

Tetrametaphosphat (unrein) nach bis zu etwa 1 stündigem Kochen. Die Bildung tritt häufig in schmalen und nicht sehr gut reproduzierbaren Konzentrations-, Zeit- und Temperaturbereichen ein. Nach der papierelektrophoretischen Untersuchung⁵⁾ liegen wahrscheinlich nicht nur Oligo-, sondern auch höherkondensierte Polyphosphat-Anionen vor.

Man darf vielleicht radikalartige Zwischenprodukte annehmen, die unter Mitwirkung von Antibase-Base-Beziehungen zu höhermolekularen Anionen zusammentreten können. — Da beim Energietransport im Organismus möglicherweise auch höherkondensierte Phosphate beteiligt sind, ist ihre Bildung aus niederen Anionen unter milden Bedingungen besonders interessant. Versuche zur Erhöhung der bisher geringen Ausbeuten unter Beteiligung auch im Organismus vorkommender Basen bzw. Antibasen sind im Gang. Diese experimentellen Ergebnisse waren 1952/53 abgeschlossen. Sie seien mitgeteilt, da auch Roux, Thilo, Grunze und Visconti⁶⁾ sowie Thilo und Grunze⁷⁾ kürzlich über die Bildung von Spuren Polyphosphorsäuren sowie Tetra- und Pentaphosphat aus niederen Phosphaten in anderen Systemen berichteten.

Für experimentelle Mitarbeit danke ich cand. chem. Wo. Schmidt und A. Hartl, Regensburg. Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 200]

Über die Biosynthese des Leucopterins, untersucht mit ¹⁴C-markierten Verbindungen am Kohlweißling*

Von Prof. Dr. FRIEDRICH WEYGAND**) und Dipl.-Chem. MARIANNE WALDSCHMIDT

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Zitronenfalterraupen (a) (*Gonepteryx rhamni*) und Kohlweißlingsraupen (b) (*Pieris brassicae*, *napi* und *rapae*) wurden folgende ¹⁴C-markierte Verbindungen der Aktivität ~ 1 mCi/mMol nach dem Eindunsten der wässrigen Lösungen auf den Blättern des Faulbaumes bzw. auf Kohlblättern zum Fraß angeboten: Folsäure-[2-¹⁴C] (a), Guanin-[2-¹⁴C] (a), Guanin-[8-¹⁴C] (a,b), Hypoxanthin-[2-¹⁴C] (b), 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin-[2-¹⁴C]-hydrochlorid (b), Glycin-[1-¹⁴C] (b) und Natriumformiat-[¹⁴C] (b). Nach der Fütterung der Folsäure-[2-¹⁴C] waren die Flügel des Zitronenfalters nicht radioaktiv; die Verbindung wird mit den Exkrementen ausgeschieden. Papierchromatographisch isoliertes Xanthopterin und Leucopterin zeigten nach dem Füttern der Purine eine schwache Aktivität, eine viel stärkere nach der Verabfolgung des Pyrimidin-Derivates, des Glycins und des Formiates. Jedoch war die Aktivität des Leucopterins nach Injektion des Pyrimidin-Derivates sehr gering.

Nach diesen Vorversuchen wurden jeweils 400–500 aus Eiern gezogenen Raupen des Kohlweißlings im Vorpuppenstadium definierte Mengen von Glycin-[1-¹⁴C] (37 γ/Raute) und Natriumformiat (100 γ/Raute) in die Ringmuskulatur der Beine injiziert. Die Flügel der nach 10 bis 20 Tagen geschlüpften Falter (Juli bis August) wurden nach bekannten Methoden¹⁾ und papierchromatographisch auf Leucopterin verarbeitet, das in Mengen von 10 bis 20 mg in reiner Form gewonnen wurde. Das nach Glycin-[1-¹⁴C]-Injektion isolierte Leucopterin zeigte eine Aktivität von 2200 Imp./min/mg, das nach Natriumformiat Injektion isolierte eine solche von 8260 Imp./min/mg unter einem Methanfluß-Zähler.

* B. Sansoni u. R. Klement, diese Ztschr. 65, 422 [1953]; 66, 598 [1954].

**) H. Roux, E. Thilo, H. Grunze u. M. Visconti, Helv. chim. Acta 38, 15 [1955].

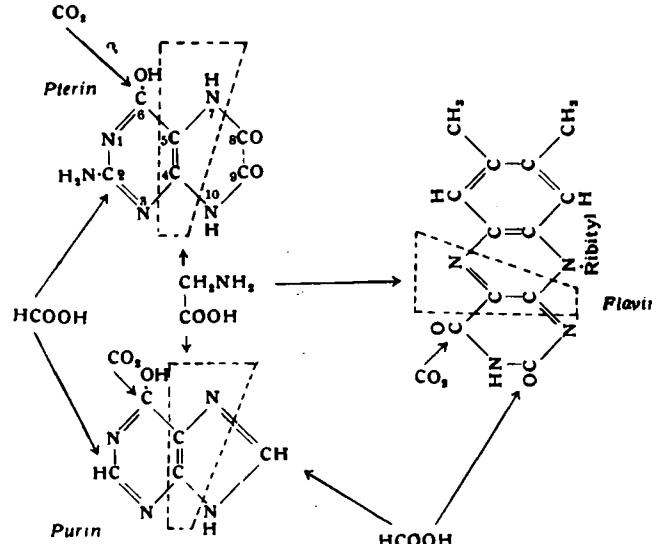
*) Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Kiel am 2. 6. 1955; erscheint später ausführlich in der Z. Naturforsch.

