

Über die Farbstoffe der Schmetterlinge*)

Von Dr. phil. habil. R. PURRMANN, Chem. Institut der Universität München

Als Objekte zum Studium fundamentaler physiologischer Prozesse werden die Insekten mit ihren hochentwickelten, komplizierten und anspruchsvollen Organismen weder mit Wirbeltieren, bei denen spezialisierte, große Organe auf ausgewählte Funktionen hin untersucht werden können, noch mit Mikroorganismen, die neben anderen Vorzügen einfach in großer Menge zu handhaben sind, in Wettbewerb treten können. So wird man bei Insekten meist nicht mehr vermögen als dort, wo sich genügend viel von einer Substanz ansammelt, diese chemisch zu klären, auch wenn das nur die Endstufe der eigentlich interessierenden Abläufe aufzeigt, in die man sich dann mit Analogien zurücktasten mag. Ein derartiges Problem waren die Pigmentfarben der Schmetterlinge, deren Bearbeitung in den letzten Jahren einen gewissen Abschluß erreicht hat, und das daher hier beschrieben wird.

Die Pigmentfarben sind nur ein Sektor aus dem reichen Dekor der Schmetterlinge, der sich im wesentlichen aus den Farben Schwarz und Braun, Blau, Rot, Gelb und Weiß zusammensetzt. Davon gehören die braunen und schwarzen Färbungen zu den Melaninen, die dieser Provenienz noch nicht bearbeitet sind. Blau ist — bis auf sehr seltene Ausnahmen — Interferenzfarbe, und nur die roten, gelben und weißen Töne sind vorwiegend durch niedermolekulare Piguente verursacht. Da diese Farben bei den Pieriden oder Weißlingen besonders reich und kräftig auftreten, und da Pieriden in großer Zahl zu bekommen waren, sind bisher nur deren Vertreter eingehender untersucht worden.

Gefärbt sind stets die Schuppen der Schmetterlinge, chitinöse, längliche, hohle Platten, die auf der Flügelmembran aufliegen. Von ihrem der Flügelbasis zugekehrten Ende her entfalten sie sich aus einem ebenfalls hohlen Stiel, mit dem sie in der Flügeloberfläche haften. Die Epithelzelle, die die Schuppe im Puppenstadium produziert hat, ist im Imago degeneriert. Als ihre sehr vergrößerte und differenzierte Zellwand mag die Schuppe aufgefaßt werden. Die feineren, höchst eigenständlichen Strukturen der Schuppen, auch die, die die oft so prachtvollen Schillerfarben verursachen, sind in diesem Zusammenhang nicht wichtig. Auch sind bei den stark pigmentierten Pieriden, die uns hier beschäftigen, die Schuppenstrukturen am „unordentlichsten“ und daher als Beispiel ungeeignet. Die Pigmente durchfärben die Chitinstrukturen gleichmäßig-diffus, ohne daß man bisher über den Ausfärbungsvorgang viel weiß. Er liegt nach der Entwicklung der Schuppenstruktur in der Puppenruhe und ist vor dem Ausschlüpfen der Falter beendet. Von da an sind die Schuppen physiologisch tot¹.

Besonders den Adern folgend und die Schuppen leicht untertönend, beobachtet man zuweilen in der Flügelmembran der Pieriden eine blaugrüne Färbung, die beim Kohlweißling rein zu sehen ist, und die den sattgelb geschuppten *Gonepteryx rhamni* erst eigentlich zum „Citronen“-Falter macht. Die Natur dieser Färbung ist erkannt: es handelt sich um ein mit Wasser herauslösbares Chromoproteid, dessen prosthetische Gruppe, ein blauer Gallenfarbstoff *Pterobilin*²), von H. Wieland u. A. Tartter kristallisiert wurde. Er trennt sich mit Essigester/Salzsäure und auch schon mit reinem Methanol von seinem Protein und erwies sich als dem Biliverdin isomer und dem Glaukobilin sehr ähnlich. Die Flügel von einer Million Kohlweißlingen gaben bei nur geringen Verlusten während der Aufarbeitung 200 mg, und wenn auch Citronenfalter und besonders die südamerikanischen *Catopsilium rurina* und *statira* reicher daran sind, bleibt für die genaue analytische Aufklärung des physiologisch interessanten Moleküls bei so geringen Substanzmengen wenig Hoffnung.

*) Nach einem Vortrag bei der Berliner Vortragveranstaltung des VDCh in Berlin, 21./22. Mai 1943.

¹) F. Säffert, Biol. Zbl. **57**, 615 [1937]; Z. Morphologie, Ökologie Tiere **1**, 171 [1924].

²) Liebigs Ann. Chem. **545**, 197 [1940].

Die Pigmentfarbstoffe.

Vor der Ablösung der Pigmentsubstanzen werden die von den Leibern getrennten Flügel mit Äther von Fetten und Wachsen befreit. Dann benützte schon F. G. Hopkins³), der sich als erster mit diesem Problem befaßte, verdünnte Ammoniak- oder Soda-Lösung, um die Farbstoffe aus den Chitinschuppen auszuziehen. Hopkins erwies das weiße und das gelbe Pigment in die Purin-Gruppe, bezeichnete das weiße als Harnsäure und das gelbe als eine Vorstufe der Harnsäure, in die es mit starker Salzsäure z. T. übergehen solle. Tatsächlich bestehen die Pigmente, wie sich später gezeigt hat, und wie es im folgenden beschrieben wird, aus den eigentlichen Pterinen, die den Purinen in vieler Hinsicht ähneln, und einigen bisher ohne Ausnahme schon bekannten Purinen.

H. Wieland u. C. Schöpf konnten 30 Jahre nach den mehr orientierenden Arbeiten Hopkins' die gelbe Substanz vom Citronenfalterflügel frei und als Barium-Salz kristallisieren⁴). Ihr wurde der Name Xanthopterin — Pterine als Gruppenbezeichnung — gegeben. Im folgenden Jahre wurde die weiße Hauptsubstanz von Kohlweißlingen von den gleichen Autoren ebenfalls rein dargestellt⁵) und von der Harnsäure endgültig unterschieden, was viel Mühe machte, da die Eigenschaften dieses Leukopterins, einschließlich der Analysendaten, denen der Harnsäure sehr gleichen, und weil, wie allerdings noch 16 Jahre später erst von Tartter gefunden wurde, etwa 6% des Rohpigmentes von Kohlweißlingen in der Tat Harnsäure sind⁶.

Da es Wieland gelang, durch Schulkinder in Süddeutschland viel Kohlweißlinge sammeln zu lassen, wurde zunächst deren Pigment untersucht. Später wurden als Ausgangstiere, zuerst von C. Schöpf u. G. Becker⁷), orangegelbe brasiliatische Pieriden verwendet, die sehr kräftig pigmentiert sind. Die Pterine unterscheiden sich wie die Purine in ihrem isoelektrischen Punkt, sie sind in organischen Lösungsmitteln gar nicht und in Wasser sehr schwer löslich. Durch Fraktionierung oder Kristallisation als Salze mit Säuren und Basen können sie getrennt werden. Der Arbeitsgang sei kurz skizziert:

Nach dem Entwachsen mit Äther werden die Flügel derjenigen Falter, die den grünblauen Interlaminarfarbstoff, das Pterobilinprotein, enthalten, um dieses zu gewinnen, mit Wasser extrahiert. Dann folgt zweckmäßig eine Alkohol-Behandlung, um sonst später störendes Protein zu denaturieren. Diese Vorbereitung mit Äther, Wasser und Alkohol löst keines der bisher bekannten Pterine, möglicherweise aber noch unbekannte, fand sich doch in dem wäßrigen Extrakt der Kohlweißlinge Hypoxantholin⁸). Bei Faltern, die das grünblaue Protein nicht enthalten, entfällt die Wasserverarbeitung. Dann werden die lufttrocknen Flügel mit verd. Ammoniak mehrere Male ausgezogen.

