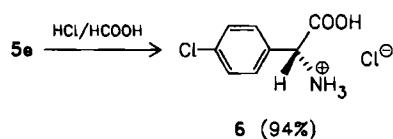


stimmen mit Literaturangaben überein^[20]. Die pivaloylierten Galactoseanteile können nach der Hydrolyse durch Extraktion mit Dichlormethan größtenteils (70–90%) zurückgewonnen werden.



Stereochemische Steuerung durch billige Kohlenhydrat-Matrizes macht nach dem hier geschilderten Verfahren effektiv enantiomerenreine D-Aminosäuren und deren Derivate zugänglich, ohne daß Organometallverbindungen, Sauerstoffsäusschluß sowie komplizierte Trenn- und Aufarbeitungstechniken angewendet werden müssen.

Eingegangen am 4. Februar,
ergänzte Fassung am 18. März 1987 [Z 2090]

- [1] a) Übersicht: J. Martens, *Top. Curr. Chem.* 125 (1984) 165; b) D. A. Evans, A. E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6757.
- [2] U. Schöllkopf, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 65.
- [3] Übersicht: A. Kleemann, W. Leuchtenberger, B. Hoppe, H. Tanner in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, S. 57.
- [4] K. Harada, T. Okawara, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 707.
- [5] J. Ojima, S. Inaba, *Chem. Lett.* 1975, 737.
- [6] D. M. Stout, L. A. Black, W. L. Matier, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3098.
- [7] K. Weinges, H. Blackholm, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3098.
- [8] M. S. Patel, M. Worsley, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1881.
- [9] K. Weinges, H. Brachmann, P. Stähnecker, H. Rodewald, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 566, siehe dort das Zweistufen-Verfahren.
- [10] Siehe auch P. K. Subramanian, R. W. Woodard, *Synth. Commun.* 16 (1986) 337; das Produkt kristallisiert aus Methanol aus; die optische Induktion wird für eine nochmals aus Methanol umkristallisierte Substanz angegeben.
- [11] H. Kunz, B. Müller, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 294.
- [12] H. Kunz, W. Sager, W. Pfengle, M. Decker, unveröffentlicht; Dtsch. Pat.-Ann. P 3624376.0 (18. Juli 1986).
- [13] H. Paulsen, Z. Györgydeak, M. Friedmann, *Chem. Ber.* 107 (1974) 1590.
- [14] M. Decker, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1983.
- [15] Die Angabe R/S bezieht sich auf das α-C-Atom des Aminonitrileils; die Konfiguration des Kohlenhydrateils bleibt unverändert.
- [16] W. Lidy, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 106 (1973) 587.
- [17] D. A. Evans, L. K. Truesdale, G. L. Carroll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 55.
- [18] H. Kunz, W. Sager, W. Pfengle, unveröffentlicht.
- [19] K. Günther, J. Martens, M. Schickendantz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 506; siehe Merkblatt „Chiralplate“, Macherey & Nagel, Düren 1985/86.
- [20] 6: $[\alpha]_D^{25} = -135.1^\circ$ ($c = 0.5$, 1 N HCl); gemäß [21] $[\alpha]_D = -138^\circ$ ($c = 1$, 1 N HCl).
- [21] K. Yokozaki, K. Mitsugi, C. Eguchi, H. Iwagami, DOS 285245 (14. Dezember 1978), Ajinomoto Inc., Tokio.

Zur Chemie der Plasmodienfarbstoffe des Schleimpilzes *Fuligo septica* (Myxomycetes)**

Von Ingrid Casser, Bert Steffan und Wolfgang Steglich*

Die Lohblüte, *Fuligo septica* (L.) Wiggers, bildet auffällige gelbe Schleimmassen (Plasmodien), die nach feuchtem Wetter häufig in Wäldern zu finden sind. Zur Vermehrung

* Prof. Dr. W. Steglich, Dr. I. Casser, Dr. B. Steffan
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

** Pilzfärbstoffe, 52. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 51. Mitteilung: [1].

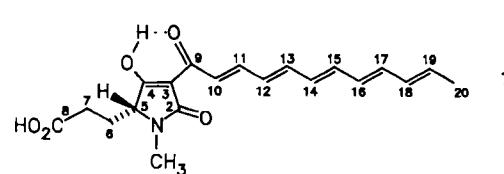
verwandelt sich das Plasmodium in ein polsterförmiges Aethalium, das die schwärzliche Sporenmasse enthält. Im komplizierten Entwicklungscyclus der Schleimpilze spielt Licht eine wichtige Rolle^[2]. Man hat daher schon öfters versucht, Substanzen aus den Plasmodien zu isolieren, die als Photorezeptoren in Frage kommen. So wurde vermutet, daß die gelben Farbstoffe Flavine, Flavone, Polyene, Pteridine oder phenolische Verbindungen sind^[3]. Im folgenden wird gezeigt, daß die gelbe Farbe der Plasmodien von *Fuligo septica*^[4] auf Tetramssäuren mit Polyenchromophor beruht.

