

## Die Farbstoffe der Blattläuse (*Aphididae*)\*

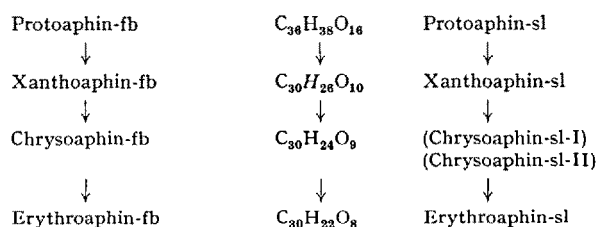
Von A. R. TODD\*\*

Wenn man PAUL KARRERS wissenschaftliche Arbeiten durchsieht, so beeindruckt, in wie vielen verschiedenen Gebieten er zu wichtigen Erweiterungen unserer Kenntnisse beigetragen hat. Und doch läuft immer wieder durch diese Arbeiten wie ein roter Faden, sein Interesse an den natürlichen Farbstoffen – Anthocyanen, Carotinoiden und Vitamin A, Riboflavin usw. Und das kann man gut verstehen, denn jeder junge Chemiker, der in Berührung mit natürlichen Farbstoffen kommt, wird immer wieder zu diesen lockenden Verbindungen zurückkommen. Es scheint mir daher nicht ganz ungeeignet, wenn ich die Chemie einer merkwürdigen Gruppe von Insektenfarbstoffen zum Thema dieses Berichtes wähle.

Vor etwa 15 Jahren haben wir aus Gründen, auf die ich hier nicht näher eingehen kann, angefangen, die Farbstoffe zu untersuchen, die sich im Blut der dunkelgefärbten Blattläuse der Gattung *Aphididae* befinden. Unsere Vorversuche wurden mit der in Europa auf Bohnenpflanzen weitverbreiteten *Aphis fabae* (häufigster Sommerwirt *Vicia faba*) durchgeführt, doch konnten wir bald feststellen, dass dieselben oder sehr ähnliche Farbstoffe anscheinend allgemein in den dunkelgefärbten Aphiden-Arten vorkommen. Die genaue Verbreitung dieser Farbstoffe oder Aphine unter den Hemipteren kennen wir nicht, doch finden sie sich nicht nur unter den Aphididen, sondern auch unter den Phylloxeriden (*Adelgidae*-Arten).

Bei der Untersuchung dieser Aphiden-Farbstoffe enthüllte sich ein recht kompliziertes und eigenartiges Bild. Im Blut der lebenden Insekten findet sich ein goldgelber wasserlöslicher Farbstoff – das *Protoaphin* – welcher in alkalischer Lösung eine purpurrote Farbe aufweist. Nach dem Tod des Tieres geht das *Protoaphin* unter Einwirkung eines im Tier vorhandenen Fermentsystems schnell in einen neuen gelben fettlöslichen und stark grünfluoreszierenden Stoff – das *Xanthoaphin* – über. Dies geschieht unter Verlust von 1 Mol Glukose. *Xanthoaphin* ist aber instabil und geht beim Stehenlassen – oder sehr schnell unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien – in das gleichfalls instabile orange *Chrysoaphin* über, welches sich schliesslich unter ähnlichen Bedingungen in das rote stark fluoreszierende *Erythroaphin*, das stabile End-

produkt der Aphinreihe, verwandelt. Solche Übergänge von *Protoaphin* über *Xanthoaphin* und *Chrysoaphin* in *Erythroaphin* fanden wir in allen zwanzig von uns untersuchten Aphidarten. Die aus diesen Spezies erhaltenen Farbstoffe lassen sich in zwei verschiedene Serien einordnen, die wir als *Aphin-fb* und *Aphin-sl* bezeichnen. Diese Serien unterscheiden sich nur stereochemisch voneinander und die Bezeichnungen «fb» und «sl» stammen von der jeweiligen Aphidart, aus der sie zum erstenmal isoliert wurden – d. h. *Aphin-fb* aus der Bohnen-Aphide *Aphis fabae* und *Aphin-sl* aus der Weiden-Aphide *Tuberolachnus salignus*. Es gibt also ein *Protoaphin-fb*, ein *Protoaphin-sl*, ein *Xanthoaphin-fb* usw. und die Beziehungen zwischen den verschiedenen Stoffen sind unten wiedergegeben.



