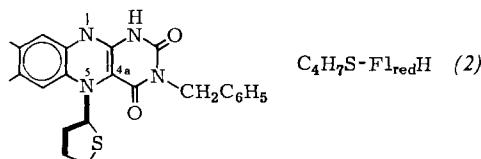
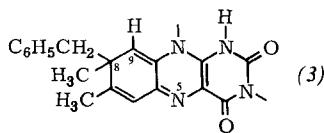


Diese Eliminierung ist strengen sterischen Anforderungen unterworfen: Die zu eliminierenden Gruppen müssen gestaffelt, nicht ekliptisch oder auch nur windschief angeordnet sein^[9]. Daher reagieren die Äthylsulfide und Thian (Tabelle 1) „reversibel“, während Thiolan ein stabiles Addukt (2) bildet, weil hier eine *trans*-Eliminierung nicht möglich ist.



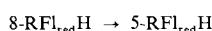
Weiter vermuten wir, daß die in Rede stehende „flavin-abhängige C—H-Aktivierung“ nicht – oder jedenfalls nicht immer – direkt zu einem über N-5 oder C-4a gebundenen Addukt führt. Für den Fall der flavin-abhängigen Photo-Decarboxylierung der Phenylessigsäure können wir dies beweisen: Wie schon früher erwähnt^[10], entsteht hier in neutraler bis alkalischer Lösung ein Primärprodukt, für dessen Struktur wir aufgrund folgender Befunde Formel (3) vorschlagen:



1. Die Methyl-Gruppe an C-8 des Flavins erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich aliphatischer Methyl-Gruppen ($\delta = 1.05$ ppm). Diese Zuordnung ist belegt durch Vergleich mit dem analogen 8-CD₃-Derivat^[11].

2. Bei der Reaktion in Deuteriumoxid wird ein selektiver (partieller) Austausch des Wasserstoffs an C-9 beobachtet, wie er für ein 7-Alkyldien-7,8-dihydro-pteridin^[12] zu fordern ist.

3. Struktur (3) erklärt die bereits publizierten Absorptions-Spektren [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 322, 333$ und ≈ 460 nm, langwellige Endabsorption bis 600 nm] sowie die säure- und wärmekatalysierte Umlagerung^[13]



als Cyclohexadienon-Phenol-Umlagerung^[14], ferner könnte sie die bei Flavoproteinen beobachteten roten, diamagnetischen Flavin-Substrat-Komplexe^[15] erklären.

4. Struktur (3) erklärt das „Aktions-pK“ der Größenordnung 5, welches für die Flavin-Photoreduktion charakteristisch ist und bisher nicht zugeordnet werden konnte^[16], als Deprotonierung an N-1.

Wir hoffen, mit diesen Befunden einen Schritt weiter gekommen zu sein in Richtung auf eine chemische Erklärung der flavin-abhängigen biologischen Substratdehydrierung^[1].

Eingegangen am 28. Juli 1971 [Z 482]

[*] Für Diskussionen, Anregungen und Überlassung einzelner Daten sind wir zu Dank verpflichtet den Herren Dr. G. Blankenborn und Dipl.-Chem. W. Haas, Konstanz, Dr. V. Massey (University of Michigan) und Drs. G. Radda und J. A. T. Taylor, University of Oxford.

- [1] K. Wallenfels u. M. Gellrich, Liebigs Ann. Chem. 621, 149 (1959).
- [2] C. H. Suelter u. D. E. Metzler, Biochim. Biophys. Acta 44, 23 (1960).
- [3] P. Hemmerich, G. Nagelschneider u. C. Veeger, FEBS-Lett. 8, 69 (1970).
- [4] J. Mizoguchi, Y. Uetani, T. Sato, T. Matsubayashi u. T. Kashiwaya, Denki Kagaku 34, 124 (1966); Chem. Abstr. 65, 11762h (1966).
- [5] W.-R. Knappe u. P. Hemmerich, FEBS-Lett. 13, 293 (1971).
- [6] W. H. Walker, P. Hemmerich u. V. Massey, Helv. Chim. Acta 50, 2269 (1967).
- [7] G. Blankenhorn, Dissertation, Universität Konstanz 1971.
- [8] C. R. Jeftcoate, S. Ghisla u. P. Hemmerich, J. Chem. Soc. C 1971, 1689.
- [9] E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 167.
- [10] W. H. Walker, P. Hemmerich u. V. Massey, Europ. J. Biochem. 13, 258 (1970).
- [11] F. J. Bullock u. O. Jarrettzy, J. Org. Chem. 30, 2056 (1965).
- [12] W. Pfleiderer, R. Mengel u. P. Hemmerich, Chem. Ber. 104, 2273 (1971).
- [13] P. Hemmerich in R. S. Harris, P. L. Munson u. E. Diczfalusy: Vitamins and Hormones. Academic Press, New York 1970, Bd. 28, S. 467.
- [14] S. J. Rhoads in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Teil 1, S. 655; B. Miller in B. S. Thyagarajan: Mechanisms of Molecular Migrations. Interscience, New York 1968, Bd. 1, S. 247.
- [15] V. Massey u. C. Veeger, Biochim. Biophys. Acta 48, 33 (1961); V. Massey u. Q. H. Gibson, Fed. Proc. 23, 18 (1964); V. Massey u. B. Curti, J. Biol. Chem. 242, 1259 (1967); V. Massey, R. G. Matthews, G. P. Foust, L. G. Howell, C. H. Williams jr., G. Zanetti u. S. Ronchi in H. Sund: Pyridine Nucleotide-Dependent Dehydrogenases. Springer, Berlin 1970, S. 393.
- [16] P. Hemmerich in H. Kamin: Flavins and Flavoproteins. University Park Press, Baltimore 1971, S. 52.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Biologische Vorstufen und Genese von antikem Purpur

