UDC 547.861'853 : 577.164 : 545.33

309. 朝日 豊：薬品のポーラログラフ的研究 (第13報*)

プテリジン類のポーラログラフィー (iii), キサントプテリン

Yutaka Asahi: Polarographic Studies of Pharmaceuticals. XIII.

Polarography of Pteridine Derivatives. (iii). Xanthopterin.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.**)

Xanthopterin undergoes two-electron reduction to form dihydroxanthopterin and its reduction wave is split into several steps by dissociation of the hydroxyls. The apparent pK' obtained from its wave height-pH curve are 11.25 and 11.9, which are larger than pK 6.84 and 9.46. This is explained as the kinetic current due to recombination reaction of proton. The reduction wave of non-dissociating molecule obtained at pH below 8 is accompanied with an adsorption wave and its wave height is not proportional to the concentration but to mercury pressure, decreasing in an organic solvent. Adsorption phenomenon was also confirmed from AC polarography and electrocapillary curve. From the adsorption wave height, the area of electrode occupied by adsorbed molecule was calculated as $55 \text{ \AA}^2$ and the ring plane was assumed to be oriented parallel to the mercury surface. Transition from alkalinity to acidity results in decrease of total wave height, lowering of the degree of fluorescence, and increase of oxidation wave observed in rotating platinum electrode. It is assumed from these facts that 2-amino-4,6-dihydroxypteridine takes the phenoxide form in alkaline medium and about one-half is present as 2-amino-7-hydroxy-7,8-dihydropteridine-4 (3H), 6 (5H)-dione in acid medium. Velocity of transition from the former to the latter is proportional to the concentration of hydrogen ion and is calculated as $\Delta H^* 11,000$ calories and $\Delta S^* -37$ calories. Inverse reaction is proportional to $[\text{OH}^-]$.

(Received May 1, 1959)

キサントプテリン (2-amino-4,6-dihydroxypteridine, XP と略記) は酸化酵素でロイコプテリンに酸化され、FAD などはこの場合の水素運伝体として働くといわれている²⁾。また XP をアルカリ性で接触還元するとジヒドロ体になり、ジヒドロ体は空気酸化を受けることが知られている³⁾。しかし XP のポーラログラフィーに関しては Rickes⁴⁾ の断片的な報告 (pH 9.12 で $E_{1/2} -0.84 \text{ V vs NCE}$, $k_D 2.9 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ mg}^{-1/2} \text{ sec}^{1/2}$) のみである。そこで著者は XP のポーラログラフ的性質を詳細に検討し、つぎのような知見を得た。すなわち XP は2電子還元を受けて7,8-ジヒドロ体になるが、その還元波は4,6位のOH基の解離によつて数段に分かれる。酸性溶液中では吸着現象に起因する変則波を示す。この吸着波の考察から水銀面における被還元性吸着分子の配向について新しい知見を得た。XP のアルカリ性溶液を酸性にすると還元波、螢光度が減少し酸化波が増大すること、この変化が可逆的で酸塩基接触反応であることを明らかにした。これらの事実から XP がアルカリ性で phenoxide 型 (III, IV) をとり、酸性ではケト型の水和体 2-amino-7-hydroxy-7,8-dihydropteridine-4 (3H), 6 (5H)-dione (I) として存在すると推論された。

実験結果

滴水水銀電極における直流ポーラログラフィー i) 全還元波の性質。キサントプテリン (XP) は pH 1~8 で2段、pH 9 付近では1段、pH 10~13 では3段の還元波を示し、pH > 7 では小さい陽極波を伴う (Fig. 1)。これらの還元波高の和は pH 1~3 および pH 8~13 で pH に関せずほぼ一定である (Fig. 2)。pH 1, XP 0.01~2 mM; pH 5, XP 0.02~1 mM, pH 9.2, XP 0.02~2 mM の諸条件で全波高は濃度に比例する (Fig. 3)。pH 1, 9.2, 11.0, 12.46 で Hg 溜の高さを変えて波高を測定した結果、毛管現象による逆圧 2.2 cm を補正した Hg 圧 h の平方根と全波高とが比例することがわかった (Table I)。全波高の温度係数 (波高の差を温度差および波高の平均値で除し 100 を乗じた値) は $0 \sim 45^\circ$, pH 1.1 および 12.46 で約 $1.6 (\% \text{ deg}^{-1})$ である (Table III)。pH 6.1 における波高は時間的に変化するが、時間 0 に外挿した波高 i_0 の温度係数は 1.54 で、平衡に達したと

* 第12報：本誌 79, 1554(1959)。

** Juso-nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) H. Wieland, R. Liebig: Ann. 155, 146(1944)。

2) D. B. Morell: Biochem. J. 51, 657(1952)。

3) B. L. O'Dell, J. M. Vanderbelt, E. S. Bloom, J. J. Piffner: J. Am. Chem. Soc. 69, 250(1947)。

4) E. L. Rickes, N. R. Trenner, J. B. Conn, J. C. Keresztesy: Ibid. 69, 2751(1947)。

Fig. 1.

