteridin kondensieren. Aus Diaminoaceton und 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin wurde ein 2-Amino-6-oxy-oxymethylpteridin erhalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

109. Über Kondensationsprodukte von 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin mit Zuckern

von P. Karrer und R. Schwyzer.

(22. III. 48.)

Kürzlich¹⁾ haben wir Kondensationsprodukte von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin mit Glucose und Fructose beschrieben, in denen zwei verschiedene 2-Amino-6-oxy-tetraoxybutyl-pteridine vorliegen. Die eine Verbindung enthält die Tetraoxy-butylgruppe in 8-, die andere in 9-Stellung der Pteridinmolekel.

In einer später erschienenen Mitteilung²⁾ beziehen sich *H. S. Forrest* und *James Walker* auf unsere Untersuchungsergebnisse und behaupten, dass bei Verwendung von Glucose und Fructose identische Pteridine entstünden. Die englischen Autoren haben dabei übersehen, dass sie unter anderen Versuchsbedingungen als wir arbeiteten. Nach ihren Angaben benutzten sie das Verfahren von *H. Ohle* und *M. Hielscher*³⁾,

¹⁾ P. Karrer, R. Schwyzer, B. Erden und A. Siegwart, Helv. **30**, 1031 (1947).

²⁾ Nature **161**, 308 (1948).

³⁾ B. **74**, 13 (1941).

bei welchem die Kondensation des o-Diamins mit dem Zucker unter Zusatz von Phenylhydrazin vorgenommen wird. Dabei bildet sich intermediär das Oson (vgl. die Angaben von *Ohle* l. c.), das sich hierauf mit dem o-Diamin umsetzt. Da Glucose und Fructose identische Osone geben, sind die Resultate von *Forrest* und *Walker* erklärlich.

Bei unseren Versuchen¹⁾ wurde unter anderen Bedingungen gearbeitet, nämlich in essigsaurer Lösung, ohne Phenylhydrazinzusatz. Dass unter diesen Umständen Aldosen und Ketosen mit 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin verschiedene Pteridine bilden, geht auch aus einer gleichzeitig in dieser Zeitschrift²⁾ erscheinenden neuen Veröffentlichung hervor. Wir haben unsere früheren Versuche öfters wiederholt. Die spez. Drehung des Kondensationsproduktes aus 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin mit Glucose wurde ungefähr in der früheren Höhe gefunden: $[\alpha]_D^{18} = -72^\circ$ (in verdünnter Natronlauge); dagegen sind am Fructose-Kondensationsprodukt neuerdings höhere spez. Drehungen gemessen worden. Das Kondensationsprodukt verhält sich optisch nicht einheitlich; nach zweimaliger Krystallisation (aus Wasser) betrug $[\alpha]_D = -29,3^\circ$ nach einer weiteren Krystallisation aus sehr verdünnter Salzsäure ($p_H 4$) $-62,0^\circ$, nach einer vierten Krystallisation aus Wasser $-75,1^\circ$.

Diese Uneinheitlichkeit ist voraussichtlich darauf zurückzuführen, dass sich bei der Kondensation des Triamino-oxypyrimidins mit Fructose isomere Formen gebildet haben.

Wenn man 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin ohne Hydrazin mit Aldosen kondensiert, so wie wir dies s. Zt. getan haben, und diese Verbindung auf Folsäure weiterverarbeitet, entstehen keine biologisch aktiven Produkte. Letzteres ist aber der Fall, wenn man von den Kondensationsprodukten der Ketosen mit 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin ausgeht. In den Kondensaten mit Aldosen steht daher die Tetraoxyalkylgruppe in 9-Stellung, während die Kondensate mit Ketosen wenigstens teilweise den Tetraoxy-butylrest in 8-Stellung enthalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

1) *P. Karrer, R. Schwyzer, B. Erden und A. Siegwart, Helv. 30, 1031 (1947).*

2) *Helv. 31, 777 (1948)*