Von Herbert Fouquet und Hans-Joachim Bielig (Vortr.)^[1]

Als Bestandteil des von marinen Purpurschnecken (Murex-, Purpura- u. a. Arten) herrührenden antiken Purpurs (roter = purpura blatta, blauer = purpura hyacinthina und violettroter = purpura dibapha) sind seit langem Indigo^[11] und

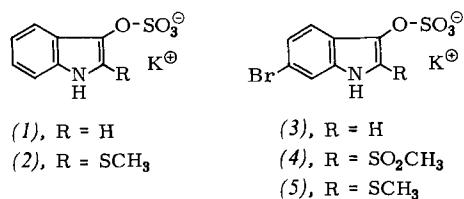
[*] Dr. H. Fouquet und Prof. Dr. H.-J. Bielig
Institut für Biochemie der Universität
66 Saarbrücken 11

6,6'-Dibrom-indigo^[2] bekannt. Lebende Purpurschnecken enthalten jedoch keine indigoiden Farbstoffe. Zu deren Bildung bedarf es, wie bisher angenommen, der Einwirkung von Luftsauerstoff und Licht auf die autolytierte Purpurdrüse (Hypobranchialdrüse), wobei noch ein Enzym (Purpurase) im Spiel ist^[3, 4]. Letelliers Isolierungsversuche^[5] von Chromogenen ergaben bei *Purpura lapillus* Lam. (Atlantik) zwei photolabile, unterschiedlich rasch Farbstoff liefernde Komponenten (wasserlösliches Leuko- und ätherlösliches Chlorolapillin) außer photostabilem, alkalilöslichem Xantholapillin. Die dem Leukolapillin analoge Komponente aus Purpurdrüsen von *Murex brandaris* bzw.

M. trunculus L. (Mittelmeer) ließ sich in ein bzw. zwei Pro-chromogene trennen, welche bei saurer Hydrolyse Sulfat oder Sulfat und ein Thiol sowie indigoide bzw. bromindigoide Farbstoffe lieferten^[6].

Wir^[7] haben nun in Methanolextrakten von *Murex trunculus* stets vier Chromogene [zusammen durchschnittlich 1.2 mg/Drüse im Verhältnis (1):(2):(3):(4) ≈ 4.5:0.5:3:2], in denjenigen von *M. brandaris*, *M. erinaceus* und *P. haemastoma* meist nur eines von diesen (bis 0.6 mg (4)/Drüse) festgestellt und durch Kombination von Gel- sowie Dünnschichtchromatographie rein isoliert. Die Konstitutionsaufklärung (Elementaranalysen, UV-, Massen- und NMR-Spektren) der farblosen, wasserlöslichen Kristallisate ergab die Strukturen (1) bis (4). Der in dieser Reihe fehlende Verbindungstyp (5) wurde unabhängig bei *Dicathais orbita* (Stiller Ozean) aufgefunden^[8].

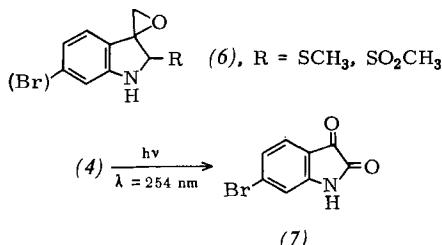
(2) und (4) werden durch Raney-Nickel in Äthanol direkt bzw. über (3) in (1) umgewandelt. Sie liefern bei salzsaurer Hydrolyse Sulfat [wie (1) und (3)] und Methan-



thiol (als Hg-thiolat und gaschromatographisch nachgewiesen), was dem bei Phalloidin bzw. α -Amanitin beobachteten Verlauf der Spaltung^[9] entspricht. Außer Indigo bzw. 6,6'-Dibrom-indigo entstehen dabei die analogen Indirubine und weitere bekannte, rote 2,3'-verknüpfte indigoide Farbstoffe.