Some Polarograms of Xanthopterin

0.09 mM, $m=0.772$, $t=3.40$,
capillary constant 1.032, 25°C

Fig. 2.

 $E_{1/2}$ -pH and i_a -pH Curves of Xanthopterin
0.09 mM,

1, 2, 3, 4: Reduction wave

a: Anodic wave observed by dropping
mercury electrode (k_c 1.032)5, 6: Anodic wave observed by rotating
platinum electrode(1=5 mm. $\phi=0.5$ mm. 600 r. p. m.)

きの波高 i_∞ のそれは 1.2~2.5 である。上述の全還元波高の性質は拡散電流の性質に一致する。pH 1~3 および pH 8~13 における拡散電流恒数 k_D は $3.1 (\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{mg}^{-2/3} \text{sec}^{1/2})$ である

ii) 酸性における第1段階波(吸着波)。XP は pH 1~8 で 2 段の還元波を示し、その $E_{1/2}$ はそれぞれ (-0.28~-0.06 pH) および (-0.40~-0.049 pH) で表わされる (Fig. 2)。このうち第1波高は濃度を増すと一定値に近づき、たとえば 0.1N HCl 中における $E_{1/2}$ の -0.28 V の還元波高 (i_1) は 0.5~2 mM で 0.2 μA を示す (Fig. 3)。同様の条件で i_1 は Hg 圧 h に比例し (Table I), Hg 極表面積の増加速度 ($\text{m}^2 \text{t}^{-1/2}$) に支配されている。同じ条件における i_1 は $0 \sim 45^\circ$ の範囲で温度に無関係である (Table III)。還元波に対する EtOH の影響を XP 0.1 mM, $\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{Cl}$ 2%, EtOH 0~90 vol%, pH 2.1 の条件で検討した。この場合セルの抵抗は 500~2000 Ω で IR drop は 1 mV 以下である。EtOH の濃度を増すと $E_{1/2}$ が陰電位にずれ、波高が低下する。その程度は第1波の方が著しい (Table II)。第1波のこれらの性質はいわゆる吸着波の性質に一致する。そこで Brdicka⁵⁾ にし

5) R. Brdicka: Z. Elektrochem. 48, 278, 686(1942).

たがつて吸着波高の極限值から電極界面に吸着される分子の最大数 z を計算した.

$$z = i_1 / nF \cdot 0.85 \text{ m}^{\frac{2}{3}} t^{-\frac{1}{3}} = 2 \cdot 10^{-7} / 2 \times 96500 \times 0.85 \times (607 \cdot 10^{-3})^{\frac{2}{3}} \times 5.6^{-\frac{1}{3}} = 3 \cdot 10^{-10} (\text{mol cm}^{-2}) = 18 \cdot 10^{13} (\text{molecule cm}^{-2}) \quad (1)$$

したがって 1 吸着分子が占める面積は $55 \text{ \AA}^2$ と計算される.

iii) pH 10~13 における還元波 (kinetic current). PX は pH 9 付近では 1 段の還元波 (i_2) を示すが, pH 10 以上になるとその波高が低下し, それよりも陰電位に第 3 波 (i_3) あるいは第 4 波 (i_4) が現われる. これらの波高と pH との関係は -OH 基の解離曲線に類似する (Fig. 2).

$$\text{pK}_2' = \text{pH} + \log i_2 / (i_3 + i_4), \text{pK}_3' = \text{pH} + \log (i_2 + i_3) / i_4 \quad (2)$$