Bei Kohlweißlingen wurde der Extrakt eingedunstet und das dabei ausfallende Roh-Leukopterin — hier bleibt Harnsäure zum Hauptteil in Lösung⁹ — aus natronalkalischer Lösung mit Kohlensäure als Salz gefällt. Nach Wiederholung dieser Operation oder nach Reinigung über das Kalium-Salz¹⁰), wird Leukopterin durch Umfällen aus verd. Natronlauge in siedende Salzsäure, in der es noch schwerer als Harnsäure löslich ist, kristallisiert. Dabei fällt es sofort aus. Aus der Mutterlauge aber kommt beim Erkalten neben noch etwas Leukopterin ein Desoxyleukopterin (Isoxanthopterin) in farblosen feinen Nadeln, das das Leukopterin bisher begleitet hat. Es wurde erst fälschlich als Anhydroleukopterin aufgefaßt^{9, 10} — später wird darüber mehr zu sagen sein.

Die ammoniakalischen Extrakte der bunten Flügel wurden, wie sie von der Presse kamen, gekühlt und mit Salzsäure übersäuert, wodurch saure Pterine, z. B. Leukopterin und das rote Erythropterin, ausfallen. Erythropterin konnte von Schöpf u. Becker aus $\frac{1}{100}$ -Salzsäure, wohl noch nicht ganz rein, kristallisiert werden⁷. Aus den salzauren Mutterlängen fällt beim Abstumpfen

³) Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **186**, 661 [1895].

⁴) Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2178 [1925]. ⁵) Ebenda **59**, 2067 [1926].

⁶) A. Tartter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **266**, 130 [1940].

⁷) Liebigs Ann. Chem. **524**, 49 [1936].

⁸) C. Schöpf, R. Reichert u. K. Rießthärl, ebenda **548**, 88 [1941].

⁹) H. Wieland, H. Metzger, C. Schöpf u. M. Billow, ebenda **507**, 226 [1933].

¹⁰) H. Wieland u. A. Kotzschmar, ebenda **530**, 152 [1937].

mit Natriumacetat der „basische“ Anteil, der das Xanthopterin enthält, aus. Er wird in Baryt-Wasser heiß gelöst, aus dem das Xanthopterin als Barium-Salz kommt, während in der Baryt-Mutterlauge bisher nur noch zwei Purine, Xanthin und Iso-guanin (vor der Identifizierung als „Guanopterin“ bezeichnet), gefunden wurden¹¹⁾. Die umfangreichen Mutterlungen wurden von Schöpf u. Becker¹²⁾ essigsauer an Frankonit KL adsorbiert, das mindestens alles Xanthopterin zurückhält, und davon die Pterine mit Ammoniak wieder eluiert.

Um das Bild nicht zu verwirren, sind in der Beschreibung der Aufarbeitung einige von Schöpf u. Becker isolierte Pterine, wie Chrysopterin¹³⁾ und Mesopterin¹⁴⁾, weggelassen worden, da sie auch noch der besseren Charakterisierung bedürfen, teils, weil sie nur in geringer Menge die Hauptfarbstoffe begleiten, teils, weil aus seltenen Arten nur wenig davon erhalten wurde. Schon mit den bestehenden methodischen Hilfsmitteln werden gewiß noch weitere Körper zu finden sein, zumal die Aufarbeitung bisher ganz auf schwer lösliche Körper abgestellt ist. Immerhin machen aber die isolierten Substanzen die Hauptmenge der Rohpigmente aus, und was — bei den untersuchten Arten — noch kommen wird, sind Nebenstoffe.

Als Beispiel für Kombinationen der einzelnen Körper in den Pigmenten seien der Kohlweißling (*pieris napi*) und die südamerikanische Pieride *Catopsilia argante* angeführt:

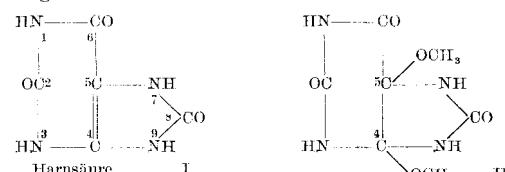
Aus einem Kohlweißling, dessen Flügel etwa 5 mg wiegen, wurden 0,2 mg Leukopterin, 0,02 mg Desoxyleukopterin (Iso-xanthopterin), 0,02 mg Harnsäure und 0,005 mg Hypoxanthin isoliert, aus einer *C. argante*, deren Flügel etwa 25 mg wiegen, 1 mg Xanthopterin, 0,2 mg Xanthin, 0,15 mg Erythropterin und 0,1 mg Isoguanin.

Die Konstitution der Pterine.

Nach der Aufarbeitung sind Purine von Pterinen nicht zu unterscheiden. Leukopterin ist z. B. der Harnsäure ähnlicher als irgendeinem anderen Pterin. Beim Xanthopterin treten aber in der Farbe und der Fluorescenz der Lösungen für die Purin-Gruppe fremde Züge deutlich hervor.

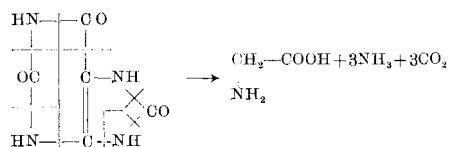
Die Pterin-Arbeiten Wielands begannen mit dem Leukopterin, das in Saisonausbeuten von etwa 40 g Rohprodukt aus 1200 g Flügeln von rd. 200 000 der zuerst erhältlichen Kohlweißlinge anfiel, und zwar begannen sie mit der Übertragung einiger Harnsäure-Reaktionen auf Leukopterin¹⁵⁾, Reaktionen, die sich, wie es für die Purin-Periode Emil Fischers charakteristisch war, an den Substitutionsstellen der Molekälabspielten oder aber an der Doppelbindung 4—5 des Pyrimidin-Ringes, die H. Biltz¹⁶⁾ bei Purinen eingehend studiert hatte. (Daß Pyrimidin-Ringe bei den Pterinen zugegen sind, hatte die Murexid-Reaktion von Hopkins ja schon angezeigt.) Dazu kam ferner noch die Säurehydrolyse nach A. Strecke¹⁷⁾. Allen Umsetzungen wurden der Kostbarkeit des Materials halber die entsprechenden der Harnsäure I parallel geführt:

Phosphoroxychloride ersetzen eine Hydroxyl-Gruppe durch Chlor, Acetanhydrid und Schwefelsäure führen ein Acetyl ein, Chlor in Methanol liefert einen Glykoläther (s. Formel II des entsprechenden Harnsäureglykoläthers), der mit Wasser die Hälfte seines Methyl-Gehalts verliert, und Chlorwasser liefert schließlich das dem Äther zugrunde liegende Glykol. Jedesmal war das Äquivalent etwa 15% größer als das der Harnsäure, und Fortschritte ergaben sich daraus nicht.



Nach den typischen Oxydationsprodukten der Harnsäure, Alloxan, Alloxanthin und Allantoin, wurde vergeblich gefahndet. Das war verwunderlich, bis es gelang, im Leukopterin durch Nitrooxy-schwefelsäure eine Amino-Gruppe zu eliminieren und so in guter Ausbeute ein Desiminoleukopterin darzustellen, das mit Chlor auch Glykole lieferte. Leukopterin enthält also im Gegensatz zur Harnsäure eine freie Amino-Gruppe.

Die Purine können unter sehr energischen Bedingungen durch Säurehydrolyse zerlegt werden. Bei Harnsäure verläuft diese Spaltung nach Strecke folgendermaßen¹⁸⁾:

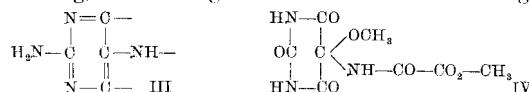


¹¹⁾ R. Purmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **260**, 105 [1939].

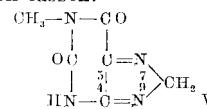
¹²⁾ R. Purmann, Liebigs Ann. Chem. **544**, 182 [1940].

¹³⁾ J. prakt. Chem. **145**, 93 [1936].