Zu dieser Tabelle sind folgende Bemerkungen zu machen: Entsprechende Farbstoffe in den zwei Reihen sind stereoisomer, und zwar kann *Erythroaphin-sl* durch Alkalien irreversibel in das stabilere *Erythroaphin-fb* umgewandelt werden; das Vorkommen von zwei isomeren Chrysoaphinen in der *sl*-Reihe beruht gleichfalls auf stereochemischen Gründen, worauf ich später eingehen werde. Es muss ferner betont werden, dass der Übergang von *Protoaphin* in *Xanthoaphin* weit komplizierter ist, als eine einfache Entglykosidierung; obwohl *Xanthoaphin* aus *Protoaphin* durch Fermentwirkung erzeugt wird, so entsteht es nicht oder nur in Spuren durch Säurehydrolyse, deren Hauptprodukt ein braunes, teilweise polymerisiertes

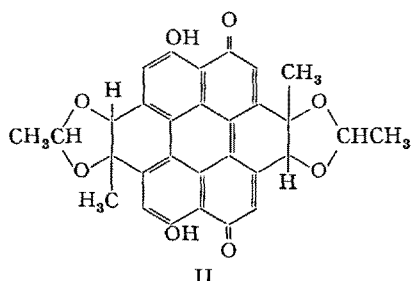
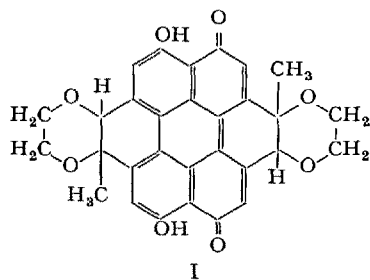
\* Vierte PAUL-KARRER-Vorlesung von Lord A. R. Todd F. R. S., gehalten an der Universität Zürich am 4. Juli 1962.

\*\* Cambridge (England).

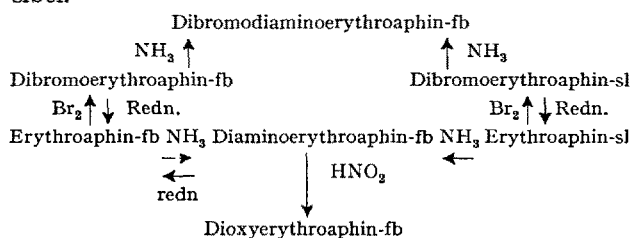
Material darstellt, das jedoch nicht in Erythroaphin überführbar ist.

Ich möchte hier nicht auf die Isolierungsmethoden und Eigenschaften dieser verschiedenen Farbstoffe eingehen; diese sind schon in einer Reihe von Abhandlungen aus meinem Laboratorium dargelegt worden<sup>1</sup>. Am Anfang unserer Arbeiten schien es uns zweckmässig zu versuchen, erst die Konstitution des stabilen Erythroaphins zu ermitteln, und danach auf die Natur der labilen Vorstufen näher einzugehen.

Eine ausgedehnte Reihe von Untersuchungen führte 1954 zur Aufstellung zweier möglicher Strukturformeln für Erythroaphin, von denen Formel I bevorzugt wurde. Erythroaphin ist nämlich gegen Säuren viel stabiler, als es die Struktur II erwarten lässt; nur durch intensive Säurebehandlung kann man eine Abspaltung von Acetaldehyd erzwingen.



Diese Formel konnte aber nicht als gesichert angesehen werden. Sicher war das Perylenskelett – Erythroaphin ist ohne Zweifel ein Derivat des 4:9-Dioxyperylene-3:10-chinons. Ausserdem enthält es 4 Äther-Sauerstoff-Atome, liefert Acetaldehyd beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure, und nahezu 4 Mol Essigsäure bei der Oxydation nach KUHN-ROTH. Als vollkommen gesichert könnte man die Formel I aber nur dann ansehen, wenn die zugrundeliegende Annahme richtig wäre, dass es vier substituierbare Wasserstoffatome im Perylenkern gäbe. Diese fundamentale Annahme schien zu jener Zeit auf Grund der folgenden Reaktionen der Erythroaphine sehr plausibel.



Diese Reaktionen sind genau die, welche man von einem Dioxyperylenechinon mit 4 freien Stellungen im «aromatischen» Skelett erwarten würde und das Verhalten eingeführter Bromatome bzw. Aminogruppen stimmt damit überein. Nimmt man also an, dass 4 freie Stellungen vorliegen, so kommt man zwangsläufig zu den Formeln I oder II für das Erythroaphin.