(2) 式によつてみかけの解離指数 pK_2' , pK_3' を求めると, 0.5 mM XP の 0.05 M グリシン緩衝溶液, 25° の条件で $\text{pK}_2' = 11.2$, $\text{pK}_3' = 11.9$ を得る. pH 11.0 における i_2 あるいは pH 12.46 における i_3 は Hg 圧 h に無関係である (Table I). 全波高は $\sqrt{h}$ に比例するので波高比は h によつて変化し pK_2' , pK_3' も多少変化する. pH 12.46, $h = 68$, $t = 3.47$, XP 0.5 mM の条件で温度を $0 \sim 45^\circ$ に変えると i_3 は $0.10 \mu\text{A}$ から $1.30 \mu\text{A}$ まで著しく変化する. それにつれて pK_3' も 11.47 から 12.66 まで増大する (Table III). これらの事実から pH 10~13 における i_2 , i_3 は kinetic current の性質を示すことがわかる.

iv) アルカリ性における陽極波. XP は pH 7~13 で陽極波を示し, その $E_{1/2}$ は $(+0.31 - 0.06 \text{ pH})$ で表わされる (Fig. 2). pH 9.2 における波高 (i_a) は濃度に比例せず $0.2 \sim 2 \text{ mM}$ の範囲で一定値 $-0.08 \mu\text{A}$ を示す. 同じ条件で i_a は h に比例する (Table I). すなわちこの陽極波は吸着波の性質をもつ.

Fig. 3.

Response Curves of D.C. and A.C. Polarographic Reduction Wave-height of Xanthopterin

- × $E_{1/2} = -0.28$ (D.C.) $E_p = -0.25$ (A.C.) Adsorption wave at pH 1
- Total wave (D.C.) or 2nd wave (A.C.) $E_p = -0.5$ at pH 1
- $E_{1/2} = -0.6$ Adsorption wave at pH 5
- Total wave at pH 5

Table I. The Relationships between Mercury Head (h) corrected for Back Pressure and the Height of Total Reduction Wave (i_a), Adsorption Wave (i_1), Kinetic Current (i_3 , i_4), and Anodic Wave (i_{an}) of Xanthopterin

pK' , t , k , : see equation (2), (8).

0.09 mM in 0.1M HCl, k_c 0.926 (h 78)					0.072 mM XP, pH 9.2, k_c 1.09 (h 68)				
h (cm.)	i_1 (μA)	$i_1 \cdot h^{-1} \times 10^3$	i_a (μA)	$i_a \cdot h^{-1/2} \times 10^2$	i_{an} (μA)	$i_{an} \cdot h^{-1} \times 10^4$	i_a (μA)	$i_a h^{-1/2} \times 10^2$	
88	0.124	1.41	0.274	2.92	-0.074	8.4	0.154	1.64	
78	0.112	1.44	0.260	2.94					
68	0.096	1.41	0.238	2.90	-0.054	8.0	0.132	1.60	
58	0.080	1.39	0.216	2.84					
48					-0.040	8.3	0.112	1.61	
0.5 mM, pH 11, k_c 1.09					0.5 mM, pH 12.46, k_c 1.09				
h (cm.)	i_3 (μA)	i_a (μA)	$i_a \cdot h^{-1/2}$	i_4	i_a (μA)	$i_a \cdot h^{-1/2}$	pK_3'	t (-1.4 V) (sec.)	$\log k$
88	1.06	1.82	0.194	0.30	1.76	0.187	11.77	2.83	13.75
78	1.06	1.74	0.197	0.30	1.62	0.184	11.82	3.06	13.81
68	1.06	1.60	0.194	0.30	1.50	0.182	11.86	3.47	13.84
58	1.06	1.42	0.186	0.30	1.40	0.184	11.89	4.11	13.83
48	1.06	1.34	0.194	0.30	1.28	0.185	11.95	4.99	13.86

Table II. Effect of Solvent on the Reduction Wave of Xanthopterin

Xanthopterin 0.09 mM, tetramethylammonium chloride 2%,
acetate buffer (pH 2.1) 5%, capillary constant 0.926,
IR drop < 1 mV

Ethanol (%)	$E^{1/2}$ (-V vs. N. C. E.) (mV)		i_d (μ A)			
	I	II	I	II	I+II	I/II
0	0.37	0.49	0.12	0.136	0.256	0.88
20	0.38	0.52	0.056	0.124	0.180	0.45
40	0.40	0.53	0.040	0.092	0.132	0.43
50	0.40	0.55	0.016	0.084	0.100	0.19
90	0.47	0.55	0.032	0.064	0.096	0.50
(60 benzene 30%)	0.3	0.53	0.016	0.184	0.200	0.09

