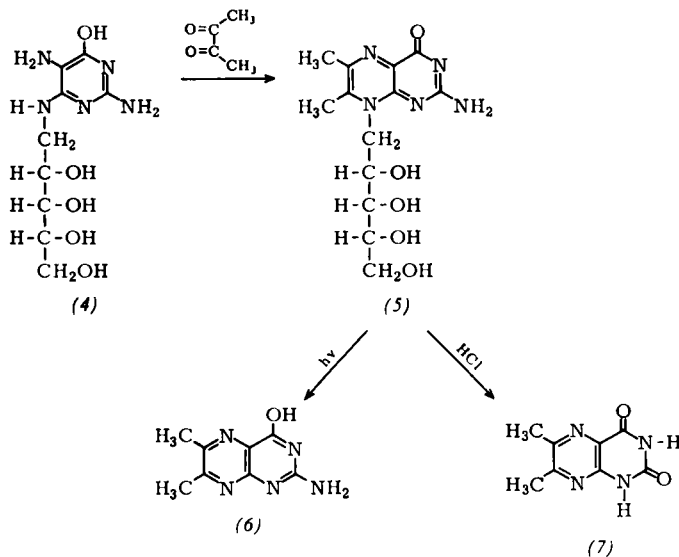


wie oben). Die weitere Reinigung erfolgte durch Chromatographie an CM-Sephadex C-25 (Na⁺-Form), Elution mit dest. Wasser. Die grün fluoreszierenden Fraktionen wurden vereinigt und lyophilisiert. Alle Operationen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß ausgeführt.

Die erhaltene gelbe Verbindung zerfiel im Sonnenlicht in wäßriger Lösung unter Abscheidung farbloser Kristalle, die durch vergleichende Dünnschichtchromatographie in sechs Laufmittelgemischen als 2-Amino-4-hydroxy-6,7-dimethylpteridin (6) identifiziert wurden. Bei der Hydrolyse des Akkumulates in 6 N HCl bei 115 °C (24 Std.) entstand 6,7-Dimethylumazin (7), das ebenfalls dünn-schichtchromatographisch identifiziert wurde. Das UV-Spektrum des Akkumulates zeigte große Ähnlichkeit mit dem des 2-Amino-6,7,8-trimethyl-4-oxo-4,8-dihydropteridins. Die Messung der Rotationsdispersion und des Massenspektrums ergaben weitgehende Ähnlichkeit mit 6,7-Dimethyl-8-ribityllumazin (2). Wir schreiben dem Akkumulat daher die Struktur des 2-Amino-6,7-dimethyl-4-oxo-8-ribityl-4,8-dihydropteridins (5) zu. Die zum Vergleich synthetisierte Verbindung (5) [5] erwies sich in ihren UV- und IR-Spektren sowie den Rf-Werten in vier Laufmittelgemischen als identisch mit dem aus Hefe isolierten Akkumulat.

Aus diesem Ergebnis ist abzuleiten, daß die untersuchte Mutante als Primärakkumulat 2,5-Diamino-6-hydroxy-4-ribitylaminopyrimidin (4) abgibt.

Wir nehmen an, daß (4) ein Zwischenprodukt der Vitamin-B₂-Biosynthese ist und durch enzymatische Desaminierung in das von uns früher nachgewiesene 5-Amino-2,6-dihydroxy-4-ribitylaminopyrimidin [2] übergeht. Daraus würde weiter folgen, daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung und nicht, wie vermutet [6], aus einer Xanthinverbindung entsteht. Unsere Versuche schließen nicht aus, daß als biologisch aktive Substanz ein Phosphorsäureester von (4) auftreten könnte.



Eingegangen am 5. Dezember 1967 [Z 694]

[*] Dipl.-Chem. A. Bacher und Prof. Dr. F. Lingens
Biochemische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Tübingen und
Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie der
Universität Hohenheim (Landwirtschaftliche Hochschule)
7 Stuttgart-Hohenheim, Kirchnerstraße 30

[1] G. W. E. Plaut, Ann. Rev. Biochem. 30, 409 (1961).

[2] F. Lingens, O. Oltmanns u. A. Bacher, Z. Naturforsch. 22b, 755 (1967).

[3] T. Masuda, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 5, 28 (1957); Chem. Abstr. 52, 399g (1958).

[4] O. Oltmanns u. F. Lingens, Z. Naturforsch. 22b, 751 (1967).