Es war uns aber klar, dass weitere Untersuchungen nötig waren. Ausser der Frage der Acetaldehydbildung war auf Grund von Formel I merkwürdig, dass bei dem Verfahren der KUHN-ROTH-Oxydierung fast 4 Mol Essigsäure erhalten wurden. Auch blieb die Tatsache ungeklärt, dass Tetra-acetyldihydroerythroaphin ein Absorptionsspektrum im Ultravioletten aufweist, das, obwohl formell sehr ähnlich dem des Perylens, doch eine bathochrome Verschiebung von beinahe 50 mμ zeigt; solch eine Verschiebung wäre leichter erklärbar, wenn am Skelett des 4:9-Dioxyperylene-3:10-chinons ein oder zwei durch Sauerstoff verknüpfte Substituenten vorlägen. Als wir nun die andern Aphine untersuchten, aus denen sich die Erythroaphine bilden, stiessen wir auf weitere Schwierigkeiten. Zwar war es möglich, auf Grund von Formel I, Formeln für Chrysoaphin und Xanthoaphin aufzustellen, aber eine damit zu vereinbarende Struktur für Protoaphin (das sich spektroskopisch wie ein Naphthachinon verhält) zu finden, war beinahe unmöglich.

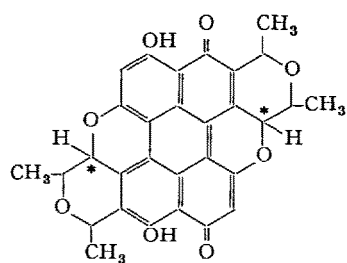
Wir haben deshalb in den letzten Jahren das ganze Problem erneut eingehend studiert und sind jetzt in der Lage, eine Lösung zu bringen, die alle Tatsachen erklärt. Ein endgültiger Beweis für die Struktur der Aphine muss natürlich auf die Totalsynthese warten, doch glaube ich, dass die Formeln und Erklärungen, die wir heute geben, als weitgehend gesichert angesehen werden können.

Zuerst nahmen wir das Problem der Anzahl freier Stellungen im Perylenskelett mit Hilfe der modernen Techniken Infrarotspektroskopie und kernmagnetische Resonanzspektroskopie in Angriff. Es stellte sich bald heraus, dass nur zwei freie Stellungen vorlagen; das Dibromoerythroaphin z. B. enthält keine «aromatischen» C-H-Gruppen. Weiter konnte festgestellt werden, dass alle vier CH<sub>3</sub>-Gruppen, die im Erythroaphinmolekül vorliegen, an Kohlenstoffatomen haften, die je ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom tragen, d. h. es sind im Molekül 4 Gruppierungen der Typus CH<sub>3</sub>-CH<O-C< vorhanden.

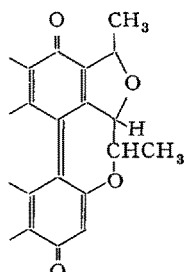
Wenn man jetzt eine Formel erwägt, bei deren Aufstellung die eben erwähnten Fakten sowie die früher ermittelten chemischen Befunde berücksichtigt werden, so können für das Erythroaphin die Formeln III oder IV als wahrscheinlichste in Betracht gezogen

<sup>1</sup> A. R. TODD et al., *Nature* 162, 79 (1948); *J. chem. Soc.* 1950, 477, 485, 3304; 1951, 2633; 1953, 4925, 4928; 1954, 107, 1280, 1285, 2378; 1955, 954, 959, 1144; 1956, 4091.

werden. (Der 7-Ring in Struktur IV ist, wie am Modell gezeigt werden kann, stereochemisch möglich.) Es sei hier bemerkt, dass Dimethyldihydropyranringe, wie sie in Formel III enthalten sind, auch in den Pflanzenstoffen Eleutherin und Isoeleutherin vorliegen, deren Struktur durch die schönen Arbeiten von Prof. Dr. H. SCHMID in Zürich aufgeklärt worden ist<sup>2</sup>.