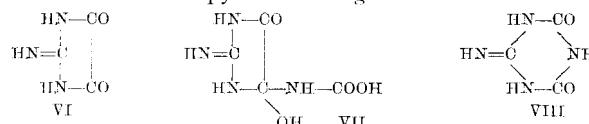
Beim Leukopterin wurden ebenfalls Glykokoll, Ammoniak und Kohlensäure erhalten. Dazu trat aber als neues Produkt Kohlenoxyd, das, wie bald erkannt wurde, aus Oxalsäure stammt, die bei diesen Bedingungen in CO_2 und CO zerfällt. So stabil nämlich Leukopterin ist, so empfindlich sind gegen Hydrolyse die Glykole, und bei deren schonender Spaltung wurde Oxalsäure in entsprechender Menge gefaßt. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus Harnsäureglykolen keine Spur davon. Weiter gaben Leukopterin-glykole bei schonender Hydrolyse Guanidin, wie Harnsäure- und Desiminoleukopterin-glykole Harnstoff geben. Damit war auch die Stellung der freien Amino-Gruppe festgelegt, sie steht in 2 am Pyrimidin-Ring, und es ergab sich aus den bisher aufgezählten



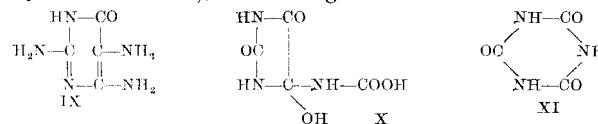
Reaktionen zusammengefaßt, daß im Leukopterin einer oder mehrere mit je einem Mol Oxalsäure kombinierte 2,5-Diaminopyrimidin-Ringe III vorliegen. Wieland u. Tarter¹⁸⁾ gelang es sogar, den Pyrimidin-Ring aus dem Desiminoleukopterin als Alloxan herauszulösen. Desiminoleukopterin gibt mit Chlor in Methanol den Methoxyuramiloxalester IV, der sauer in Alloxan, Oxalsäure und Ammoniak zerfällt. Dies alles genügte noch nicht zur Aufstellung der richtigen Formel, da durch die Unmöglichkeit, das Molgewicht irgendeines mit Leukopterin in durchsichtigem Zusammenhang stehenden Derivates physikalisch zu bestimmen, und durch gleichmäßig falsche Analysen die Grundlagen fehlten¹⁹⁾. Die Verhältnisse klärten sich vielmehr erst, als es gelang, die — immer vermutete — nahe Beziehung des Xanthopterins zum Leukopterin experimentell zu erfassen, wodurch die analytische Frage sich löste, was wiederum die Voraussetzung schuf, einen stufenweisen Abbau des Leukopteringlykols zu interpretieren, der gleich besprochen wird. Als die Arbeiten am Leukopterin nämlich so weit gediehen waren, standen allmählich größere Mengen Xanthopterin aus exotischen Pieriden zur Verfügung, so daß daran die Arbeit aufgenommen werden konnte, die sich dann im wesentlichen in zwei Richtungen bewegte. Die eine nahm sich wieder Purin-Reaktionen zum Vorbild, die andere operierte mehr mit den beim Xanthopterin nun deutlicher hervortretenden purin-fremden Eigenschaften, die sich eher mit denen der Flavine oder des Toxoflavin V²⁰⁾ vergleichen lassen.



Zu den ersten gehören die Oxydationen. C. Schöpf u. A. Kottler erhielten mit nascierendem Chlor Oxalylguanidin VI²¹⁾, in München wurden mit Perhydrol 2-Imino-oxonsäure VII und Melanurensäure VIII erhalten. Diese Produkte bewiesen nur zum Überfluß den 2-Amino-pyrimidin-Ring.



So ist Oxalylguanidin aus 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin IX zu gewinnen²²⁾, und Harnsäure gibt mit Hydroperoxyd Oxonsäure X und Cyanursäure XI²³⁾, die Analoga von VII und VIII.



Zu den purin-fremden Reaktionen des Xanthopterins gehört z. B. die Bildung farbloser Additionsverbindungen. Wasserstoff gibt farbloses Dihydroxanthopterin²⁴⁾, SO_2 und H_2O_2 leicht wieder spaltbare farblose Addukte²⁵⁾.

Es war nun das Wasserstoffperoxyd-Addukt, das bei längerem Verweilen in Perhydrol z. T. in Leukopterin überging¹⁸⁾. In guter Ausbeute gelingt der Schritt vom Xanthopterin zum Leukopterin durch Dehydrierung mit Platin/Sauerstoff in essigsaurer Suspension. Durch diesen glatten Übergang wurden die Fehler der Leukopterin-Analysen manifest und nach deren erneuter Prüfung die Summenformeln $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_5$ für Leukopterin und die um einen Sauerstoff ärmeren $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_5$ für Xanthopterin — bzw. Vielfache davon — obligatorisch und, davon ausgehend, auch der schon erwähnte Abbau des Leukopteringlykols zu interpretieren. Die Formel des Leukopterins stellt sich danach als XII dar, und der Abbau geht folgendermaßen:

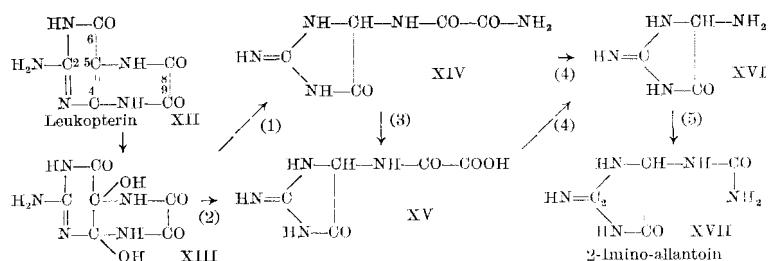
¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **543**, 287 [1940].

¹⁵⁾ Für richtige CH-Werte muß kristallisiertes Leukopterin bei 170° getrocknet werden, und der N-Wert nach Dumas liegt, wohl weil Leukopterin bis gegen 400° ungeschmolzen stabil ist, viel zu tief.

¹⁶⁾ A. J. Veen u. J. K. Baars, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 248 [1938].

¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **539**, 128 [1939].

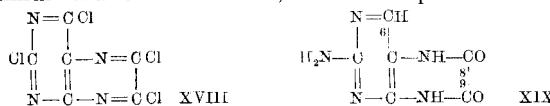
¹⁸⁾ H. Wieland u. R. Purmann, ebenda **544**, 163 [1940]. Hier, wie später bei den Synthesen, wurden die unschmelzbaren Körper an ihren Debye-Scherrer-Diagrammen identifiziert, die das Münchner Universitätslaboratorium der Freundlichkeit von Prof. Dr. Siedel der T. H. München verdankt.



Das mit Chlorwasser aus Leukopterin dargestellte Glykol XIII wird mit LiOH phenolphthalein-neutral heiß hydrolysiert (1). Dabei entstehen 70% d. Th. 2-Imino-hydantoin-oxamid XIV und als Nebenprodukt 15% d. Th. 2-Imino-hydantoin-oxaminsäure XV. Wird das Glykol mit überschüssigem LiOH kalt hydrolysiert (2), so kehrt sich das Ausbeuteverhältnis genau um. Sinngemäß gelang es, das Oxamid XIV mit kaltem überschüssigem LiOH in die Oxaminsäure XV zu verwandeln (3). Die bei den Wegen (1) und (2) frei werdende Menge CO_2 entspricht der zu fordern. Der Übergang des Pyrimidin-Ringes in einen 5-Ring ist ein in der Purin-Chemie häufig beobachteter und vollständig geklärter Vorgang. An die Entstehung der Oxonsäure und Iminooxonsäure, wie sie vorher geschildert wurde, sei erinnert, ferner an die Bildung des Allantoin aus Harnsäure, das dem beschriebenen Oxamid XIV ebenso zur Seite gestellt werden kann wie Harnsäure dem Leukopterin. Der weitere Abbau (4) von XIV und XV erfolgte mit starker Salzsäure, dabei entstand neben je einem Mol Oxalsäure das Dichlorhydrat der Base XVI, aus dem sich mit KOCN 2-Imino-allantoin XVII bildete (5)¹⁸.