Table III. Temperature Coefficient ($t.c. = 100 \Delta i/i \Delta t$) of the Wave Height of Xanthopterin

Temp. (°C)	0.1 mM, 0.09M HCl			0.1 mM, pH 6.1				0.5 mM, 0.05M NaOH					
	i_1 (μ A)	i_d (μ A)	$t. c.$	Initial i_d (μ A)	$t. c.$	Final i_d (μ A)	$t. c.$	i_3 (μ A)	i_4 (μ A)	i_d (μ A)	$t. c.$	pK	log k
0	0.14	0.21	1.67	0.244	1.87	0.140	2.23	0.10	0.98	1.08	1.35	11.47	13.06
25	0.14	0.31	1.70	0.394	1.37	0.248	2.51	0.32	1.20	1.52	1.80	11.86	13.90
35	0.14	0.38	1.46	0.452	1.40	0.319	1.21	0.92	0.90	1.82	1.55	12.45	15.07
45	0.14	0.44		0.500		0.350		1.30	0.82	2.12		12.66	15.44
av.			1.58		1.54		1.98				1.57		

Table IV. First-order Reaction Velocity Constant (k : sec⁻¹) of Hydration (or Dehydration) of Xanthopterin observed by Reduction
Wave-height of Dehydrate

Temp. (°C)	pH	Observed	log k	Calcd.	No. of equation	Temp. (°C)	pH	Observed	log k	Calcd.	No. of equation
25	4.72	3.92		2.03	(4)	25	8.00	[4.72]		4.72	(7)
25	5.35	3.33		3.40	(4)	0	6.11	5.92		5.91	(5)
25	6.06	4.74		4.69	(4)	25	6.11	4.62		4.65	(5)
25	6.72	4.06		4.03	(4)	35	6.11	4.90		4.91	(5)
25	7.42	[4.14]		4.14	(7)	45	6.11	3.15		3.15	(5)

還元波高の時間的変化 1 mM XP の 2 mM NaOH 溶液を pH 4~8 の緩衝溶液で 10 倍にうすめ直ちにポーログラフをとると、pH 9 における還元波に等しい波高 (i_0) が得られるが時間がたつにつれて急速に低下する。ほぼ平衡に達するに要する時間は pH < 4 では 0.5 分以内、pH 5 では約 10 分、pH 7 では約 100 分である。平衡に達した波高 (i_∞) は pH 4~6 では pH 9 での約半分、pH 6~8 では pH の上昇とともに増大する。一定電圧における時間—電流曲線から反応は一次反応であり (3) 式で速度恒数 k_1 が求められることがわかる。

$$k_1 = (2.303/t) \log i_0/i_t \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (3)$$

かくして求めた $\log k_1$ は Table IV に示される。 $\log k_1$ と pH との関係は (4) 式で表わされ、酸接触反応であることがわかる。

$$\log k_1 = 2.75 - \text{pH} \quad (4)$$

pH 6.11 で温度を 0~45° に変えて $\log k$ を求めた結果は (5) 式で表わされ、活性化エネルギー ΔH^* は 11 Kcal mol⁻¹、活性化エントロピー ΔS^* は -37 cal. deg⁻¹ と計算される。

$$\log k_1 = 12.8 - (37/4.57) - 11000/4.57T \quad (5)$$

1 mM XP の 1 mM HCl 溶液を pH 7.42 あるいは 8.00 の緩衝溶液で 10 倍にうすめてポーログラフをとると還元波高が時間とともに増大することがわかる。この反応速度恒数 k_2 は (6) 式で、 $\log k_2$ と pH との関係は (7) 式で表わされ、塩基接触反応と考えられる。

$$k_2 = (2.303/t) \log (i_\infty - i_0)/(i_\infty - i_t) \quad (6)$$

$$\log k_2 = -11.28 + \text{pH} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (7)$$

なお、この反応に際し還元波の増大につれて陽極波が減少する。

回転白金電極によるポーラログラフィー 径 0.5 mm, 長さ 5 mm の白金線を約 600 rpm で水平に回転させて指示電極とし、標準カメル電極 (NCE) を基準電極とし、まず -1 V に数分間保つて後電圧を上昇させポーラログラフをとった。0.1 mM XP は酸性で 2 段の酸化波を示し、その波高は pH 5 付近で約 $8 \mu\text{A}$ を示し、アルカリ性では $1 \mu\text{A}$ 以下であり、波高は濃度に比例する。 $E_{1/2}$ は (0.78–0.035 pH) および (0.62–0.035 pH) で表わされる (Fig. 2)。