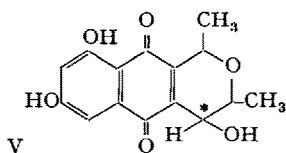
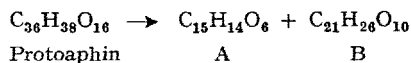
III



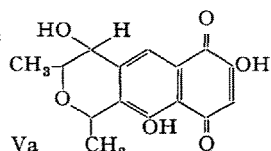
IV

Parallel mit diesen physikalischen Messungen am Erythroaphin haben wir auch den chemischen Abbau des Protoaphins-fb studiert; hierbei zeigte es sich, dass das Molekül durch Einwirkung von Natriumdithionit in zwei Teile zerfällt. Das Reaktionsgemisch, welches diese beiden Teile enthält, oxydierte sich leicht an der Luft und danach konnte man die zwei Bruchstücke in kristalliner Form isolieren. Es waren A, ein orangefarbenes Chinon der Formel  $C_{15}H_{14}O_6$  und ein phenolisches Glukosid B,  $C_{21}H_{26}O_{10}$ , welches durch enzymatische Hydrolyse in Glukose und ein instabiles, leicht oxydables Phenol zerfiel. A erwies sich als ein Derivat des 5:7-Dioxynaphtha-1:4-chinons mit Kohlenstoff-Substituenten in beiden 2- und 3-Stellungen. Es enthielt eine aliphatische Hydroxylgruppe, einen Äther-Sauerstoff und zwei  $C-CH_3$ -Gruppen, deren Identität mit jenen in Erythroaphin und auch im Eleutherin bzw. Isoeleutherin durch kernmagnetische Resonanzspektroskopie klar gezeigt werden konnte. Wir formulieren A daher als (V).

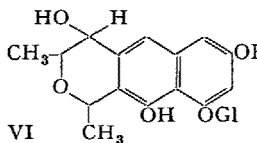
Bei der Oxydation von B mit Fremysalz erhielten wir zwei Chinone, von denen eines noch Glukose enthält; dieses zerfiel bei enzymatischer Hydrolyse in Glukose und das obenerwähnte Chinon (V). Das andere Produkt war zuckerfrei und verhielt sich wie ein Derivat des 2:5-Dioxynaphtha-1:4-chinons. Da



V

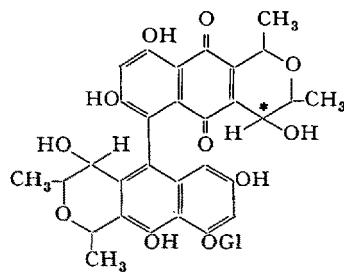


Va



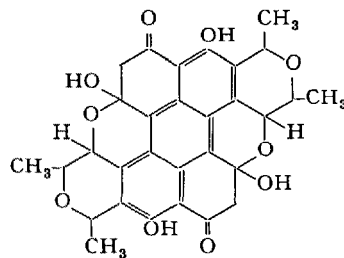
VI

die Substanz A (V) aus B erzeugt werden kann, muss diesem zuckerfreien Chinon Formel (Va) zukommen, und daher muss das Glukosid B als (VI) formuliert werden.

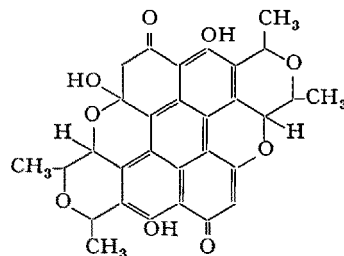


VII

Das Absorptionsspektrum des Protoaphins stellt eine Summierung der Spektren von A und B dar, und wir formulieren deshalb Protoaphin selbst als (VII). Die reduktive Spaltung zu A und B findet eine Analogie z. B. in der Chemie des Pilzfarbstoffes Skyrin<sup>3</sup>. Angenommen, Protoaphin besitze die Struktur VII, wie ist dann der Aufbau des Xanthoaphins? Xanthoaphin  $C_{30}H_{26}O_{10}$  unterscheidet sich von VII durch Verlust von 1 Mol Glukose und 1 Mol Wasser. Chemische Versuche mit Xanthoaphin sind beinahe ausgeschlossen, da es so ausserordentlich leicht in Chrysoaphin und Erythroaphin übergeht, doch haben wir spektroskopisch festgestellt, dass es als Anthracenderivat aufzufassen ist. Aus diesem Grund und wieder mit Rücksicht auf die bekannten Vorgänge bei der obenerwähnten Gruppe von Skyrinfarbstoffen<sup>4</sup>, schlagen wir für Xanthoaphin Struktur (VIII) vor.



VIII



IX

<sup>2</sup> H. SCHMID and A. EBNÖTHER, *Helv. chim. Acta* 34, 561, 1041 (1951).

<sup>3</sup> B. H. HOWARD and H. RAISTRICK, *Biochem. J.* 56, 56 (1954). - S. SHIBATA, O. TANAKA, and I. KITAGAWA, *Pharm. Bull. Jap.* 3, 278 (1955).