Die damit abgeleitete Formel XII des Leukopterins erfuhr die letzte Sicherung durch die physikalische Molekulargewichtsbestimmung des Trimethyleukopterins, das nach vielen vergeblichen Versuchen aus Leukopterin mit Diazomethan in wäßrigem Methanol entstand²⁰, und schließlich noch durch die Darstellung des Tetrachlorpteridins XVIII (über die Nomenklatur vgl. später) aus Desiminoleukopterin mit Phosphorchloriden⁸.

Wo bei den Harnsäuren die beiden Amino-Gruppen der Traubenschen Basen durch Kohlensäure zum Imidazol-Ring zusammengefaßt werden, tritt beim Leukopterin an deren Stelle die Oxalsäure. Das bringt begreiflicherweise keine neuen interessanten Reaktionsmöglichkeiten in die Molekel. Ja, alle bisher besprochenen Leukopterin-Reaktionen gehen an der Pyrimidin-Hälfte vonstatten, die Leukopterin mit den



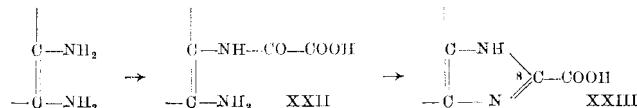
Purinen gemeinsam hat. Z. B.: Das Chlor, das, wie schon erwähnt, durch Umsetzung mit Phosphorchloriden eingeführt wird, kann mit Jodwasserstoff entfernt werden. Dadurch erhält man, wie durch Synthese gesichert wurde, 6-Desoxy-leukopterin XIX, das weiter nicht interessiert. Wie Schöpf u. Reichert nachgewiesen haben, bleibt der Azin-Ring dabei allerdings nur scheinbar reaktionslos. In Wirklichkeit werden die Oxy-Gruppen in 8 und 9 auch chloriert, bei der Aufarbeitung aber durch Hydrolyse regeneriert⁸.

Die glatte Oxydation des Xanthopterins zum Leukopterin hat nicht nur die Berichtigung der Analysen des Leukopterins und seiner Derivate erzwungen und damit zur Aufklärung des Leukopterins geführt. Sie erlaubte vielmehr auch, die Ergebnisse der Chemie des Leukopterins für das Xanthopterin zu verwerten, das damit auf eines der drei möglichen Desoxy-leukopterine festgelegt wurde. 6-Desoxy-leukopterin XIX, aus Leukopterin, wie oben beschrieben, über das Chlorid gewonnen, schied aus, so blieb nur die Wahl zwischen den beiden Isomeren XX und XXI, in denen an Stelle der Oxalsäure Glyoxylsäure mit den beiden benachbarten Amino-Gruppen des 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidins IX den Azin-Ring schließt. Erst eine Synthese hat zwischen den beiden noch möglichen Isomeren entschieden.

Viele Pigmente enthalten in beträchtlicher Menge das rote Erythropterin, das nicht nur die roten Stellen der Pieridenflügel verursacht, sondern auch, in Kombination mit Xanthopterin, die orangefarbungen. Über seinen Bau ist noch wenig bekannt. In der Elementaranalyse gibt es weniger Stickstoff und mehr Sauerstoff als Xanthopterin, und dem entspricht, daß es saurer ist als dieses. Es ist leichter löslich in Wasser und recht empfindlich, und die Murexid-Probe fehlt⁷). So ist es möglich, daß ihm ein anderes Gerüst zugrunde liegt als dem Leukopterin und Xanthopterin.

Die Pterin-Synthesen.

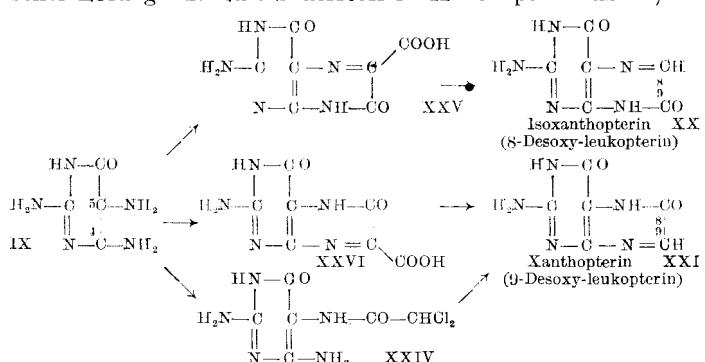
Die Synthese des Leukopterins gelang glatt aus der Base IX und geschmolzener Oxalsäure. Analoga entstanden nicht weniger leicht aus allen bisher untersuchten o-Diamino-pyrimidinen, u. a. das schon zweimal genannte 6-Desoxy-leukopterin XIX aus 2,4,5-Triamino-pyrimidin. Dieselbe Reaktion hat Traube, der sie nur schonender — bei 160° statt 200° — gehandhabt hatte, offene Oxalyl-Verbindungen XXII geliefert, die er dann alkalisch zu Purin-8-carbonsäuren weiter kondensiert hat. Leichter Kohlensäure-Verlust unterscheidet diese Carbonsäuren XXIII von den ihnen isomeren Pterinen, die sehr hohen Temperaturen gewachsen sind.



Die entsprechende Synthese des Xanthopterins unter Verwendung von Glyoxylsäure als Glyoxylsäure-bisulfitbarium in starker Schwefelsäure führte daraufhin W. Koschara im Laboratorium Elberfeld der I. G. mit sehr guter Ausbeute an besonders reinem Produkt durch²¹), während in München aus der Dichloracetyl-Verbindung XXIV mit Silbercarbonat — allerdings wenig ergiebig — Xanthopterin gewonnen und damit zugunsten der Formel XXI des 9-Desoxy-leukopterins entschieden werden konnte²²). Die Dichloracetyl-Base XXIV wurde nämlich aus dem Triaminoxy-pyrimidin IX mit Dichloressigsäure dargestellt, und es ist durch W. Traube bewiesen, daß die Amino-Gruppe in 5 der o-Diamino-pyrimidine bei Kondensationen mit Carbonylen reaktionsfähig ist als die in 4²³), daß also dem Dichloracetyl-Körper XXIV die angegebene Formel zukommt. Dann kann der Ringschluß mit Silber-Ionen aber nur zum 9-Desoxy-leukopterin führen.

Das isomere 8-Desoxy-leukopterin XX, der Einfachheit halber im folgenden als Isoxanthopterin bezeichnet, wurde durch Decarboxylierung seiner Carbonsäure XXV zugänglich, die sich aus der Base IX mit Mesoxalester in warmer Essigsäure bildet²⁴). Isoxanthopterin ist farblos und identisch mit dem oben erwähnten Begleiter des Leukopterins im Pigment der Kohlweiblinge, der dem Leukopterin bei der Aufarbeitung bis zum Schluß gefolgt war.

Bei der Kondensation in Essigsäure entsteht neben dieser farblosen Isoxanthopterincarbonsäure in geringer Menge gelbe Xanthopterincarbonsäure XXVI, die zum Hauptprodukt gemacht werden kann, wenn man die Reaktion in Mineralsäuren durchführt. Damit ist ein weiterer Weg zum Xanthopterin gewiesen. Allerdings geht die Decarboxylierung nicht unmittelbar, sondern nur über die farblose Dihydrosäure. Das daraus entstehende farblose Dihydroxanthopterin geht in alkalischer Lösung mit Luft-Sauerstoff in Xanthopterin über²⁴).