**) Neue Anschrift: Organisch-chem. Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg, Hardenbergstr. 34.

1) H. Wieland u. C. Schöpf, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2178 [1925]; 59, 2067 [1926]; C. Schöpf u. E. Becker, Liebigs Ann. Chem. 507, 266 [1933]; 524, 49, 124 [1936].

Das radioaktive Leucopterin wurde nach zwei Methoden abgebaut. So lieferte die Behandlung mit konz. Salzsäure im Rohr Glycin und CO_2 . Das Glycin entstammt der Atomgruppierung 7,5,4, wie der gleiche Abbau am synthetisch hergestellten Leucopterin-[4-¹⁴C], aus $\text{N}^{14}\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ hergestellt, einwandfrei bewies. Ferner wurde die Reaktionsfolge Leucopterin → Desimino-leucopterin → Methoxy-uramil-oxalester → Alloxan + Oxalsäure⁸⁾ → Alloxazin → Oxy-chinoxalin-carbonsäure → Oxy-chinoxalin ausgeführt. Dadurch war es möglich, die Radioaktivität jedes einzelnen C-Atoms zu erfassen bis auf $\text{C}^4 + \text{C}^8$, die gemeinsam bestimmt werden. Aktivitätsverteilung beim Glycin-[1-¹⁴C]-Versuch (Verdünnung im Organismus 1:244): C^4 42 %, C^6 0 %, C^8 31 %, C^4 12 %, $\text{C}^8 + \text{C}^4$ 5 %; beim Natriumformiat-[¹⁴C]-Versuch (Verdünnung im Organismus 1:140): C^4 14 %, C^6 4,7 %, C^8 1,4 %, C^4 82 %, $\text{C}^8 + \text{C}^4$ 1,5 %. Man erkennt, daß das Formiat C^8 liefert, die Carboxyl-Gruppe des Glycins C^4 . Beim Glycin-Versuch findet eine stärkere Verteilung der Aktivität statt als beim Formiat-Versuch. Das kann mit der von Sakami⁹⁾ bearbeiteten Reaktion Glycin-[1-¹⁴C] → $\text{CHO} \cdot ^{14}\text{COOH} \rightarrow \text{HCOOH} + ^{14}\text{CO}_2$ zusammenhängen. Da man vom Studium der Purin-Synthese und der Lactoflavin-Synthese her weiß, daß CO_2 das C-Atom des Purin-Ringes bzw. das C-Atom 4 des Lactoflavins liefert, muß aus der unerwartet hohen Aktivität von C^8 im Leucopterin beim Glycin-Versuch gefolgt werden, daß auch hier CO_2 das gleiche C-Atom des Pyrimidin-Ringes liefert.

Der Pterin-Aufbau im Kohlweißling vollzieht sich demnach analog der Bildung der Purine⁵⁾ und der des Lactoflavins⁶⁾. In jedem Falle ist Formiat die Quelle für das C-Atom 2 und Glycin der Baustein für die dem Pyrimidin- und Imidazol- bzw. Pyrazin-Ring gemeinsamen C-Atome, was in dem beistehenden Schema seinen Ausdruck findet.



Schema der biologischen Pterin-, Purin- und Flavin-Synthese

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir bestens für Unterstützung. Eingeg. am 31. Mai 1955 [Z 203]

2) H. Wieland, H. Metzger, C. Schöpf u. M. Bülow, Liebigs Ann. Chem. 507, 226 [1933].

3) H. Wieland u. A. Tarter, ebenda 543, 287 [1940].

4) W. Sakami, J. biol. Chemistry 178, 519 [1949].

5) Vgl. M. P. Schulman in D. M. Greenberg: Chemical Pathways of Metabolism, II, S. 223ff., Academic Press, New York 1954; G. R. Greenberg, Fed. Proc. 13, 513 [1954]; G. B. Brown, Ann. Rev. Biochemistry 22, 519 [1953].

6) G. W. E. Plaut, J. biol. Chemistry 208, 513 [1954]; 211, 111 [1954].

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 27. April 1955

WALTER RIED, Frankfurt/Main: Chemie und Anwendung von Formazyl-Verbindungen und Tetrazoliumsalzen.

Vortr. ging von seinen älteren Veröffentlichungen aus¹⁾. Die Synthesen von blauen und blauvioletten Diformazanen aus heterocyclischen und aromatischen Aldehyden, die einen positivierenden Substituenten (OCH_3 , OH) tragen, und tetrazotiertem o-Dianisidin wurde gezeigt. Die blaue Farbe der Diformazane ist an sehr enge Konstitutionsverhältnisse geknüpft. Sie bedingt die Verwendung von o-Dianisidin als Kupplungsbase. Schon wenn

1) Vgl. diese Ztschr. 64, 391 [1952].

man an Stelle des Phenylhydrazons das Pyridyl- oder Chinolylhydrazone der aromatischen oder heterocyclischen Aldehyde als Reaktionspartner wählt, tritt Farbumschlag nach Rot ein.

Die Herstellung von C-heterocyclically substituierten Formazanen aus heterocyclischen Brenztraubensäure-estern durch Kupplung mit diazotierten Basen in ammonikalischem Milieu hat den Vorteil, daß die heterocyclischen Aldehyde nur als Zwischenprodukte bei der Reaktion durchlaufen werden. Auf Versuche zur Synthese von Poly-formazanen aus heterocyclischen Brenztraubensäure-estern und tetrazotierten Diaminen wurde berichtet. Es konnten nur Gemische sehr schwer löslicher Oligoformazane isoliert werden, die chromatographisch getrennt wurden.

Kupfer(II)-acetat in Pyridin wurde als brauchbares Dehydratisierungsmittel für Formazane gefunden. [VB 674]