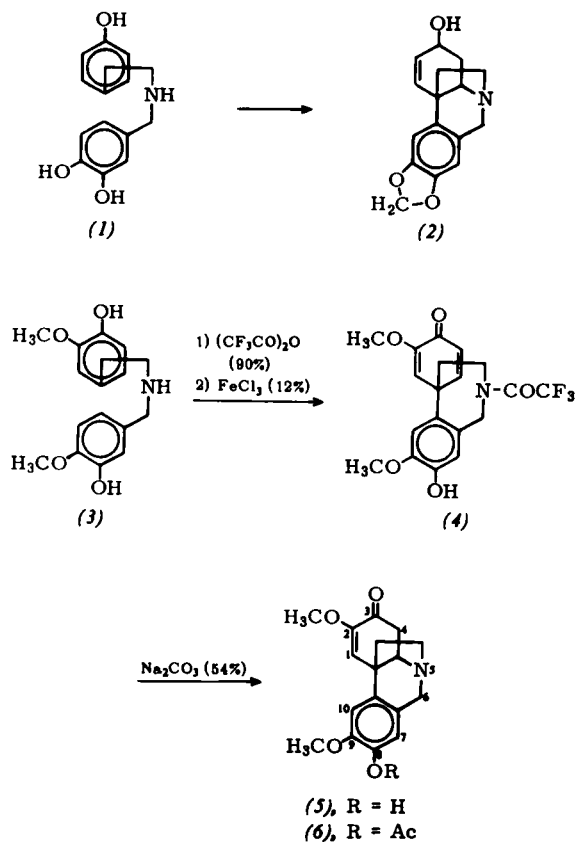
[5] J. Davoll u. D. D. Evans, J. chem. Soc. (London) 1960, 5041.

[6] P. Hemmerich, C. Veeger u. H. C. S. Wood, Angew. Chem. 77, 699 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 671 (1965).

Modellreaktion zur Biosynthese der Crinin-Alkaloide [1]

Von B. Franck und H. J. Lubs [1*]

Crinin (2) und etwa dreißig ähnliche Alkaloide aus Amaryllidaceen entstehen in der Pflanzenzelle nach einer von Barton [2] aufgestellten und mit Isotopenversuchen [3] bewiesenen Hypothese durch oxidative Kondensation von Norbelladin (1). In Anlehnung an diesen Biosyntheseweg konnten wir das Ringsystem (5) der Crinin-Alkaloide aus einem Norbelladin-Derivat (3) besonders einfach darstellen.



Das Methoxy-O-methylnorbelladin (3) [4] wurde N-trifluoracetyliert und danach während 48 Std. bei 20 °C im Zweiphasensystem CHCl₃/1 N FeCl₃ (1:1) oxidiert. Chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches (Essigester/Benzol, 1:1, an Kieselgel G) lieferte mit 12 % Ausbeute das Dienon (4). Dieses kondensierte bei der Verseifung mit CHCl₃/2 N Na₂CO₃ (20 °C) ein zweites Mal intramolekular zum tert.-Amin (5) C₁₇H₁₉NO₄ (Fp = 232–234 °C, Zers.), das mit H₂/Pd in Methanol nur noch 1 mol H₂ aufnimmt. Für dessen Monoacetat C₁₉H₂₁NO₅ vom Fp = 210 °C ist die Struktur (6) u.a. durch folgende spektroskopische Befunde gesichert: IR-Spektrum in KBr: 1760 (Ester), 1695, 1625 cm⁻¹ (Enon); NMR-Spektrum in CDCl₃ (TMS = 0): δ = 2,30 (COCH₃), 3,75, 3,88 (2 OCH₃), 6,47, 6,75 und 6,98 (H an C-1, -7, -10); Massenspektrum bei 70 eV: m/e = 343 (91 %, M⁺), 301 (Basisspitze, M – CH₂ = C=O), 286 (301 – CH₃), 272 (301 – CHO), 258 (286 – CO), 227 (258 – CH₃).

Eingegangen am 15. Januar 1968 [Z 711]

[*] Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. H. J. Lubs
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Neue Universität

[1] 10. Mitteilung über biogeneseähnliche Alkaloidsynthesen durch oxidative Kondensation. – 9. Mitteilung: B. Franck, G. Dunkelmann, u. H. J. Lubs, Angew. Chem. 79, 1066 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1075 (1967).