Die drei in den bisher untersuchten Pigmenten (neben dem noch unerforschten Erythropterin) mengenmäßig an der Spitze stehenden Pterine, Leukopterin, Xanthopterin und Isoxanthopterin, sind damit aufgeklärt und synthetisiert. Ihr Gerüst unterscheidet sich von dem des Alloxazins und der Flavine durch das Fehlen des Benzol-Ringes. Der unsubstituierte Grundkörper XXVII soll nach Wieland Pteridin heißen⁸). Die Bezeichnung, so, wie sie in die Formel eingetragen ist und hier verwendet wird, schließt sich an die der Purine an. Vor den Farbstoffen der Schmetterlinge war noch kein Vertreter dieser Körperklasse in der Natur gefunden worden. Dagegen ist schon eine größere Anzahl synthetischer Pteridin-Derivate beschrieben, als erstes 2,6-Dioxy-pteridin XXVIII

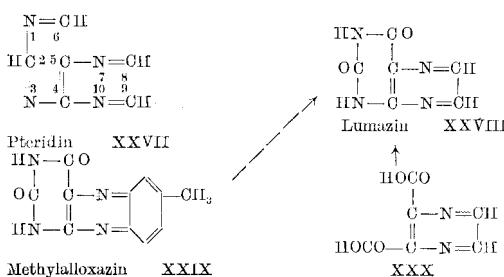
²¹) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 277, 159 [1943].

²²) R. Purrmann, Liebigs Ann. Chem. 548, 98 [1940].

²³) Ebenda 432, 266 [1923].

²⁴) Ebenda 548, 284 [1941].

von *Kühling*, dargestellt durch Entfernung (Oxydation und Brenzung) des Benzol-Ringes des Methylalloxazins XXIX²⁵). Zu dem gleichen Körper kamen *S. Gabriel* u. *A. Sonn* durch *Hofmannschen Abban* des Diamids der Azindicarbonsäure XXX²⁶.



Beides sind Wege ohne allgemeinere Bedeutung, und alle späteren Synthesen gehen von o-Diamino-pyrimidinen aus, die von *Traube* als Ausgangsmaterial zu Purin-Synthesen eingeführt worden sind und schon dort allen Erwartungen erschöpfend entsprochen hatten.

Zuerst haben *F. Sachs* u. *G. Meyerheim* die Kondensation der *Traubeschen* Basen mit α -Dicarbonyl-Verbindungen in wässriger oder essigsaurer Lösung an einigen Beispielen beschrieben und die Ähnlichkeit der Reaktionsprodukte mit den Purinen hervorgehoben²⁷). Die Autoren haben darauf hingewiesen, daß mit ungleich substituierten α -Dicarbonylen zwei Isomere entstehen können — welches aber jeweils vorlag, wurde nicht zu entscheiden versucht. Mit α -Oxosäuren erhielten sie Oxypteridine. Ob die Oxy-Gruppe dann an 8 oder 9 am Azin-Ring steht, ist im Zusammenhang mit dem Isomerenpaar Xanthopterin-Isoxanthopterin wichtig. Wie diese Frage zu entscheiden ist, wird später beschrieben. 8,9-Dioxy-pteridine waren bis zum Leukopterin unbekannt.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Flavine wurden von *R. Kuhn* u. *A. H. Cook* diejenigen Körper, die aus 2,6-Dioxy-4,5-diamino-pyrimidin und α -Dicarbonylen entstehen, wegen der prachtvollen Fluorescenz ihrer Lösungen — eine Eigenschaft der Alloxazine und Flavine — als Lumazine zusammengefaßt und der Grundkörper, das „Lumazin“ (XXVIII), mit Glyoxal dargestellt²⁸). Zur Synthese der Alloxazine und Flavine werden Phenylendiamine mit Alloxan umgesetzt. Die umgekehrte Kondensation — die der *Sachsschen* Darstellung der Pteridine entsprechen würde — o-Diamino-pyrimidin und o-Chinone gelang *Kuhn* u. *Cook* nur mit polycyclischen Chinonen, wobei in einem Fall auch die besprochene Isomerie verwirklicht werden konnte. Merkwürdigerweise mißlang die Kondensation mit o-Benzochinon, die „Benzlumazin“ (Alloxazin) hätte geben sollen, wohl wegen des hohen Oxydationspotentials des Chinons. Deshalb hat die Übertragung der *Sachsschen* Kondensation auf aromatische α -Dicarbonyle (o-Chinone) keine größere Bedeutung erlangt.

Charakteristische Reaktionen und Eigenschaften der Pterine.

Was im Laufe des — etwas vereinfachten — chronologischen Berichtes schon über die Eigenschaften der Pterine gesagt wurde, soll nun durch weiteres Material und allgemeine Be trachtungen ergänzt werden.

Die Umsetzungen des Leukopterins, dessen Azin-Ring sich weder bei Oxydationen noch bei Reduktionen besonders bemerkbar macht — die Reaktionsträgheit der Oxalsäure kommt da zum Ausdruck — finden in der Purin-Reihe stets ihr Analogon, so daß, wenn man sich daran gewöhnt hat, die Reaktionsweisen der Harnsäure durch ihre Strukturformel ausgedrückt zu finden, das beobachtete Verhalten des Leukopterins mit seiner Formel im Einklang steht. Das ist auch bei allen anderen Pteridinen der Fall, die bisher aus o-Diamino-pyrimidinen und Oxalsäure dargestellt worden sind, d. h. die in 8 und 9 zwei Oxy-Gruppen enthalten.

Beim Xanthopterin und Isoxanthopterin dagegen tritt der Azin-Ring in Erscheinung. Beide sind z. B. reversibel hydrierbar: Mit dem farblosen Isoxanthopterin scheidet starke Jodwasserstoffsäure Jod aus, und die Dihydro-Verbindung geht in Lösung. Beim Verdünnen reoxydiert das Jod die Dihydro-Verbindung, die Lösung entfärbt sich, und unverändertes Isoxanthopterin fällt wieder aus. Da das Isoxanthopterin in

den übrigen Eigenschaften dem Leukopterin sehr ähnlich ist, war diese Redoxreaktion vorzüglich geeignet, das Isoxanthopterin aus dem Roh-Leukopterin von Kohlweißlingen abzutrennen, denn Leukopterin ist gegen rauchende Jodwasserstoffsäure stabil und bleibt ungelöst²⁹). Bei allen untersuchten 9-Oxy-pteridinen wurde die Reaktion beobachtet (allenfalls durch andere Löslichkeit der Substanzen beeinträchtigt), d. h. das Redoxpotential ist durch diese Struktur in engen Grenzen vorgegeben.

Sehr viel leichter, z. B. schon durch Glutathion, ist Xanthopterin zu hydrieren³⁰), und die Dihydro-Verbindung ist entsprechend stabiler; sie gibt mit Mineralsäuren beständige Salze. In alkalischer Lösung geht sie mit Luft-Sauerstoff wieder in Xanthopterin über.

An dieser Stelle soll nun der auffällige Unterschied zwischen 8- und 9-Oxy-pteridinen noch einmal betont werden und weitere Eigenschaften beider Gruppen sollen einander gegenübergestellt werden. Zuerst: weder in der Acidität, dem UV-Spektrum, noch in der Löslichkeit unterscheiden sich 9-Oxy-pteridine — als Vertreter Isoxanthopterin — wesentlich von 8,9-Dioxy-pteridinen, — zu denen Leukopterin gehört. Von dieser einheitlichen Gruppe weichen aber die 8-Oxy-pteridine — wie Xanthopterin — in vielen Punkten stark ab, z. B.:

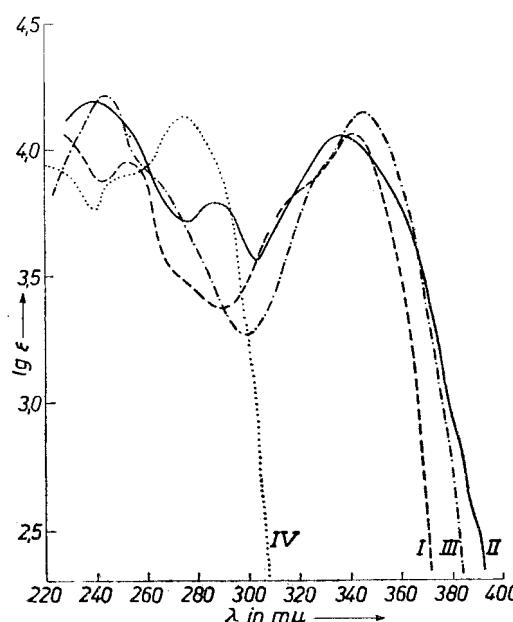


Abb. 1. Absorptionsspektren von: I Isoxanthopterin (8-Desoxy-leukopterin), II Leukopterin, III 6-Desoxy-leukopterin, IV Guanin. Das charakteristische Maximum der Pterine ist gegen das des Guanins um etwa 60 mμ ins Langwellige verschoben.

