

$C_{18}H_{21}O_4N$ (ca. 40% der Gesamtalkaloide) und das kristallisierte Buphanisin $C_{17}H_{19}O_3N$ (ca. 4% der Gesamtalkaloide). Die übrigen drei ebenfalls kristallisierten Basen Ambellin $C_{18}H_{21}O_5N$, Crinidin $C_{16}H_{17}O_3N$ und Lycorin $C_{16}H_{17}O_4N$ sind in Buphane Fischeri nur in geringer Menge vorhanden (0,03 bis 5% der Gesamtalkaloide) und bereits in anderen Amaryllidaceen angetroffen worden.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
Sandoz (Leitung Prof. A. Stoll), Basel.

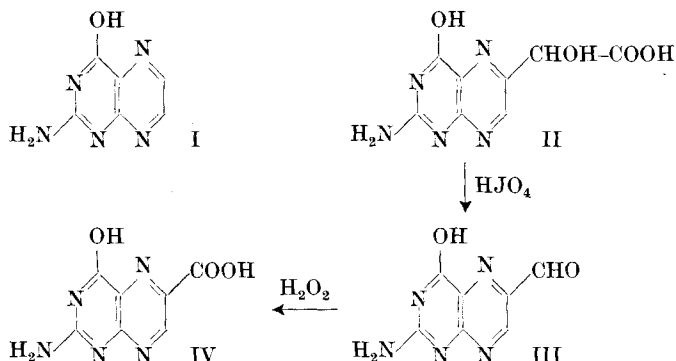
140. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*.

2. Mitteilung¹⁾

von M. Viscontini²⁾, E. Loeser²⁾, P. Karrer²⁾ und E. Hadorn³⁾.

(13. VI. 55.)

In dieser 2. Mitteilung berichten wir über weitere Ergebnisse unserer Arbeit, die wir bei der Isolierung und Konstitutionsaufklärung von fluoreszierenden, biologisch wichtigen Stoffen aus *Drosophila melanogaster* (Wildstämme) festgestellt haben.



1. Die als HB_1 in unserer 1. Mitteilung bezeichnete Substanz ist das 2-Amino-6-oxy-pterin (I).

Das aus Wasser umkristallisierte Produkt hat folgende Elementaranalyse ergeben:

$C_8H_5ON_5, \frac{1}{2} H_2O$ (172,14)	Ber. C 41,86 Gef. „ 41,71	H 3,49 „ 3,85	N 40,68% ⁴⁾ „ 38,62%
--	------------------------------	------------------	------------------------------------

¹⁾ 1. Mitteilung Helv. **38**, 397 (1955).

²⁾ Chemisches Institut der Universität Zürich.

³⁾ Zoologisch-vgl. anatomisches Institut der Universität Zürich.

⁴⁾ Unter gleichen Bedingungen hat das synthetische Produkt die folgenden Analysenwerte gezeigt: C 42,05; 41,83 H 3,76; 3,52%.

Ferner erwies es sich als identisch mit dem synthetischen 2-Amino-6-oxy-pterin¹). (UV.-Spektrum und Papierchromatogramm in folgenden 4 Lösungsmitteln: Butanol/Eisessig/Wasser (20:3:7); Propanol/1-proz. wäss. NH_3 (2:1); Pyridin/Essigester/Wasser (4:3:3); 3-proz. wäss. Ammoniumchlorid-Lösung).

2. Die als HB_2 bezeichnete Substanz ist sehr wahrscheinlich die (-)-2-Amino-6-oxy-pterin-8-oxyessigsäure (II).

Das aus Wasser nochmals umkristallisierte Produkt zeigte folgende Elementaranalyse:

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$	Ber. C 40,51	H 2,98	N 29,53%
(237,18)	Gef. „ 40,45	„ 3,84	„ 29,65%

1 Mol dieser Substanz wurde von 1 Mol Perjodsäure oxydiert unter Bildung von 2-Amino-6-oxy-pterin-8-aldehyd (III), und bei dieser Oxydation entstanden weder Ameisensäure noch Formaldehyd. Die Struktur des Aldehyds wurde durch einen Vergleich mit dem synthetischen Aldehyd bewiesen²). Eine weitere Oxydation des Aldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd ergab nur die 2-Amino-6-oxy-pterin-8-carbonsäure (IV), welche identisch war mit der synthetischen Säure³). (UV.-Spektrum, Fig. 1, und Papierchromatographie mit den 4 oben erwähnten Lösungsmitteln.)