Methanolextrakte der Plasmodien oder Aethalien sind hellgelb und verfärbten sich beim Ansäuern mit Salzsäure orange. Offensichtlich liegt ein großer Teil der Farbstoffe in Form von Salzen^[5] vor, aus denen beim Ansäuern die freien Pigmente erhalten werden. Einigen der Methanolösung und Verteilen des Rückstands zwischen Essigester und Wasser liefert eine organische Phase, die nach dem Entfernen des Solvens und Digerieren mit *n*-Hexan ein rotes Pulver ergibt, das nach dem Dünnschichtchromatogramm neben zwei Hauptfarbstoffen und etlichen Nebenpigmenten größtenteils aus farblosen Komponenten besteht. Das Gemisch läßt sich durch Chromatographie an Sephadex-LH-20 mit Methanol trennen; dabei muß unter Lichtausschluß und mit gekühlten Säulen gearbeitet werden. Nach Rechromatographie an Sephadex-LH-20 (Eluent: Aceton/Methanol 4/1) erhält man einen der beiden Hauptfarbstoffe, Fuligorubin A, rein.

Für Fuligorubin A ergibt sich aus dem Massenspektrum die Summenformel $C_{20}H_{23}NO_5$, und die Fragmente $C_{12}H_{12}O$, $C_{11}H_{13}$ sowie $C_9H_{10}NO_5$ deuten auf die Verknüpfung einer Polyeneinheit $C_{11}H_{13}CO$ mit einem stickstoffhaltigen Rest $C_8H_{10}NO_4$ hin. Das UV-Spektrum (MeOH) zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda = 243$ und 425 nm. Gibt man Natronlauge zu, verschiebt sich die langwellige Absorption hypsochrom nach $\lambda = 377$ nm, und ein Farbumschlag von orange nach zitronengelb tritt ein.

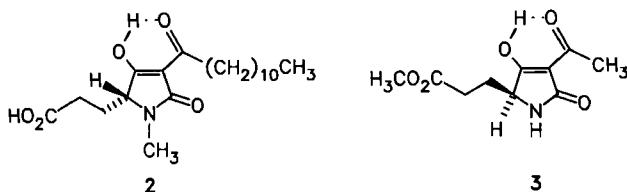
Im 1H -NMR-Spektrum ([D₆]Aceton) sind Signale für eine all-trans-2,4,6,8,10-Undecapentaen-Kette und ein Strukturelement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ vorhanden, die sich durch ein 2D-H-H-COSY-(90°)-NMR-Experiment zuordnen lassen. Zwei weitere Protonen sind bei einer Tieftemperaturmessung ($T = 180$ K) bei $\delta = 11.85$ und 14.10 zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die beiden Partialstrukturen; die fünf zusätzlichen Signale können einer Carboxygruppe ($\delta = 172.5$), einer Säureamidgruppe ($\delta = 174.1$) und einer Gruppierung $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-\text{CO}-$, an die über die Carbonylgruppe der Polyenrest geknüpft sein muß, zugeordnet werden. Berücksichtigt man die Ergebnisse von selektiv ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren, ergibt sich für Fuligorubin A die Struktur 1^[6]. Die spektroskopischen Daten sind in Einklang mit denen anderer Tetramssäuren, für die auch die hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorption bei Laugenzusatz charakteristisch ist^[7].



Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurden Decahydrofuligorubin A 2^[8] und das aus L-Glutaminsäure

re-dimethylester und Diketen synthetisierte Tetramäure-Derivat **3**^[9] in ihren chiroptischen Eigenschaften verglichen. Da die Circular dichroismus(CD)-Kurven spiegelbildlich verlaufen, muß Fuligorubin A 5R-konfiguriert sein.



Die Isolierung eines Tetramäure-Derivats aus *Fuligo septica* ist bemerkenswert, da Verbindungen dieses Typs als Mycotoxine, Antibiotika und Tumorstatica bekannt sind^[10]. Ob die Fähigkeit von **1**, mit Magnesium- und Calcium-Ionen Chelate zu bilden, für den Stoffwechsel von *Fuligo* eine Rolle spielt, muß noch untersucht werden.