1. Das charakteristische Maximum des Absorptionsspektrums, das bei 9-Oxy- und 8,9-Dioxy-pteridinen etwa 60 mμ gegen das der typischen Purin-Spektra zum Langwelligeren hin verschoben ist (Abb. 1), dort aber nur in sehr engem Bereich schwankt, ist bei 8-Oxy-pteridinen noch einmal etwa 50 mμ weiter ins Langwellige verlagert (Abb. 2). Dadurch absorbieren 8-Oxy-pteridine im sichtbaren Bereich und sind gelbgefärbt. Andere Substituenten, wie Methyl- und Carboxyl-Gruppen, beeinflussen, wie die Abbildungen zeigen, die Lage des charakteristischen Maximums kaum.
2. 8-Oxy-pteridine sind leicht hydrierbar³⁰), sie bilden reversibel farblose Addukte mit SO_2 , H_2O_2 usw.³¹), ebenso wie das Toxoflavin VI¹⁶), dessen Doppelbindungen aber im 5-Ring in 5-7 und 4-9 festgelegt sind, was bei Pteridinen nicht angenommen werden kann.
3. sind sie beträchtlich weniger sauer bzw. stärker basisch als 9-Oxy- und 8,9-Dioxy-pteridine. So löst sich Xanthopterin in $\text{n}/100$ HCl und kristallisiert als Salz aus 2 n-Mineralsäuren, während Isoxanthopterin noch aus 5 n-Salzsäure als freie Verbindung zu kristallisieren ist.
4. Zu 3. ist zu sagen, daß hier der Unterschied der beiden Amino-Gruppen 4 und 5 der o-Diamino-pyrimidine herauskommt, von denen die in 5 als die bei Umsetzungen mit Carbo-

²⁵) O. Kühling, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1970 [1895].

²⁶) Ebenda **41**, 3957 [1908].

²⁷) Ebenda **40**, 4857 [1907].

²⁸) Ebenda **70**, 761 [1937].

²⁹) H. Wieland, A. Tarter u. R. Purrmann, Liebigs Ann. Chem. **545**, 209 [1940].

³⁰) W. Koschara, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **250**, 161 [1937].

³¹) H. Wieland u. R. Purrmann, Liebigs Ann. Chem. **539**, 179 [1939].

nylen reaktionsfähiger (d. h. stärker basische) bekannt ist. Dementsprechend ist auch in der Harnsäure die sauerste Stelle des Moleküls 9 (entspricht N₁₀ der 8-Oxy-pteridine) und die basischste N₇ (N₇ auch bei den Pteridinen).

Das Wesen der Farbverschiebung ist noch ungeklärt. Es scheint da ein physikalisch-chemisches Kriterium vorzuliegen für den den Chemikern wohlvertrauten Unterschied zwischen para- und meta-disubstituierten Aromaten. Die Regel, daß 8-Oxy-pteridine gelb, 9-Oxy-pteridine farblos sind, gilt bisher ohne Ausnahme. Man hat daher bei der Kondensation der Diaminobasen mit α -Oxo-säuren ein Kriterium, welches der beiden möglichen Isomeren sich gebildet hat. Die Amino-Gruppe 5 der o-Diamino-pyrimidin ist zu Kondensationen bereiter als die in 4²³). Andererseits ist die Oxo-Gruppe der α -Oxo-säuren reaktiver als das Carboxyl. In neutralem Medium — die Bedingungen von *Sachs* u. *Meyerheim*²⁷ — sind daher die farblosen 9-Oxy-pteridine zu erwarten, die in der Tat entstehen. In Mineralsäuren kehren sich aber die Verhältnisse um, und mit fallendem p_H steigt die Ausbeute der gelben Isomeren, der 8-Oxy-pteridine, der Analoga des Xanthopterin.

Die drei aufgeklärten Pterine sind durch einfache Reaktionen miteinander verknüpft. Die Oxydation von Xanthopterin zu Leukopterin gelingt nicht nur, wie schon erwähnt,

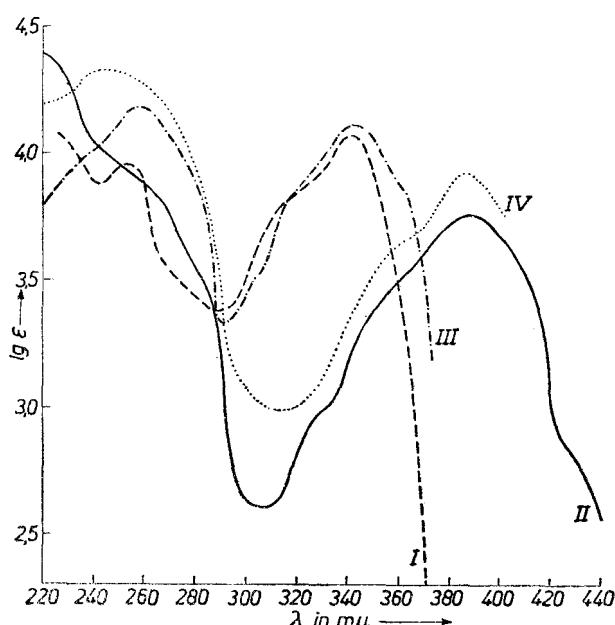


Abb. 2. Absorptionsspektren von: I Isoxanthopterin (8-Desoxy-leukopterin), II Xanthopterin (9-Desoxy-leukopterin), III Isoxanthopterin-carbonsäure, IV Xanthopterin-carbonsäure.

Das Maximum der Pteridine, die in 8 eine Oxy-Gruppe enthalten, ist um weitere 40 μm ins Sichtbare verschoben.*)

* Alle Substanzen sind in 1% NaOH gemessen von Fr. Dr. *Pruckner* der T. H. München, der dafür auch an dieser Stelle gedankt sei. Umfangreicheres Material und theoretische Betrachtungen werden an anderer Stelle gemeinsam mit Fr. Dr. *Pruckner* publiziert.

mit H₂O₂ oder Platin/Sauerstoff, sondern nach *Wieland* u. *Liebig* auch an Xanthinhydrase aus Leber³²). Der umgekehrte Schritt, von Leukopterin zu Xanthopterin, konnte dagegen nicht verwirklicht werden. Für den Übergang vom Isoxanthopterin zum Leukopterin, der an Xanthinhydrase nicht bewerkstelligt werden kann, wird sich noch ein Oxydationsmittel finden lassen. Verwendet man salpetrige Säure, dann wird neben der Oxydation die Amino-Gruppe in 2 eliminiert, und es entsteht Desaminoleukopterin¹⁸), und mit Chlorwasser entsteht Leukopteringlykol¹⁹). Dafür gelang *Wieland* u. *Liebig* die elektrolytische Reduktion des Leukopterins zum Isoxanthopterin³²).

Das über die Eigenschaften und Reaktionen der Pterine Gesagte läßt sich in dem Urteil zusammenfassen, daß sie vor allem den Purinen ähneln, wie diese in den nicht alkylierten Derivaten unschmelzbar und nur unter Salzbildung leichter löslich sind, in diesen Lösungen aber, ungleich den Purinen, meist kräftig fluorescieren; daß sich aber davon diejenigen Verbindungen, die am Azin-Ring eine in 8 stehende Oxy-Gruppe tragen, durch Eigenschaften und Reaktionen, wie sie für die Flavine charakteristisch sind, auffällig abheben.

²² Privatmitteilung.

Die biologischen Funktionen der Pterine.