<sup>4</sup> O. TANAKA, *Chem. Pharm. Bull. Jap.* 6, 203 (1958).

Aus Formeln VII und VIII ist zu ersehen, dass die verhältnismässig grosse Stabilität des Protoaphins auf der Anwesenheit des Glukoserests beruht; nur nach seiner Entfernung kann eine wasserabspaltende Kondensation zwischen dem oberen Chinonanteil des Protoaphins und dem unteren phenolischen Ring vor sich gehen. Es ist auch verständlich, dass Säurehydrolyse von Protoaphin nicht (oder kaum) zu Xanthoaphin führt; denn es ist höchst wahrscheinlich, dass das Protoaphinmolekül in Lösung überwiegend in der Form existieren wird, in der die zwei Ringe nicht derart benachbart sind, dass eine Bildung von Xanthoaphin möglich ist. Man muss annehmen, dass ein Teil der Funktion des Fermentsystems darin liegt, dass es das Protoaphin in einer derartigen Position hält, dass diese intramolekulare Kondensation leicht vor sich geht. Ob diese Kondensation vor oder nach der beiderseitigen Acetalisierung stattfindet, ist natürlich unbekannt.

Die Labilität des Xanthoaphins ist auf Grund der Formel (VIII) leicht vorauszusehen; Verlust von einem Molekül Wasser liefert das Chrysoaphin  $C_{30}H_{24}O_9$  (IX) und dieses wiederum geht durch Verlust eines Moleküls Wasser in das stabile Endprodukt Erythroaphin (III) über.

Nun muss man sich aber fragen: wie erklären sich auf Grund dieser Formeln die merkwürdige Aminierung von Erythroaphin und die stereochemischen Beziehungen zwischen den Aphinen der *fb*- und *sl*-Reihen? Da die Aminierung von Erythroaphin immer mit einer irreversiblen Erzeugung eines Derivates der *fb*-Reihe verbunden ist, so sind diese zwei Probleme eng miteinander verknüpft; am einfachsten besprechen wir daher zuerst die Aminierung des Erythroaphins und dann den Unterschied zwischen Erythroaphin-*fb* und Erythroaphin-*sl*.

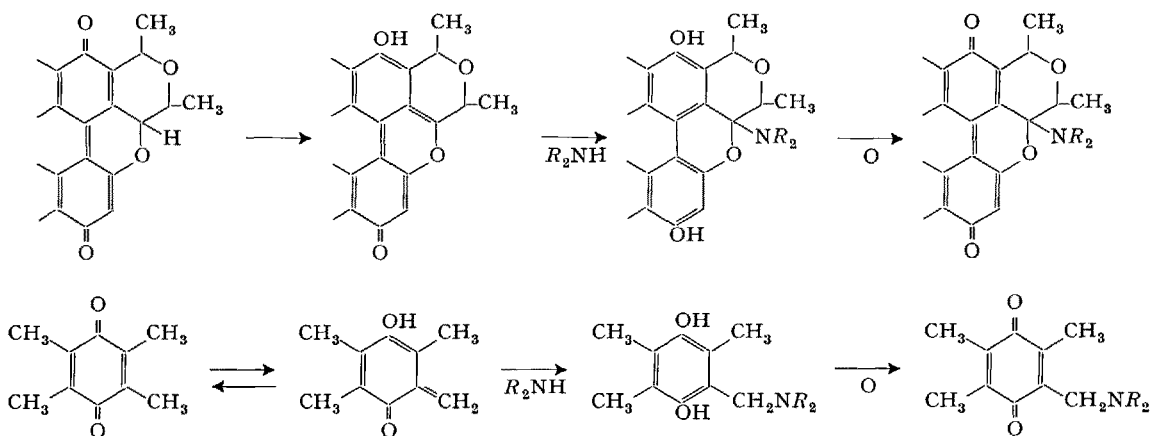
Wie schon erwähnt, liefert Erythroaphin bei der Bromierung ein Dibromoerythroaphin, in dem beide Bromatome sich im Kern befinden. Letztere Verbindung liefert durch Stehen mit Piperidin ein Dibromodipiperidinoerythroaphin, in welchem selbstverständlich die Piperidinreste sich irgendwo in den nicht-aromatischen Teilen des Moleküls befinden müssen.