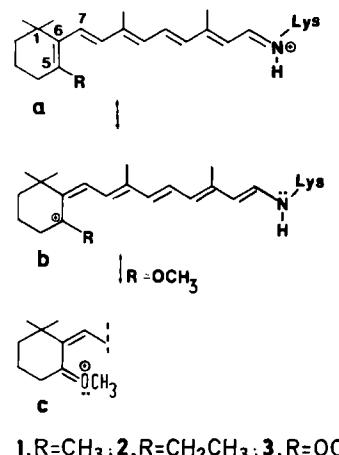
Eingegangen am 23. Februar 1987 [Z 2110]

- [1] R. Marumoto, C. Kilpert, W. Steglich, *Z. Naturforsch. C* 41 (1986) 363.
- [2] Vgl. L. Rakoczy in H. Senger (Hrsg.): *The Blue Light Syndrome*, Springer, Berlin 1980, S. 570.
- [3] Vgl. Übersicht bei L. Rakoczy, *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 86 (1973) 141.
- [4] Es wurden sowohl Plasmodien als auch Aethalien von *Fuligo septica* (L.) Wiggers var. *flava* Pers. untersucht, die im Oktober 1985 im Kottenforst bei Bonn gesammelt und von Dr. H. Neubert (Bühl/Baden) bestimmt wurden. Belege befinden sich im Herbar von Dr. Neubert.
- [5] Da Plasmodien und Aethalien von *Fuligo septica* große Mengen an Calciumcarbonat enthalten, handelt es sich wahrscheinlich um Calciumkomplexe.
- [6] 1: Rote Mikrokristalle, $F_p > 150^\circ\text{C}$ (Zers.); R_f : 0.50 (Kieselgel; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure 10/5/3); CD (MeOH): $\Delta\varepsilon_{355} = 0.76$, $\Delta\varepsilon_{305} = 0$, $\Delta\varepsilon_{255} = 2.16$; UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 243$ (4.16), 271 sh (4.11), 425 nm (4.43); nach Zusatz von einem Tropfen NaOH $\lambda_{\text{max}} = 243$ und 377 nm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500-2500$ (br.), 2930, 1705, 1615, 1445, 1405, 1260, 1010, 940, 820 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.80$ (d, $J = 7$ Hz; 3-2H), 2.20 (m; 2-6H), 2.31 (m; 2-7H), 3.00 (s; N-CH₃), 3.90 (m; 5-H), 5.88 (dq, $J = 16$, 7 Hz; 19-H), 6.20 (dd, $J = 16$, 11 Hz; 18-H), 6.31 (dd, $J = 16$, 11 Hz; 16-H), 6.42 (dd, $J = 16$, 11 Hz; 17-H), 6.48 (dd, $J = 16$, 11 Hz; 14-H), 6.60 (m; 12-H, 15-H), 6.90 (dd, $J = 16$, 11 Hz; 13-H), 7.13 (d, $J = 16$ Hz; 10-H), 7.51 (dd, $J = 16$, 11 Hz; 11-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, Großbuchstaben: Aufspaltung durch $^1\text{J(CH)}$ -Kopplungen; Kleinbuchstaben: Aufspaltung durch C-H-Fernkopplungen): $\delta = 18.5$ (Qdd, $J = 125$, 8, 4 Hz; C-20), 24.4 (Tm, $J = 128$ Hz; C-6), 26.7 (Q, $J = 140$ Hz; N-CH₃), 28.3 (Ttd, $J = 128$, 9, 4 Hz; C-7), 66.1 (Dm, $J = 143$ Hz; C-5), 100.9 (br. s; C-3); Polyen-C: 121.0 (Dm, $J = 164$ Hz), 131.1 und 131.4 (jeweils Dm, $J = 152$ Hz), 132.4 (Dm, $J = 156$ Hz), 132.8 und 133.2 (jeweils Dm, $J = 152$ Hz), 137.6 (Dm, $J = 152$ Hz), 140.0 (Dm, $J = 154$ Hz), 144.5 (Dm, $J = 154$ Hz), 144.8 (Dm, $J = 154$ Hz); 172.5 (m; C-8), 174.0 (m; C-4), 174.1 (m; C-2), 194.5 (m; C-9); MS (DE, 180°C): m/z 357.1576 (54.5%, ber. 357.1576), 339 (6.5, $C_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$), 212 (12.4, $C_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_5$), 194 (47.3, $C_9\text{H}_8\text{NO}_4$), 172 (5.8, $C_{12}\text{H}_{12}\text{O}$), 145 (9.6, $C_{11}\text{H}_{11}$). Nach der Elementaranalyse enthält **1** zwei Moleküle Kristallwasser.
- [7] Vgl. R. J. Cole, R. H. Cox: *Handbook of Toxic Fungal Metabolites*, Academic Press, London 1981, S. 688.
- [8] 2: Durch Hydrierung von **1** mit $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ in Methanol; farbloses Öl; $[\alpha]_D = 14^\circ$ ($c = 0.05$, MeOH); CD (MeOH): $\Delta\varepsilon_{396} = 0.44$, $\Delta\varepsilon_{247} = 0.21$; $^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD): $\delta = 0.94$ (t, $J = 7$ Hz; 3-20-H), 1.15-1.67 (m, 18 H), 2.23 (m, 4 H), 2.85 (br. t, $J = 7$ Hz; 2-10-H), 2.96 (s; N-CH₃), 3.79 (m; 5-H).
- [9] 3: Blaßgelbe Kristalle, $F_p = 75-77^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = -65^\circ$ ($c = 0.15$, MeOH); CD (MeOH): $\Delta\varepsilon_{345} = -1.33$, $\Delta\varepsilon_{342} = -0.91$; UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 241$ (3.67), 277 nm (3.87); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.89$ und 2.09 (jeweils m; 2-6H), 2.38 (s; 3-10-H), 2.46 (m; 2-7H), 3.61 (s; OCH₃), 3.95 (m; 5-H), 7.80 (br. s; NH), 7.95 (br. s; OH).
- [10] Vgl. C. W. Holzapfel in P. S. Steyn (Hrsg.): *The Biosynthesis of Mycotoxins-A Study in Secondary Metabolism*, Academic Press, New York 1980, S. 327.