Das Erscheinungsbild ist bei Schmetterlingen, mehr als bei anderen Tieren, für die Lebensfähigkeit wichtig. Es sei z. B. an lebhaft aufleuchtende Farben als Schreckursache für Feinde, an Tarnfarben und -formen und an das oft beobachtete Mimikri erinnert. Große Variabilität hat zu einem unerhörten Formenreichtum geführt, so sind die Schmetterlinge seit jeher Kronzeuge der Selektionisten. Nur zu einem kleinen Teil tragen die untersuchten hellen Pigmentfarben zu dem Erscheinungsbild der Schmetterlinge bei, aber dennoch kommt ihnen auch in diesem Sinne eine Bedeutung zu. Denn jede Veränderung der Färbung muß auch die Beziehung der Tiere zur Umwelt entscheidend verändern.

Der Übergang vom gelben Xanthopterin zum farblosen Leukopterin, wie erwähnt, von *Wieland* u. *Liebig* auch fermentativ durchgeführt³²), ist auch in vivo zu erwarten, um so mehr, als häufig beide Pterine gemeinsam vorkommen. Ein diesbezüglicher Versuch von *Schöpf* u. *Becker*, Citronenfalterpuppen unter erhöhtem Sauerstoff-Druck sich entwickeln zu lassen, führte aber zu Faltern mit pigmentfreien Flügeln⁷). Das bedeutet, daß bei gesteigerter Atmung kein Pigment abgelagert wird, was damit übereinstimmt, daß bei Wespen die Ablagerung von Leukopterin und Xanthopterin an den Stellen der Hypodermis mit relativ geringer Stoffwechselintensität erfolgt³³). Damit ist die Frage nach der physiologischen Bedeutung der Pterine gestellt und zugleich gesagt, daß ihr Vorkommen nicht auf Schmetterlinge beschränkt ist. Die relativ große Menge Pterine auf den Flügeln der Schmetterlinge, ihre Beziehung zu den Purinen und ihr hoher Stickstoff-Gehalt erlauben es, sie mit den Purinen dort physiologisch als Endprodukte des Stickstoff-Stoffwechsels während der Puppenruhe zu betrachten. Alle drei aufgeklärten Pterine enthalten den 2-Amino-6-oxy-pyrimidin-Ring. Zum gleichen Typ gehört bei den Purinen das sonst weit verbreitete Guanin, das aber in Schmetterlingen nicht gefunden werden konnte. Vielmehr fand sich dort, wo es bei den Pterin-Aufarbeitungen hätte angetroffen werden müssen, nur das im Tierreich bisher nicht beobachtete Isoguanin^{12,34}). Das stützt die bisher stets gemachte, aber noch ganz unbewiesene Annahme, daß auch die biologischen Purin-Synthesen vom Pyrimidin-Ring aus erfolgen, und daß bei Schmetterlingen ein besonderer Mechanismus die 2-Amino-pyrimidin-Vorstufen zu Pterinen umsetzt, während die anderen Pyrimidin-Vorstufen Purine geben.

Wenn wir also meinen, daß die Pterine als Stickstoff-Stoffwechselendprodukte während der Puppenruhe auf den Flügeln deponiert werden, so ist doch zu betonen, daß sie jedenfalls nicht normale Ausscheidungsprodukte der Schmetterlinge sind, denn deren Exkremeante enthalten zwar Harnsäure⁹), aber keine Pterine³⁷).

Becker u. *Schöpf* haben eine Mikromethodik für Nachweis und Darstellung der Pterine ausgearbeitet und damit gezeigt, daß sie allgemeine Insektenfarbstoffe sind³⁵). Die Leibringe der Wespen und Hornissen sind durch Xanthopterin, das von etwas Leukopterin begleitet wird, gelb gefärbt, und dann wurde Xanthopterin außer bei Schmetterlingen (Lepidopteren) allgemein bei Hymenopteren, Neuropteren und bei Rhynchoten (hier z. B. bei der chinesischen Singzikade *Gaena maculata* Fbr.), um nur die Ordnungen zu nennen, nachgewiesen.

Von *Hüttel* ist neuerdings eine fluoreszierende Substanz, das Ichthyopterin, aus Fischhäuten gewonnen worden, die zweifellos zu den 9-Oxy-pteridinen gehört³⁶). Darüber hinaus kommt aber Xanthopterin auch bei Säugetieren vor: Etwa gleichzeitig mit der feineren Ausarbeitung der Pterin-Aufarbeitungen durch *Schöpf* u. *Becker* isolierte *Koschara* auf der Suche nach fluoreszierenden Substanzen aus Menschenharu etwa 1 mg Xanthopterin je Liter (der ursprüngliche Name Uropterin ist inzwischen aufgegeben worden³⁹). Zu der Aufarbeitung wurde das starke Haften des Xanthopterins an sauren Adsorbentien benutzt, von denen es durch basische Lösungsmittel leicht wieder eluiert wird. Weiter hat *Koschara* gezeigt, daß das Xanthopterin ein normales Ausscheidungsprodukt des Menschen und aller bisher untersuchten Säugetiere — Rind, Pferd und Kaninchen — ist⁴⁰), und daß es sich auch in ihren Organen findet, in relativ großer Konzentration in Leber

³³ E. Becker, Z. Morphologie, Ökologie Tiere **32**, 672 [1937].

³⁴ Nur in der Flora einmal aufgefunden in dem Glykosid Crotonosid in den Samen von *Croton tiglium* L. in Kombination mit d-Ribose³⁶).

³⁵ E. Becker u. C. Schöpf, Liebigs Ann. Chem. **524**, 124 [1936].

³⁶ E. Cherbulier u. K. Bernhard, Helv. chim. Acta **15**, 469, 978 [1932].

³⁷ E. Becker, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **246**, 177 [1937].

³⁸ R. Hüttel u. G. Sprengling, Liebigs Ann. Chem. **554**, 69 [1943]; vgl. die Rundschau notiz diese Ztschr. **56**, 110 [1943].

(1—4 mg je kg) und Niere. Aus den Beobachtungen, daß mit der Nahrung verabreichtes Xanthopterin nicht im Harn erscheint, und daß es in pflanzlichem Material nicht zu finden ist, muß geschlossen werden, daß es im Säugerorganismus entsteht. Die Ausscheidung im Harn fanden Koschara u. Hrubesch bei allen Erkrankungen, die verstärkten Eiweißstoffwechsel zur Folge haben, erhöht, und bei hypophysärer Kachexie und bei Thallium-Vergiftung erniedrigt⁴¹). Koschara vermutet daher, daß der Redoxfarbstoff als Wirkstoff beim oxydativen Stickstoff-Stoffwechsel fungiert. Wenn Xanthopterin dabei mit einem Kohlenhydrat kombiniert ist, dann wäre daran zu erinnern, daß bei Nuclein-Substanzen und beim Lactoflavin der Zucker- resp. Desoxyzuckerrest am entsprechenden Stickstoff-Atom der Purine⁴²) und des Isobisalloxazins haftet, der dem tertiären N¹⁰ des Xanthopterins entspricht.

Die günstige Beeinflussung der experimentellen Ziegenmilchanämie der Ratte durch Xanthopterin, die von Tschesche u. Wolf gefunden wurde⁴³), konnte von Romminger nicht bestätigt werden. Aber auch eine durch einseitige Eiweißernährung hervorgerufene Anämie bei Fischen wird durch Xanthopterin geheilt⁴⁴).

Die pharmakologische Prüfung von synthetischem Xanthopterin und Leukopterin an Mäusen, Kaninchen und Katzen

⁴¹) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **240**, 127 [1936].

⁴²) Ebenda **259**, 97 [1939].

⁴³) Ebenda **258**, 39 [1939].

⁴⁴) J. M. Gulland u. L. F. Story, J. chem. Soc. [London] **1938**, 692.

⁴⁵) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **243**, 34 [1937].

⁴⁶) R. W. Simmons u. E. R. Novis, J. biol. Chemistry **140**, 679 [1941].

führte zu nekrotischer Schädigung des Pankreas, dadurch zu Hyperglykämie, die aber nicht zu Glykosurie führen kann, weil gleichzeitig eine Niereninsuffizienz hervorgerufen wird. Von intravenös zugeführtem Xanthopterin wird die Hauptmenge in der Niere gespeichert, ein Bruchteil mit dem Harn ausgeschieden und im Laufe der Zeit der größte Teil in unbekannter Weise im Organismus zerstört. Auch aus diesen Befunden läßt sich nicht auf die normale Funktion des Xanthopterins im Säugetier schließen⁴⁵).