Doch sind sie nicht durch einfache Substitution eingeführt worden, denn die Reaktion geht unter Aufnahme zweier Moleküle Sauerstoff vor sich; in Abwesenheit von Sauerstoff bekommt man kein Dibromodipiperidinoerythroaphin. Diese Einführung des Piperidinrests entspricht also der wohlbekannten Reaktion zwischen Aminen und Chinonen, in der eine Anlagerung von Amin an das konjugierte System und nachfolgend eine Luftoxydation des gebildeten Hydrochinons stattfindet. Nach unserer Meinung könnte man diese Reaktion im Falle der Erythroaphinderivate durch die Teilnahme einer tautomeren Form des Erythroaphins (bzw. Dibromoerythroaphins) erklären.

Wir formulieren also die Bildung solcher Aminoverbindungen nach dem unten angegebenen Schema (worin Teilformeln gebraucht sind).

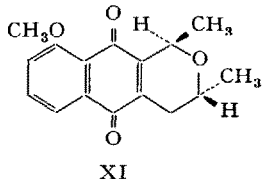
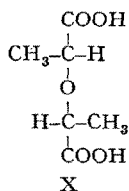
Diese Formulierung der Aminoverbindungen wird durch kernmagnetische Resonanzspektroskopie gestützt, doch haben wir auch ganz interessante chemische Analogien finden können. Es liegt nahe, anzunehmen, dass die Ursache dieser merkwürdigen Reaktionen darin besteht, dass in Erythroaphin vollsubstituierte Chinonsysteme (wie im Ring A) vorliegen. Dann hätte man ähnliche Reaktionen mit entsprechend einfacheren Chinonen, wie z. B. Durochinon und 2:3-Dimethylnaphthachinon erwarten müssen. Und tatsächlich reagieren diese und ähnliche Chinone leicht mit Piperidin unter Einführung von Piperidinresten in den Seitenketten; bei Durochinon z. B. kann man bis zu vier Piperidindgruppen einführen.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die Aminierung oder die Hydroxylierung des Erythroaphins-*sl* von einem irreversiblen Übergang in die *fb*-Reihe begleitet. Auch kann man Erythroaphin-*sl* direkt in Erythroaphin-*fb* durch Alkali umwandeln. Offenbar lassen sich diese Tatsachen am leichtesten auf Grund einer Inversion an einer oder beiden der in Formel III mit \* bezeichneten Stellen erklären. Eine leichte Racemisierung an diesen Stellen in einem komplizierten Chinon wie Erythroaphin wäre zu erwarten; dass nicht Racemisierung sondern optische Inversion stattfindet, deutet auf eine grössere Stabilität des *fb*-Isomere gegenüber dem *sl*-Isomeren hin. Man kann

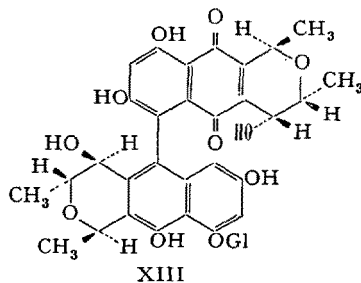
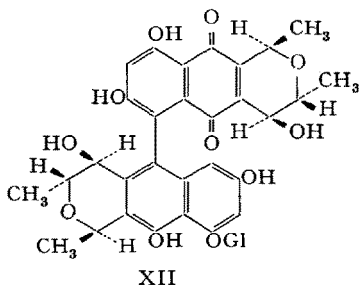


auch mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass der Unterschied zwischen den beiden Erythroaphinen lediglich auf verschiedener Konfiguration von einem oder von beiden dieser Zentren beruht.

