

OSZILLOGRAPHISCHE POLAROGRAPHIE DER PTERINE

J. KOMENDA, L. KIŠOVÁ

Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie an der Universität J. E. Purkyně in Brno

Nejvhodnějším prostředím pro oscilopolarografické sledování pterinů jsou 1 M-H₂SO₄ a 1 M-NaOH. Byla sledována řada derivátů a stanoven vliv substituce pteridinového jádra na výskyt a počet zářezů. Byl nalezen lineární vztah mezi *Q*-hodnotami redukčních zářezů jednotlivých derivátů a součtem polárních konstant jejich substituentů.

In unseren vorangehenden Arbeiten [1—4] haben wir uns mit dem polarographischen Verhalten verschiedener Pterine und damit, wie dieses Verhalten mit ihrer Struktur zusammenhängt, beschäftigt. Diese Mitteilung fasst die Ergebnisse dieser Studien mittels der oszillographischen Polarographie zusammen.

Polarographisch werden diese Stoffe in einer zweielektronigen Stufe unter gleichzeitigen Verbrauch von Protonen reduziert, ihr Halbstufenpotential ändert sich deshalb mit dem pH-Wert der Lösung und mit dem Ionisationsgrad des Stoffes.

Experimenteller Teil

Die oszillographischen Messungen wurden mit dem Polarskop P 576 und mit Hilfe der strömenden Elektroden nach O. Fischer [5] durchgeführt.

Für das oszillographische Verfolgen haben sich 1 M-H₂SO₄ und 1 M-NaOH am besten bewährt. Sie ermöglichen bei der Messung mit der strömenden Elektrode die schärfste Unterscheidung einzelner Derivate und das Verfolgen der Struktureinflüsse. Zu den Vorteilen dieser Milieus gehört auch die relativ bessere Löslichkeit einiger Derivate.

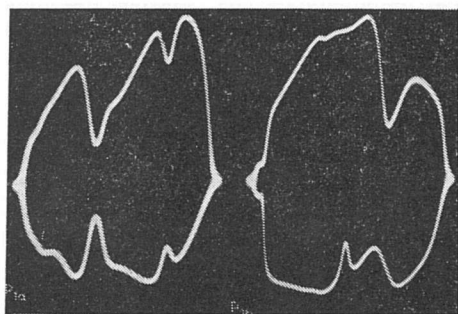


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven des 6-Methylpterins.

1,2 · 10⁻³ M 6-Methylpterin:
a) in 1 M-H₂SO₄; b) in 1 M-NaOH.

Ergebnisse

Als typisches Beispiel des oszillographischen Verhaltens der Pterine werden die Oszillogramme des 6-Methylpterins gezeigt. In der Schwefelsäure entstehen zwei kathodische und zwei anodische Einschnitte (Abb. 1a). Der erste Einschnitt entspricht der reversiblen polarographischen Reduktion zum Dihydroderivat [1]. Die oszillographischen Kriterien zeigen auch auf einen diffusionsbedingten Vorgang. Das Polaro-

gramm dieser Lösung weist eine Stufe, die dem zweiten Einschnitt entsprechen würde, nicht aus. In einem wenig sauerem Milieu ist aber auf den Polaroogrammen eine weitere Stufe offenbar. Diese Stufe erscheint dicht vor der Wasserstoffabscheidung und hat einen

teilweise kinetischen Charakter. Die Vertiefung der Einschnitte mit dem Temperaturanstieg zeigt darauf, dass der Vorgang durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion teilweise geregelt wird.

In 1 *m*-NaOH (Abb. 1b) äussert sich die Reduktion in einem fast reversiblen Einschnitt. Den, bei relativ positiven Potentialen ($Q = 0,07$) erscheinenden Einschnitt bemerkten wir bei mehreren von unseren Derivaten und man kann ihn der Quecksilbersalzbildung zuschreiben. Auf dem gezeigten Oszillogramm des 6-Methylpterins in Natriumhydroxyd erscheint noch ein weiterer anodischer Einschnitt, der bei etwas positiverem Potential liegt als jener, der der Reoxydation der Reproduktionsprodukte entspricht.

Zur Beurteilung des Ursprungs dieses Einschnittes haben wir die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeitsmessungen durchgeführt.

Mit steigender Konzentration vertieft sich der Einschnitt nur zur gewissen Grenze, dann bleibt er konstant. Mit der Erhöhung der Temperatur wird er verkleinert, bis er verschwindet. Seine Tiefe wird auch vermindert, wenn die Länge des Quecksilberstromes in der Lösung verkürzt wird. Das alles weist auf den Kapazitätscharakter dieses Einschnittes hin.