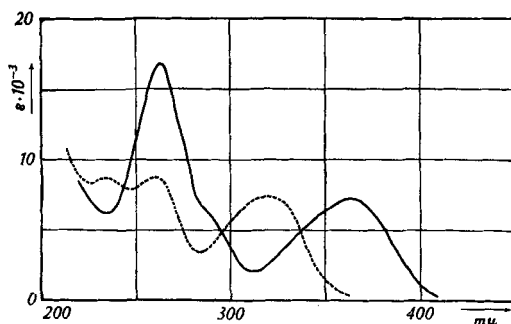


Fig. 1.

UV.-Spektrn von 2-Amino-6-oxy-pterin-8-carbonsäure (IV) (synthetisch, aus *Drosophila melanogaster* isoliert und als Oxydationsprodukt des Pterin-aldehyds III erhalten).

— in 0,1-n. NaOH in 0,5-n. HCl

3. Aus 5 kg (Frischgewicht) *Drosophila melanogaster* hat man weiterhin 3 mg 2-Amino-6-oxy-pterin-8-carbonsäure (IV) isoliert, die wie oben, d. h. durch Vergleich mit einem synthetischen Produkt identifiziert wurde.

Die folgende Tab. enthält die R_f -Werte von allen Substanzen in den bereits erwähnten 4 Lösungsmitteln. Wir möchten darauf aufmerksam machen, dass die R_f -Werte stark schwanken können und dass es nötig ist, bei einem Papierchromatogramm gleichzeitig mit der zu prüfenden Substanz das entsprechende synthetische Produkt als Vergleichssubstanz laufen zu lassen.

¹) J. H. Mowat et al., J. Amer. chem. Soc. **70**, 14 (1948).

²) Von der Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, freundlichst zur Verfügung gestellt.

³) J. H. Mowat et al., J. Amer. chem. Soc. **70**, 14 (1948).

R_f-Werte der verschiedenen Substanzen in Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Butanol/ Eisessig/ H ₂ O (20:3:7)	Propanol/ 1-proz. wässriges NH ₃ (2:1)	Pyridin/ Essigester/ H ₂ O (4:3:3)	3-proz. wässrige NH ₄ Cl- Lösung
2-Amino-6-oxy-pterin	0,32	0,30	0,50	0,51
(-)-2-Amino-6-oxy-pterin-8-oxyessig- säure	0,28	0,31	0,50	0,64
2-Amino-6-oxy-pterin-8-aldehyd . . .	0,40	0,34		0,35
2-Amino-6-oxy-pterin-8-carbonsäure .	0,15	0,09	0,25	0,51

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sprechen wir für die uns gewährte materielle Hilfe unseren besten Dank aus.

Zusammenfassung.

Es werden die Konstitutionsaufklärung von zwei fluoreszierenden Stoffen und die Isolierung von 2-Amino-6-oxy-pterin-8-carbonsäure aus *Drosophila melanogaster* beschrieben.

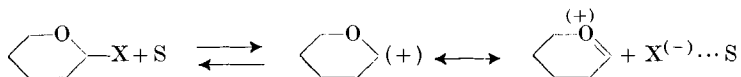
Zürich, Chemisches Institut und
Zoolog.-vgl. anatomisches Institut der Universität.

141. Über den Mechanismus der Substitutionen am C-Atom 1 von Pyranosen und ihren Derivaten

von G. Huber.

(11. VI. 55.)

Substitutionsreaktionen am C-Atom 1 von Pyranosen und ihren Derivaten waren schon oft Gegenstand eingehender experimenteller Untersuchungen und theoretischer Betrachtungen. Bei säurekatalysierten Solvolysen und Isomerisierungen werden dabei meist intermediäre Carbonium- und Oxoniumionen postuliert¹⁾. Bei Solvolysen können solche Ionen durch Abdissoziation des C₁-Substituenten entstehen.



Bei C₂-O-Arylderivaten von Zuckern wird angenommen, dass im Falle von 1,2-trans-Konfiguration eine Erleichterung der Abdis-

¹⁾ Vgl. R. U. Lemieux, Adv. Carbohydr. Chemistry **9**, 1 (1954); G. N. Richards, Chemistry & Ind. **1955**, 228; A. B. Foster & W. G. Overend, *ibid.* **1955**, 566.