Leukopterin findet sich im Harn gesunder Menschen auch nicht in Spuren. Der sehr empfindliche Nachweis von Decker, bei dem die charakteristische Abhängigkeit der Fluoreszenz vom p_H benutzt wird, wird die Suche danach in weitcrem biologischem Material erleichtern⁴⁶.

Die für Naturstoffe neue Klasse der Pterine steht chemisch und biologisch als verbindendes Glied zwischen Purinen und Flavinen. Ihre Chemie ist bis auf Probleme zweiten Ranges erschöpfend untersucht. Für die Zukunft ist die Isolierung und Aufklärung weiterer Inhaltsstoffe der Schmetterlingspflanze, die, wie z. B. das Erythropterin, merkwürdige und neuartige Reaktionen geben, die nächste Aufgabe. Weiter ist es notwendig, für die Aufklärung der Funktion des Xanthopterins im Säugetier — in den Pigmenten der Schmetterlinge fällt sie mit der der dort enthaltenen Purine zusammen — nach neuen Methoden zu suchen.

Eingeg. 18. Mai 1943. [A. 19.]

⁴⁵) H. Hörllein, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **198**, 258 [1941].

⁴⁶) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 223 [1942].

Über die Verwandtschaft von Silicium- und Kohlenstoff-Chemie*)

Von Prof. Dr. R. SCHWARZ, Chemisches Institut der Universität Königsberg (Pr)

Sehr ungleich ist der Anteil der Elemente am Aufbau unserer Erde. Mengenmäßig dominieren Sauerstoff und Silicium, die zusammen bereits 75% ausmachen. Es folgen Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium mit zusammen rd. 23%, für die große Schar der übrigen 80 Elemente bleibt nur noch wenig übrig. Dem Antlitz der Erde drücken zwei Elemente den Stempel auf: Silicium und Kohlenstoff. Sie sind in Gestalt ihrer mannigfachen Verbindungen die tragenden Säulen der irdischen Materie, ihre chemische Eigenart bedingt unsere Erscheinungswelt, die belebte und die unbelebte Natur. Die unbelebte Erdkruste, die Gebirge und Ebenen, die Sandwüste und der Ackerboden, dies ist das Reich des Siliciums, und auf ihm erscheint als das Reich des Kohlenstoffs die belebte Welt des Pflanzen- und Tierreichs.

Man sollte meinen, daß zwischen zwei Elementen, denen die Natur so grundsätzlich verschiedene Aufgaben zugeschrieben hat, auch in systematischer Hinsicht eine tiefe Kluft liegen müßte. Aber dem ist erstaunlicherweise nicht so, erscheinen sie doch im Periodischen System als homologe Elemente, als Angehörige einer und derselben Gruppe. Der fundamentalen Rolle, die sie zu spielen haben, scheint es zu entsprechen, daß sie in der Mittelgruppe des natürlichen Elementensystems gleichsam als dessen Rückgrat ihren Platz innehaben.

Frage man sich, wodurch denn eigentlich in rein chemischer Hinsicht der Unterschied der beiden Welten bedingt ist, so läßt sich folgendes feststellen:

Alle lebende Materie verdankt ihre Existenz der Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Bildung hochmolekularer Verbindungen, aus ihnen besteht im wesentlichen der pflanzliche und tierische Organismus, und mit ihrer Hilfe ernährt sich dieser. Der pflanzliche Organismus als das primäre Gebilde der belebten Welt ist der Schöpfer dieser Hochmolekularen. Vom höchst einfachen monomolekularen CO₂ führt der Weg rasch mit Hilfe des ebenso einfachen Wassers in der Assimilation über den Formaldehyd zu den Kohlenhydraten, zur Stärke und zur Cellulose. Hier sind die Sechsersketten der Hexosen mit Sauerstoff-Brücken zu Riesenmolekülen verbunden. Auch zum Eiweiß, dem Grundbaustoff aller lebenden Zellen, gelangt die Natur, indem sie von höchst einfachen niedrigmolekularen Substanzen, wie Ammoniak, und niedrigsten Oxyaldehyden ausgeht und die zunächst gebildeten Aminosäuren durch die Polypeptid-Verknüpfung mit ihrem C—N—C-System zu hochmolekularen Gebilden umformt. In den Fetten und Ölen liegt der Kohlenstoff in 16- und 18facher Verkettung vor und

verknüpft sich mit Hilfe des Sauerstoffs mit den Kohlenstoffketten der höheren Alkohole. Nicht zu vergessen wäre schließlich noch das Vermögen des Kohlenstoffs, sich in einfachen oder komplizierten Ringsystemen zu ordnen und so etwa das Cholesterin-Gebäude mit seinen zahlreichen lebenswichtigen Abkömmlingen oder die Verbindungen der Alkaloid-Klasse zu errichten. Charakteristisch für all diese verschiedenenartigen Kohlenstoff-Verbindungen ist die leicht verlaufende Substitutionsreaktion, d. h. die Fähigkeit, einzelne Atome oder Atomgruppen in der Molekül gegen andere ohne Zerstörung des Gesamtbaus austauschen zu lassen.

Gemeinsam ist diesen Molekülen ferner, daß sie gegen Wasser eine gewisse Stabilität zeigen und doch durch eben dieses Wasser mit Hilfe geeigneter Katalysatoren im Sinne der Hydrolyse aufgespalten, zerlegt und abgebaut werden zu kleinen Molekülen, die im wässrigen Medium leicht transportabel sind, unschwer der Oxydation anheimfallen und als CO₂ schließlich ihr organisches Leben beschließen. So steht das CO₂ als das A und O am Anfang und Ende dieses Kreislaufs.

Ebenso steht nun am Anfang der Silicium-Chemie das analoge SiO₂. Aber es ist doch nur formelmäßig analog, denn das SiO₂ ist nicht monoinkohärent, nicht gasförmig, nicht leicht beweglich, sondern fest, starr und reaktionsträge. Es ist, wie wir heute dank röntgenographischer Untersuchungen wissen, aus einem endlosen System von Tetraedern erbaut, in deren Mitte das Silicium, umgeben von vier Sauerstoff-Atomen, steht. Dieses Prinzip der SiO₄-Tetraeder ist in den Silikaten weitergeführt zu Ketten, Ringen und Netzen, die stets die Si—O—Si-Bindung haben. Nirgends finden wir in der Natur den hochmolekularen biochemischen Verbindungen analoge Verknüpfungen wie —Si—Si—Si— oder —Si—Si—O—Si—Si—, oder —Si—N—Si—, oder Ringe aus Si-Atomen allein. Da nun das Silicium in seinen natürlichen Verbindungen stets mit Sauerstoff umgeben und daran gesättigt ist, kann ein oxydativer Abbau, eine Verbrennung, niemals stattfinden. Hierin liegt der prinzipielle Unterschied zwischen Kohlenstoff und Silicium, zwischen belebter und unbelebter Materie begründet. Die Unterlegenheit des Siliciums besteht darin, daß SiO₂ und Silikate dasselbe Bauprinzip haben, daß kein Austausch, keine Wandlung von einem zum andern führt, wie dies bei CO₂ und den organischen Verbindungen der Fall ist. Das nicht wandelbare, gesättigte Silicium ist „tot“.

Die Koordinationszahl 4 ist das beherrschende Prinzip aller Verbindungen des vierwertigen Siliciums. Ihre Erfüllung entscheidet über Bau und Charakter der Silicium-Verbindungen. So ist z. B. das Siliciumdisulfid SiS₂, damit der Forderung

*) Nach einem Vortrag auf der Mitteldeutschen Vortragsveranstaltung des VDCh in Leipzig am 26. Juni 1943. In erweiterter Form erschien in den „Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft“ **18**, H. 5, S. 61 [1942] (Verlag M. Niemeyer, Halle).