Eine weitgehende Erklärung des ganzen stereochemischen Problems konnten wir durch weitere Studien an den Protoaphinen erreichen. Protoaphin-*fb* und Protoaphin-*sl* liefern bei der Dithionitspaltung ein und dasselbe Glukosid B (VI); die Chinone A (V) aus den zwei Protoaphinen sind aber stereoisomer. erinnert man sich daran, dass das Glukosid B (VI) (aus Protoaphin-*fb* oder -*sl*) bei der Oxydation und nachfolgender Entfernung des Zuckers das aus Protoaphin-*fb* mittels Dithionit erhaltene Stereoisomere A (V) gibt, so ist es klar, dass der einzige Unterschied zwischen den isomeren Chinonen A (V) und daher auch zwischen Protoaphin-*fb* und Protoaphin-*sl* in der Konfiguration an dem in der Formel (VII) mit \* bezeichneten Kohlenstoffatomen liegen muss. Durch Anwendung der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie konnte festgestellt werden, dass sowohl im Glukosid B, wie auch im A-Stereoisomeren aus Protoaphin-*fb* sich die alkoholische Hydroxylgruppe in *trans*-Stellung zur benachbarten Methylgruppe befindet; im A-Stereoisomeren aus Protoaphin-*sl* hingegen steht sie in *cis*-Stellung. Um die Stereochemie des Protoaphins im ganzen aufzuklären (abgesehen von der Frage der anomeren Form des Glukosids), ist es notwendig, die Orientierung der seitenständigen Methylgruppen zu kennen. Diese Frage wurde durch Chromsäureoxydation des Chinons A geklärt: der Naphthochinonkern wurde dabei zerstört und wir erhielten die optisch-aktive Dimilchsäure (X), deren absolute Konfiguration schon bekannt ist. Es folgt daraus, dass in den Protoaphinen die Methylgruppen in jedem Dihydropyranring *trans* zueinanderstehen, d. h. die Orientierung der Methylgruppen in den Aphinen gleicht der im Isoeleutherin (XI).

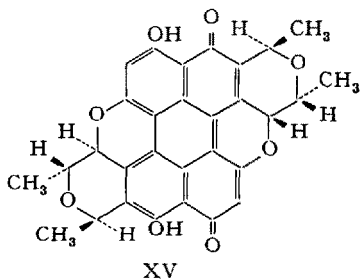
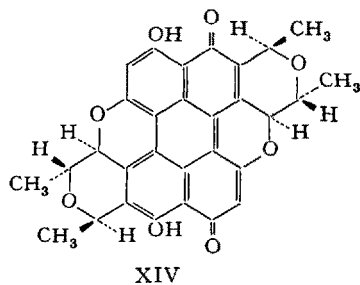


Damit ist klar, dass dem Protoaphin-*fb* die Formel XII und dem Protoaphin-*sl* die Formel XIII zukommt.



Wenn man sich jetzt den Formeln für Xanthoaphin (VIII) und Chrysoaphin zuwendet, so kann man leicht verstehen, dass aus Protoaphin-*fb* (XII) nur ein Xanthoaphin-*fb* entsteht und daraus unter Verlust eines Moleküls Wasser ein und nur ein Chrysoaphin-*fb*. Protoaphin-*sl* kann gleichfalls nur ein Xanthoaphin-*sl* liefern; dieses ist aber unsymmetrisch und kann daher durch Abspaltung eines Moleküls Wasser zwei verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem die Wasserabspaltung an einer oder der anderen Seite des Moleküls erfolgt. Und wie schon erwähnt wurde, sind tatsächlich zwei isomere Chrysoaphine-*sl* bekannt.

Ferner können wir jetzt Erythroaphin-*fb* endgültig als (XIV) und Erythroaphin-*sl* als (XV) formulieren.



Die Ableitung der in (XIV) und (XV) angegebenen Orientierung der 2 wichtigen «winkelständigen Wasserstoffatome» – also beide *cis* zur benachbarten Methylgruppe in *fb* und das eine *cis* und das andere *trans* in *sl* – beruht auf dem spektroskopischen Verhalten der Protoaphinderivate. Es ist auch möglich, den leichten Übergang von der *sl*- in die *fb*-Reihe bei den Erythroaphinderivaten zu verstehen; denn in dem Erythroaphin-*fb* liegen, bezogen auf das Dihydropyransystem, auf beiden Seiten des Moleküls sowohl die Sauerstoffbrücken zu dem aromatischen Ringsystem, als auch die benachbarten Methylgruppen equatorial.

Obwohl bis heute in der Reihe der natürlichen Aphinfarbstoffe nur die zwei stereoisomeren Serien *fb*

und *sl* gefunden worden sind, ist jedoch eine dritte Serie theoretisch möglich; denn ein drittes Erythroaphin sollte existieren, in dem beide «winkelständigen Wasserstoffatome» *trans* zu den benachbarten Methylgruppen stehen. Dieses nicht in der Natur vorkommende Isomere haben wir tatsächlich dargestellt. Wenn man nämlich Tetraacetyldihydro-erythroaphin-*fb* oder *-sl* in organischen Lösungsmitteln mit ultravioletttem Licht bestrahlt, so entstehen alle drei möglichen isomeren Acetate, deren Konzentration in der Reaktionslösung den jeweiligen Reaktionsgleichgewichten entsprechen. Diese können leicht voneinander getrennt werden und liefern durch Hydrolyse und Oxydation die Erythroaphine *fb* und *sl*, sowie ein neues zu den beiden ebengenannten isomeres Erythroaphin, welches erwartungsgemäss leicht in Erythroaphin-*fb* bzw. dessen Derivaten umgewandelt werden kann.