交流ポーラログラフィー XP は直流ポーラログラフィーにおける $E_{1/2}$ に、ほぼ等しい頂点電位 E_p をもつ交流ポーラログラフを示す。0.1N HCl 溶液では $E_p - 0.25$ および -0.5 V を示し、前者のピーク電流 i_{p1} は 0.01–2 mM の範囲で一定で、後者の i_{p2} は濃度に比例する。なお山の両裾を結ぶ直線から頂点までの距離を i_p とみなすと i_{p2} と濃度とは原点を通る直線で表わされる (Fig. 3)。すなわち i_{p2} は XP の可逆的還元に相当し、 i_{p1} は吸着現象を伴うことがわかる。

毛管電位曲線 0.08N HCl は -0.6 V 付近に極大をもつ毛管電位曲線を示すが、これに 0.2 mM XP を存在させると還元電位以下で Hg の界面張力が異常に低下する (Fig. 4)。これは XP の還元体が界面に吸着されるためと考えられる。

Fig. 4.
Electrocapillary Curves of 0.08M HCl (○)
and, Additional 0.2 mM Xanthopterin (△)

Fig. 5.
Influence of pH on Relative Intensity of
Fluorescence of Xanthopterin (0.1 mM)
in dil. NaOH or HCl Solution
○ blue filter □ yellow filter

酸アルカリ滴定曲線における履歴現象 1 mM XP の 3 mM NaOH 溶液 20 cc を 0.1N HCl で 25° , N_2 ガス気流中で Beckman pH メーターを用いて滴定した。なるべく速やかに測定すると pK 9.6–9.8 および 6.7–6.9 の 2 つの酸基の滴定曲線が得られる。ついで同じ溶液を 0.1N NaOH で滴定すると pK 9 以下の酸基の滴定曲線が得られず pH は時間的に変化する。

蛍光度と pH との関係 0.1 mM XP の NaOH あるいは HCl 溶液をつくり 25° , 3 時間後蛍光強度をコタキ蛍光光度計で測定した。XP はアルカリ性で強い緑青色、酸性では弱い緑黄色の蛍光を示す。青色の 2 次フィルターを用いると pH 3–6 での蛍光強度は pH 8–11 での約 20% であり、黄色フィルターを用いるとその比は約 50% である (Fig. 5)。

吸収スペクトル法による pK の測定 0.05 mM XP の 0.02M 緩衝溶液 (pH 0–13) の 400, 350, 280, 250 m μ における吸光度を Beckman DU 分光光度計で測定し、pH と吸光度との関係から pK を求めた。pK₁=1.91, pK₂=6.84, pK₃=9.46。

考 察

キサントプテリン (XP) が示す還元波の拡散電流恒数は pH 1–3, 6–13 で 3.1 を示し、2-amino-4-hydroxy-6-methylpteridine⁶⁾ の k_D 3.15 に近い。両者は分子の大きさが等しく拡散恒数も等しいと思われるので XP 1 分子の還元にあずかる電子数 n は後者と同じく 2 とみなされる。O'Dell⁹⁾ によると XP はアルカリ性での接触還元によつて 7,8-dihydroxanthopterin になるが、イソキサントプテリンやロイコプテリンは還元されないという。ポーラログラフ的還元によつても XP は 7,8-dihydro XP になると考えられる。

6) 朝日：本誌 79, 1542(1959)。

Rickes⁴⁾ の測定条件 (pH 9.12) ではたしかに単純な 1 段の還元波が得られ、 $E_{1/2}$ も著者の実測値に一致する。ところが pH >10 では還元波が 2~3 段に分かれ pH によつてその比が変化する。これは 6 および 4 位の OH 基の解離によると考えられる。波高と pH との関係から求めた 25° におけるみかけの pK_2' 11.2 および pK_3' 11.9 は吸収スペクトル法で求めた pK_1 1.91 (プテリジン塩基の共役酸), pK_2 6.84 (6 位の OH), pK_3 9.46 (4 位の OH) にくらべて大きい。また pH 10~13 における第 1 波 (i_2), 第 2 波 (i_3) は kinetic current の性質を示す。これらの事実から i_2 は非解離分子 (II), i_3 は 6-OH の解離体 (III), 第 3 波 (i_4) は 4-および 6-OH の解離体 (IV) の還元起因し、 i_2 および i_3 は電極界面におけるアニオンとプロトンとの再結合反応に基づく kinetic current を含むことがわかる。Koutecký⁷⁾ は真の pK , みかけの pK' , 水銀の滴下時間 t からプロトン結合反応速度恒数 k を (8) 式で計算している。

$$\log k = 2 pK' - pK - \log t + 0.12 \quad (8)$$

水銀圧 h を変えると t および pK' が変化するが (8) 式で計算される $\log k$ は h に無関係で (Table I), アニオン (III), (IV) は 25° でそれぞれ 15.3 および 13.8 をあたえる。