Das oszillographische Verhalten der von uns studierten Derivate ist in der Tabelle I zusammengestellt. Von den Messergebnissen können wir folgende Schlüsse ableiten.

A. Für Schwefelsäurelösung:

1. Die, durch eine oder zwei Oxygruppen in Pyrazinkern substituierten Derivate weisen nicht den zweiten kathodischen und anodischen Einschnitt auf.

2. Die Verschiedenheit der Q -Werte des Xanthopterins auf einer Seite und des Dihydroxanthopterins und 7-Methylxanthopterins auf anderer Seite spricht für eine andere tautomere Form des Xanthopterins in saurer Lösung.

3. Die Q -Werte des Pteridins und des 2-Aminopteridins gehören eigentlich dem substituierten Pyrazin zu. In einer saueren Lösung kommt es nämlich zur reversiblen Spaltung des Pyrimidinkernes [3].

4. Der zweite von den negativen kathodischen Einschnitten des Pteridins ($Q = 0,93$) wird mit der Zeit vertieft, während die anderen verkleinert werden. Er entspricht offensichtlich jener Form des Stoffes, dessen Entstehung wir durch die Polarographie dieses Derivates bewiesen haben und die sich als polarographisch inaktiv verhält [3].

B. Für Natriumhydroxydlösung:

1. Die, durch eine Oxygruppe im Pyrazinkern substituierten Derivate weisen keine der Reduktion entsprechende Einschnitte auf.

2. Alle, im Pyrazinkern substituierten Derivate weisen bei genügender Konzentration (10^{-3} *m*) reversible Einschnitte bei ziemlich positiven Potentialen, die der Quecksilbersalzbildung entsprechen, auf.

3. Auf dem anodischen Zweig erscheint bei positiverem Potential neben dem Reoxydationseinschnitt ein Kapazitätseinschnitt.

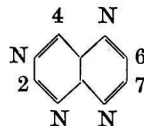
4. Einige, noch in anderen Molekülteilen reduktionsfähige Derivate, wie Pterin-6-aldehyd und Pteridin weisen einen weiteren Einschnitt auf.

Diskussion der Ergebnisse

Den vorangehenden Schlüssen nach, wird das oszillographische Verhalten der Pterinderivate grundsätzlich durch ihre Struktur bestimmt. Es erscheint hier die Möglichkeit der Anwendung der allgemeinen Gleichung für die Halbstufenpotentiale [6].

Tabelle 1

Oszillographisches Verhalten einzelner Pteridine



Nr	Derivat	Substituent in der Stellung				in 1 M-H ₂ SO ₄		in 1 M-NaOH			
		2	4	6	7	Q ₁ kath.	Q ₂ kath.	Q kath.	Q anod.	Q kap. (anod.)	Hg-Salze*
1	4-Oxypteridin	—	OH	—	—	0,32	0,90 + 0,93	0,58	0,55	0,47	—
2	6-Methylpterin	NH ₂	OH	CH ₃	—	0,38	0,75	0,70	0,64	0,49	+
3	Folsäure	NH ₂	OH	f	—	0,38	0,92	0,62	0,58	0,48	+
4	Xanthopterin	NH ₂	OH	OH	—	0,41	—	—	—	—	+
5	Pteridin	—	—	—	—	0,46	0,86 + 0,93	0,39	0,39	—	—
6	2-Aminopteridin	NH ₂	—	—	—	0,47	0,88	0,45	0,45	—	—
7	Dihydroxanthopterin	Im Pyrazinkern hydrogeniertes Xanthopterin				0,49	—	—	—	—	+
8	7-Methylxanthopterin	NH ₂	OH	OH	CH ₃	0,50	—	—	—	—	+
9	6-Methylisoxanthopterin	NH ₂	OH	CH ₃	OH	0,53	—	—	—	—	+
10	Leucopterin	NH ₂	OH	OH	OH	0,69	—	—	—	—	++
11	Pterin 6-aldehyd	NH ₂	OH	CHO	—	0,34	0,68	0,48	0,48 + 0,40		+

