

$C_{18}H_{21}O_4N$  (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.

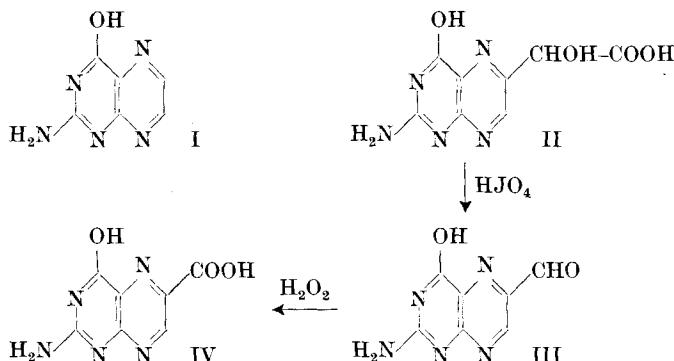
## 140. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*.

2. Mitteilung<sup>1)</sup>

von M. Viscontini<sup>2)</sup>, E. Loeser<sup>2)</sup>, P. Karrer<sup>2)</sup> und E. Hadorn<sup>3)</sup>.

(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  $\text{HB}_1$  in unserer 1. Mitteilung bezeichnete Substanz ist das 2-Amino-6-oxy-pterin (I).

Das aus Wasser umkristallisierte Produkt hat folgende Elementaranalyse ergeben:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_5, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 41,86	H 3,49
(172,14)	Gef. „	41,71 „ 3,85 „
		N 40,68% <sup>4)</sup> „ 38,62%

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung Helv. **38**, 397 (1955).

<sup>2)</sup> Chemisches Institut der Universität Zürich.

<sup>3)</sup> Zoologisch-vgl. anatomisches Institut der Universität Zürich.

<sup>4)</sup> 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-pterin<sup>1)</sup>. (UV.-Spektrum und Papierchromatogramm in folgenden 4 Lösungsmitteln: Butanol/Eisessig/Wasser (20:3:7); Propanol/1-proz. wäss. NH<sub>3</sub> (2:1); Pyridin/Essigester/Wasser (4:3:3); 3-proz. wäss. Ammoniumchlorid-Lösung).

2. Die als HB<sub>2</sub> bezeichnete Substanz ist sehr wahrscheinlich die (-)-2-Amino-6-oxy-pterin-8-oxyessigsäure (II).

Das aus Wasser nochmals umkristallisierte Produkt zeigte folgende Elementaranalyse:

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	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 bewiesen<sup>2)</sup>. Eine weitere Oxydation des Aldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd ergab nur die 2-Amino-6-oxy-pterin-8-carbonsäure (IV), welche identisch war mit der synthetischen Säure<sup>3)</sup>. (UV.-Spektrum, Fig. 1, und Papierchromatographie mit den 4 oben erwähnten Lösungsmitteln.)

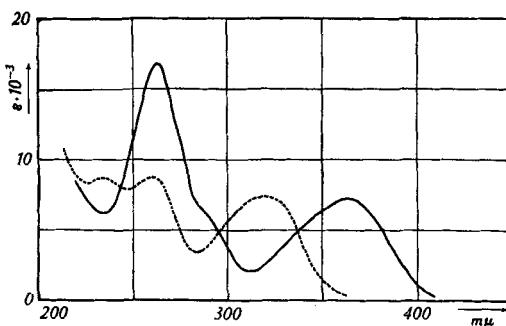


Fig. 1.

UV.-Spektren 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<sub>f</sub>-Werte von allen Substanzen in den bereits erwähnten 4 Lösungsmitteln. Wir möchten darauf aufmerksam machen, dass die R<sub>f</sub>-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.

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

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

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

$R_f$ -Werte der verschiedenen Substanzen in Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Butanol/ Eisessig/ $H_2O$ (20:3:7)	Propanol/ 1-proz. wässriges $NH_3$ (2:1)	Pyridin/ Essigester/ $H_2O$ (4:3:3)	3-proz. wässrige $NH_4Cl$ - Lösung
2-Amino-6-oxy-pterin . . . . .	0,32	0,30	0,50	0,51
(-)-2-Amino-6-oxy-pterin-8-oxyessigsäure . . . . .	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.

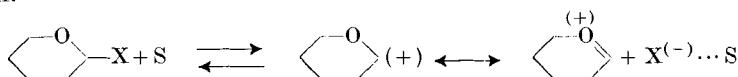
Zürich, Chemisches Institut und  
Zoolog.-vgl. anatomisches Institut der Universität.

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

von G. Huber.

(11. VI. 55.)

Substitutionsreaktionen am C-Atom 1 von Pyranosiden 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 postuliert<sup>1)</sup>. Bei Solvolysen können solche Ionen durch Abdissoziation des C<sub>1</sub>-Substituenten entstehen.



Bei C<sub>2</sub>-O-Arylderivaten von Zuckern wird angenommen, dass im Falle von 1,2-trans-Konfiguration eine Erleichterung der Abdis-

<sup>1)</sup> 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.