

acid cleavage provided the dihydrochloride (m. p. 247 to 249°C) of cylindrocarpic acid (V) [previously² obtained by acid hydrolysis of dihydrocylindrocarpine (III)], thus demonstrating that cylindrocarpine had to possess structure IV.

Acknowledgement. Financial support has been provided by grant No. H-5048 of the National Heart Institute, National Institutes of Health (U. S. Public Health Service) and by the Conselho Nacional de Pesquisas, Brazil. The postdoctorate fellowship of B. G. in Rio de Janeiro was financed from a grant by the Rockefeller Foundation in support of a collaborative research program between Stanford University and the Instituto de Química Agrícola, Rio de Janeiro.

C. DJERASSI, A. A. P. G. ARCHER¹⁴, T. GEORGE,
B. GILBERT¹⁴, J. N. SHOOLERY, and L. F. JOHNSON

Department of Chemistry, Stanford University (Calif.),
Instituto de Química Agrícola, Rio de Janeiro (Brazil), and
Varian Associates, Palo Alto (Calif.), July 29, 1960.

Zusammenfassung

Die Strukturaufklärung von Cylindrocarpin (II) und Cylindrocarpidin (IV) zeigt, dass diese zwei Alkaloide die ersten Mitglieder der Aspidosperminfamilie (I) sind, in denen eine sauerstoffhaltige Seitenkette anstatt der gewöhnlichen C-5-Äthylgruppe vorliegt.

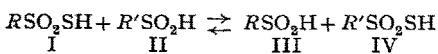
Spontane Transsulfuration zwischen organischen Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren

Die organischen Thiosulfonate der allgemeinen Formel $R-SO_2-SH$ gewannen an biologischem Interesse, nachdem das Thiotaurin unter den Stoffwechselprodukten *in vivo* des Cystins^{1,2} und der Alaninthiosulfonsäure, *in vitro* unter den Abbauprodukten des Cystins durch chemische³ und enzymatische⁴ Reaktionen nachgewiesen wurde.

Es schien uns nun von Interesse, zu erforschen, ob die Verbindungen der Formel $R-SO_2-SH$ spontan Erscheinungen von Transsulfuration aufweisen können, welche zu Verbindungen $R-SO_2-H$ führen.

Zu diesem Zweck wurden einerseits Alaninthiosulfonsäure (I) und Hypotaurin (II), anderseits Thiotaurin (IV) und Cysteinsulfinsäure (III) in 0,02 M wässriger Lösung bei Zimmertemperatur gemischt und die Reaktionsprodukte alsbald papierchromatographisch untersucht (Whatman-Papier No. 4; Elution mit Phenol und Collidin-Lutidin).

Bei beiden Fällen waren im Chromatogramm alle vier erwähnten Verbindungen I-IV vorhanden, ausser dem geringen Spuren von Taurin, welches der Oxydation des Hypotaurins während der Chromatographie entstammte. Änderung des pH zwischen 5 und 8,5 sowie Verlängerung der Reaktionsdauer änderten den chromatographischen Befund nicht. Das Resultat zeigt, dass eine rasche Transsulfurationsreaktion zwischen den Verbindungen vom Typ $R-SO_2-SH$ und Akzeptoren vom Typ $R-SO_2-H$ stattfindet.



Natürlich muss eine solche Transsulfurationsreaktion berücksichtigt werden, wenn biologische Materialien zwecks Feststellung von Thiosulfonaten untersucht werden sollen.

C. DE MARCO und M. COLETTA

Istituto di Chimica Biologica, Università di Roma (Italien), 25. Juli 1960.

Summary

Spontaneous transsulfuration reactions between alaninthiosulfonic acid and hypotaurine, and between thiotaurine and cysteinesulfinic acid, have been demonstrated.

¹ D. CAVALLINI, C. DE MARCO und B. MONDOVÍ, J. biol. Chem. 234, 854 (1959).

² D. CAVALLINI, C. DE MARCO, B. MONDOVÍ und L. TENTORI, J. Chrom. 3, 20 (1960).

³ D. CAVALLINI, C. DE MARCO und B. MONDOVÍ, Arch. Biochem. Biophys. 87, 281 (1960).

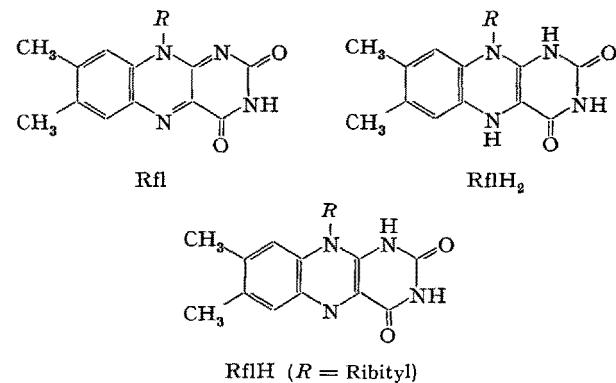
⁴ D. CAVALLINI, C. DE MARCO, B. MONDOVÍ und G. MORI, Enzymologia, 22, 161 (1960).

Über das Verhalten von Riboflavin-Semichinon gegen Metallionen.

Modellstudien zur Metall-Flavoenzymkatalyse

Wir haben früher¹ gezeigt, dass Riboflavin, welches in der Chinonform Rfl vorliegt, entgegen den Befunden anderer Autoren² kein starker Metallchelat-Bildner ist³. Aus der schwachen Metall-Affinität von Rfl lässt sich die Metall-Spezifität aktiver Flavoenzyme^{4,5} nicht erklären.

Auch die aus Rfl durch Aufnahme von 1 Mol H_2 entstehende Leukoform RflH₂ zeigt, wie wir fanden⁶, keine potentiometrisch oder spektrophotometrisch nachweisbare Metall-Affinität.



In der Zwischenzeit ist man – vor allem durch die Untersuchungen von BEINERT⁷ – darauf aufmerksam gemacht worden, dass ein dritter Flavin-Strukturtyp, die Flavosemichinone RflH⁸, für die Biokatalyse ausschlaggebende Bedeutung hat.

Zu den Faktoren, welche diese radikalische Flavin-Struktur *in vivo* stabilisieren, gehört einmal, wie durch HARBURY *et al.*⁹ experimentell begründet und von ISEN-

¹ P. HEMMERICH und S. FALLAB, Helv. chim. Acta 41, 498 (1958).

² A. ALBERT, Biochem. J. 54, 646 (1953); 47, xvii (1950).

³ Eine Ausnahme bilden Ag- und Hg-Ionen, vgl. ^{11, 19}.

⁴ D. J. D. NICHOLAS, Nature 179, 800 (1957).

⁵ H. R. MAHLER, Adv. Enzymol. 17, 233 (1956).

⁶ pH-Titration unter H_2 in Gegenwart von Pd auf Silicagel.

⁷ H. BEINERT, J. biol. Chem. 225, 479 (1957); Biochem. biophys. Acta 20, 589 (1956).

⁸ Vgl. L. MICHAELIS und G. SCHWARZENBACH, J. biol. Chem. 123, 538 (1938).

⁹ H. A. HARBURY und K. A. FOLEY, Proc. nat. Acad. Sci., Wash. 44, 662 (1958). – H. A. HARBURY, K. F. LANOUÉ, P. A. LOACH und R. M. AMICK, Proc. nat. Acad. Sci., Wash. 45, 1708 (1960).