* kein Einschnitt: — ein Einschnitt: + verdoppelter Einschnitt: ++

Die entsprechende Korrelation wird in Abb. 2 gezeigt. Die Q -Werte in 1 M-H₂SO₄ (leere Punkte) werden als Funktion der Summe der Polarkonstanten der Substituenten des entsprechenden Derivats eingetragen. Die Polarkonstanten wurden von Dissoziationskonstanten der substituierten 4-Oxypteridine abgeleitet [4]. Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass der, dem Xanthopterin entsprechende Wert einer anderen Struktur entspricht [7]. Aus dem Diagramm der in der Natriumhydroxyldlösung gemessenen

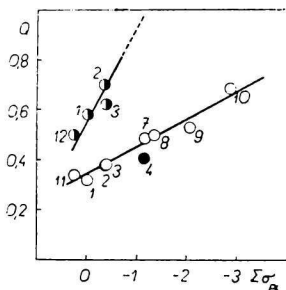


Abb. 2. Abhängigkeit der Q -Werte des Reduktionseinschnittes der Pteridine von der Summe der Polarkonstanten ihrer Substituenten.

Für 1 M-H₂SO₄ leere Punkte (schwarzer Punkt für Xanthopterin), für 1 M-NaOH halbschwarze Punkte. Bezifferung einzelner Derivate wie in der Tabelle 1.

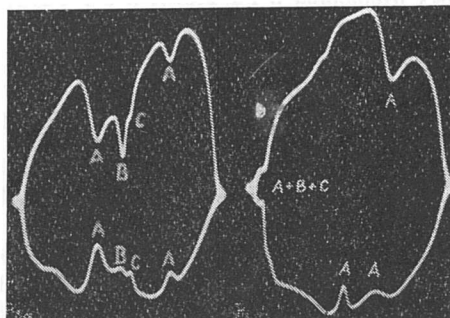


Abb. 3. Oszillopolarographische Untercheidung des 6-Methylpterins (A), 7-Methylxanthopterin (B) und des 6-Methylisoxanthopterin (C). Konzentration $6 \cdot 10^{-4}$ M: a) in 1 M-H₂SO₄; b) in 1 M-NaOH.

Q -Werte (halbschwarze Punkte) ist die Unwahrscheinlichkeit oszillopolarographischer Aktivität jener Derivate ersichtlich, die durch eine Oxygruppe bzw. eine andere Gruppe mit grösserer Polarkonstante substituiert werden.

Die oszillographische Polarographie kann im Gebiet der detaillierten Unterscheidung einzelner Substituenten die polarographische Methode selbstverständlich nicht ersetzen, hauptsächlich wegen der kleineren Genauigkeit der Q -Wertbestimmung, die im Vergleich mit der Genauigkeit der Halbstufenpotentialmessung um eine Ordnung kleiner ist. Im Hinblick auf die Einfachheit der Q -Wertbestimmung ist es möglich diese Methode zur schnellen Orientationsunterscheidung einzelner Derivate und zum halbquantitativen Verfolgen der Synthesen verwenden. Auf der Abb. 3 werden auf diese Weise in einer Mischung 6-Methylpterin, 7-Methylxanthopterin und 6-Methylisoxanthopterin unterschieden.

Zusammenfassung

Es wird das oszillopolarographische Verhalten von elf substituierten Pterinderivaten studiert und der Zusammenhang ihrer Struktur mit dem oszillopolarographischen Verhalten diskutiert. Die allgemeine Gleichung für die Verschiebung der polarographischen Halbstufenpotentiale wird für die oszillopolarographischen Q -Werte verwendet.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЯ ПТЕРИНОВ

Я. КОМЕНДА, Л. КИШОВА

Кафедра теоретической и физической химии университета им. Я. Е. Пуркине
в Брно

Изучается осциллополярографическое поведение одиннадцати замещенных производных птеридина в 1 м- H_2SO_4 и в 1 м- NaOH и обсуждается связь между их строением и осциллополярографическим поведением. Общее уравнение для сдвига полярографического потенциала полуволны применяется к осциллополярографическим значениям Q .

LITERATUR

1. Komenda J., Chem. listy 52, 1065 (1958); Collection 24, 903 (1959). — 2. Komenda J., Kišová L., Koudelka J., Collection 25, 1022 (1960). — 3. Komenda J., Laskafeld D., Collection, im Druck. — 4. Komenda J., Collection, im Druck. — 5. Fischerová E., Fischer O., Chem. zvesti 14, 743 (1960). — 6. Zuman P., Collection 25, 3225 (1960). — 7. Schou M. A., Arch. Biochem. 28, 10 (1950).

Dr. Jaro Komenda, dr. Libuše Kišová, Brno, Kotlářská 2, Katedra teoretické a fyzikální chemie University J. E. Purkyně.