Regulation der 6-s-Gleichgewichtskonformation von Retinal in Bacteriorhodopsin durch Substitution an C-5; 5-Methoxy- und 5-Ethylretinalbacteriorhodopsin**

Von Elisabeth Kölling*, Dieter Oesterhelt, Henning Hopf und Norbert Krause

Retinalproteine, die Retinal als protonierte Schiffsche Base enthalten (**1** in Schema 1), absorbieren sichtbares Licht. Einerseits werden hierdurch sensorische Prozesse ausgelöst, z. B. durch die Rhodopsine in Vertebraten der Sehvorgang und durch Membranproteine von *Halobacterium halobium* photophobische/photoattraktive Reaktionen. Andererseits findet Energieumwandlung statt, die in Bacteriorhodopsin^[1] zur Protonen- und in Halorhodopsin^[2] zur Chloridtranslokation führt. Die Absorption der protonierten Schiffsschen Base in Lösung ist in diesen Proteinen bathochrom verschoben. Ursachen sind die Ladungsumgebung im Protein und die spezifische Konformation des Retinals, die durch Wechselwirkung mit dem Protein entsteht. Im einzelnen tragen bei: a) Der Abstand zwischen einer negativen Ladung im Protein und dem positiv geladenen Stickstoffzentrum des Lysins 216^[3] der protonierten Schiffsschen Base^[4], b) eine weitere negative Ladung^[5] oder ein Dipol^[6] oberhalb (unterhalb) des Cyclohexenringes und c) die Planarisierung von Ring und Kette an der C-6-C-7-Bindung (6-s-Bindung)^[7-9]. Die sterische und



1, R=CH₃; 2, R=CH₂CH₃; 3, R=OCH₃

Schema 1. Die Elektronendelokalisierung in der protonierten Schiffsschen Base von Retinal wird durch die mesomeren Grenzstrukturen **a** und **b** verdeutlicht. Eine Methoxygruppe an C-5 stabilisiert die positive Ladung zusätzlich durch ein freies Elektronenpaar (mesomere Grenzstruktur **c**).

elektronische Wechselwirkung des Retinals mit dem Proteinteil kann durch Einsatz von Retinal-Analoga und isosteren Verbindungen als Kontrolle analysiert werden. In dieser Hinsicht besonders interessant sind Substitutionen am Cyclohexenring, die den Torsionswinkel C5-C6-C7-C8 der 6-s-Bindung („6,7-Torsionswinkel“) beeinflussen können. Deshalb wurden 5-Methoxyretinal und 5-Ethylretinal^[10] synthetisiert und ihr Einfluß auf die Absorption der entsprechenden Bacteriorhodopsine untersucht.

[*] Dipl.-Chem. E. Kölling, Prof. Dr. D. Oesterhelt
Max-Planck-Institut für Biochemie
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Prof. Dr. H. Hopf, Dr. N. Krause
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 40, D-3300 Braunschweig

[**] Retinoide, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: H. Hopf, N. Krause, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 6177.