酸性における XP の第 1 波 (i_1) は吸着波の性質を示し、交流ポーラログラフの第 1 波も濃度に無関係である。また XP の存在により水銀の界面張力が第 1 波の電位以下で異常に低下することから、XP の還元体が水銀極に吸着されることがわかる。したがつて i_1 は XP の還元体の吸着による変則波であると考えられる。Brdička にしたがつて吸着分子の占める面積を計算すると $55 \text{ \AA}^2$ を得る。この値は分子を平面とし Van der Waals 半径を用いて見積られた最大断面積 $60 \text{ \AA}^2$ に近く、その垂直方向の断面積 $30 \text{ \AA}^2$ に一致しない。そこで XP は水銀電極面にプテリジン核平面を横たえて並び、単分子層をつくるとみなされる。この議論は他の異項環化合物⁸⁾ にも適用できよう。

Schou⁹⁾ は XP の螢光度および 390 m μ 付近の吸光度が pH によつて徐々に変化すること、XP からロイコプテリンへの酵素的酸化が酸性で遅いことなどから XP の 6-OH 基はアルカリ性でエノール型、酸性でケト型をとると考えた。ところが Albert 等^{10,11)} によると 6-hydroxypteridine は Na-Hg による還元体 6-hydroxy-7,8-dihydropteridine と同様の吸収スペクトルを中性であたえ、KMnO₄ で 6,7-dihydroxypteridine に酸化され、アルカリ性溶液を酸で滴定すると pK 6.7 を示すが逆にアルカリで滴定すると pK 9 以下の酸基が認められない。これらの事実から 6-hydroxypteridine はアルカリ性で 6-phenoxide 型アニオン、酸性では 6,7-dihydroxy-7,8-dihydropteridine として存在すると推論した。

XP の電位差滴定でも 6-hydroxypteridine と同様の履歴現象が認められる。螢光度—pH 曲線からも pK 6.7 が得られ、Schou のいうように酸性で螢光度が弱い。また還元波高—pH 曲線から求めた pK' 約 7.0 は吸光度—pH 曲線などから求めた 6-OH 基の pK に近い。これらの事実は Schou のいうケト—エノール互変異性で説明されるが、つぎの諸事実はこれのみで理解できない。pH 3~6 における還元波高は pH 9 でのその約半分である。廻転白金電極を用いるポーラログラフで XP は酸性においてのみ酸化波を示し、その波高は 2-amino-4-hydroxy-6-methyl-dihydropteridine⁶⁾ の同様の酸化波の約半分である。pH 3~8 における吸収スペクトルはジヒドロキサントプテリンに近く $\lambda_{\max}$ 275 m μ を示し 250, 350, 400 m μ における吸光度は低い。そこで弱酸性で XP は約半分がジヒドロプテリンとして存在すると考えられる。すなわち 6-hydroxypteridine と同様にケト型の水和体 2-amino-7-hydroxy-7,8-dihydropteridine-4 (3H), 6(5H)-dione (I) として存在すると推論される。

XP が滴水銀電極で示す小さい陽極波は廻転白金電極で測定される酸化波よりも 0.5 V 以上陰電位にあり、吸着波の性質を示すので、XP の酸化によるとは考えられず水銀イオンと XP とが難溶性錯塩をつくるために生ずると思われる。

武田薬品工業株式会社研究所

7) J. Koutecký, R. Brdīčka: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **12**, 337(1947); J. Koutecký: *Ibid.* **18**, 597(1953).

8) 朝日: 本誌 **76**, 378(1956).

9) M. A. Schou: Arch. Biochem. **28**, 10(1950).

10) D. J. Brown, S. F. Mason: J. Chem. Soc. **1956**, 3443.

11) A. Albert, J. H. Lister, C. Pedersen: *Ibid.* **1956**, 4621.