Die Chromogene (1) und (3) bilden anaerob im Dunkeln bei pH = 7.4 unter der Einwirkung der als Arylsulfatase erkannten Purpurase Indoxyl bzw. 6-Brom-indoxyl (als Indolinone), welche aerob im Dunkeln nur Indigo bzw. 6,6'-Dibrom-indigo unter Aufnahme von 1 mol O₂/mol Farbstoff liefern. Die Chromogene (2) und (4) ergeben dagegen aerob im Dunkeln mit der Arylsulfatase grüne ätherlösliche Chinhhydrone (entsprechend *Letelliers* Chlorolapillin) aus 2-Methylthio-indol bzw. 2-Methansulfonyl-6-brom-indoxyl und den zugehörigen Oxidationsprodukten (Indoleninonen). Letztere lassen sich analog^[7] mit Diazomethan zum Epoxid vom Typ (5) abfangen. Die

grünen Zwischenstufen geben bei Tageslicht unter photolytischer Abspaltung der S-Komponente (zu Dimethyldisulfid bzw. sekundär entstehendem Methanthiol) ausschließlich dieselben Farbstoffe wie (1) und (3). Insgesamt werden bei dieser kombinierten Dunkel- und Lichtreaktion nur 0.5 mol O₂/mol Farbstoff verbraucht. Führt man die Umsetzungen der Chromogene in Gegenwart des auch in den Purpurdrüsen aufgefundenen Isatins bzw. 6-Brom-isatins [(7), Letelliers Xantholapillin] aus, so kommt es zusätzlich zur Bildung der entsprechenden Indirubine.



Bestrahlung des Chromogens (4) in fester Phase mit $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ergibt durch Photooxidation quantitativ (7), während das Chromogen (2) hierbei nicht angegriffen wird.

Aufgrund vorliegender Befunde läßt sich aussagen, daß die antike Purpura blatta vorherrschend aus dem Chromogenen (4), d. h. aus Purpurschnecken vom Brandaris-Typ stammt. Purpura hyacinthina rührte bevorzugt aus (1) und (3), d. h. vom Trunculus-Typ her, und Purpura dubia aus den Chromogenen beider Typen durch Doppelfärbung. Die unterschiedliche Lichtechnik wurde durch das Ausmaß entstandener Indirubine bestimmt.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 2. Juli 1971 in Tübingen]
[VB 315]

- [1] *A. de Negri u. G. de Negri*, Gazz. Chim. Ital. 1875, 473.
 - [2] *P. Friedländer*, Angew. Chem. 22, 992, 2494 (1909).
 - [3] *Zusammenfassung bei O. v. Fürt*: Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. G. Fischer-Verlag, Jena 1903, S. 373f.
 - [4] *V. Ersparmer*, Pubbl. Staz. Zool. Napoli 20, 91 (1941).
 - [5] *A. Letellier*, Arch. Zool. Exper. 8, 361 (1890).
 - [6] *S. Bouchilloux u. J. Roche*, Bull. Inst. Oceanogr. [Monaco] Nr. 1054 (1955).
 - [7] *H. Fouquet*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1970; vgl. auch *J. Malaszkiewicz*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1967.
 - [8] *J. T. Baker u. M. D. Sutherland*, Tetrahedron Lett. 1968, 43.
 - [9] *H. Faulstich u. Th. Wieland*, Liebigs Ann. Chem. 713, 186 (1968); *Th. Wieland u. U. Gebert*, ibid. 700, 157 (1966).

RUNDSCHAU

Neue Erkenntnisse zur Erdölgenese teilen *A. Shimoyama* und *W. D. Johns* mit. Tonminerale katalysieren die Decarboxylierung von Fettsäuren und Crackreaktionen der n-C₂₁H₄₃COOH und Ca-Montmorillonit, liefern neben einem kerogen-artigen Hauptprodukt alle n-Paraffine zwischen C₁₆ und C₂₈ (andere ließen sich mit der gewählten Analysenmethode nicht nachweisen). Eine grobe kinetische Analyse der Versuche ergab, daß in geologischen Zeiträumen diese Reaktion zu erdölartigen Produkten führt.

ren kann. [Catalytic Conversion of Fatty Acids to Petroleum-like Paraffins and their Maturation. Nature Phys. Sci. 232, 140-144 (1971); 15 Zitate, 3 Tabellen, 4 Abb.]

[Rd 408 -H]