Die angegebenen Formeln für die verschiedenen Aphidfarbstoffe der *fb*- und *sl*-Reihen sind in voller Übereinstimmung mit allen experimentellen Befunden und können nach unserer Meinung jetzt als gesichert angesehen werden. Nur bleibt die Frage des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Charakters der glukosidischen Bindung in den Protoaphinen noch offen. Die Totalsynthese der Aphine stelle eine Reihe interessanter (obwohl nicht sehr einfacher) Probleme, aber wir hoffen auf diese Weise die Richtigkeit der aufgestellten Formeln endgültig zu beweisen.

Wenn man das Problem im ganzen betrachtet, ist es die ausserordentliche Vielfältigkeit, die so beeindruckend ist. Und doch ist es besonders interessant, dass der Übergang von Protoaphin über Xanthoaphin und Chrysoaphin und schliesslich in Erythroaphin zweifellos das in der Natur gebrauchte Verfahren zur Bildung von Perylenderivaten darstellt. Über die Biosynthese des Protoaphins wissen wir vorläufig nichts,

obwohl es als wahrscheinlich angesehen werden kann, dass es durch Kupplung zweier Naphthalinderivate entsteht. Ob letztere aus Acetateinheiten im Tier aufgebaut werden, oder schon als (vielleicht einfachere) Naphthalinderivate im gefütterten Pflanzensaft vorliegen, ist eine recht interessante Frage. Ebenso interessant ist die Frage nach der Funktion dieser Farbstoffe im Aphidenblut; wir haben bisher keine feststellen können. Doch wäre es merkwürdig, wenn ihnen keine Funktion zukäme, denn sie kommen in einigen Arten in grosser Menge (in *T. salignus* bis zu 1–2% des Insektengewichtes) vor. Antworten auf diese und andere Fragen müssen auf weitere Arbeiten warten, doch ist es klar, dass in der Chemie und Biochemie der Aphidenarten ein lockendes Forschungsgebiet vorliegt.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass die neueren Arbeiten über die Struktur des Protoaphins, über die Stereochemie der Aphine und den Verlauf der Aminierungsreaktion der Erythroaphine bisher noch nicht veröffentlicht sind. Diese für die strukturelle Aufklärung der Aphine ausschlaggebenden Arbeiten wurden in erster Linie von meinen Mitarbeitern Herrn Dr. D. W. CAMERON, Herrn P. M. SCOTT und Herrn D. G. I. KINGSTON durchgeführt. Ihnen, sowie Herrn Dr. N. SHEPPARD, der uns so viel von der Seite der Spektroskopie aus half, möchte ich hier meinen herzlichsten Dank ausdrücken.

**Summary.** Many dark-coloured species of *Aphididae* contain a colouring matter (protoaphin) of unusual structure in the haemolymph. After death of the insect this undergoes a remarkable series of changes by enzymic action yielding successively the pigments xanthoaphin, chrysoaphin and erythroaphin. Recent investigations leading to the complete structural elucidation of all these pigments is described.

## Brèves communications – Kurze Mitteilungen – Brevi comunicazioni – Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Paleotemperature Analyses of Jurassic Belemnoida from East Greenland

Following the established techniques of oxygen isotope paleotemperature measurement, analyses of Jurassic Belemnoida from various localities in Jameson and Milne Lands (East Greenland) were made to obtain physical criteria for the determination of climatic variation in this area during this period of earth history. The analyses were made on an Atlas-Werke M 86 mass-spectrometer using a standard CO<sub>2</sub> gas derived from Carrara limestone with a

$\delta$ -value of  $-1.57\text{‰}$  relative to PDB-1 (as determined by comparison with NBS sample number 20, Solenhofen limestone). The data is shown in the Table.

The  $\delta$ -values are averages of the several analyses made on each specimen, the machine error is  $\pm 0.1$  and the mean ocean  $\delta$  was assumed to be 0.00 in the temperature calculations.

A consistent rise of temperature can be observed from Bajocian times on until a maximum of 25.2°C is reached at the end of the Kimmeridgian followed immediately by a decline which continues into the Portlandian. This probably persists into the Cretaceous also; LOWENSTAM and