

Zusammenfassung.

Die Bereitung der reinen $\Delta^{8:14}$ - und Δ^{14} - $3\beta,11\alpha$ -Diacetoxy- 5β -ätiansäuremethylester (V und VI) wird beschrieben. Der $\Delta^{8:14}$ -Ester (V) liefert ein Epoxyd, das bei der Hydrierung den ungesättigten Ester V regeneriert. Das Epoxyd des Δ^{14} -Esters (VI) blieb bei der Hydrierung (Pt in AcOH) unverändert. Auch der nunmehr rein erhaltene Δ^{14} -Ester VI gab bei der Hydrierung wieder die zwei schon früher beschriebenen isomeren Ester X und XI, wodurch die Struktur des Esters X als 14β -Derivat bewiesen wird. Ausserdem gelang es, den Ester X durch eine Reihe von Reaktionen, bei denen das Asymmetriezentrum C-14 nicht berührt wird, in den bekannten 3β -Acetoxy- $5\beta,14\beta,17\alpha$ -ätiansäuremethylester (XXII) überzuführen. – In dieser Reaktionsfolge wurden Derivate der $5\beta,14\beta$ -Ätien-(9:11)-säure hydriert. Dabei scheinen neben den normalen 9α - auch merkliche Mengen der 9β -Verbindungen zu entstehen. In letzteren haben sämtliche Verknüpfungsstellen der 4 Ringe β -Konfiguration; bisher wurden diese Stoffe noch nicht in reiner Form erhalten.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

107. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*.

9. Mitteilung.

Kristallisiertes Isodrosopterin

von M. Viscontini.

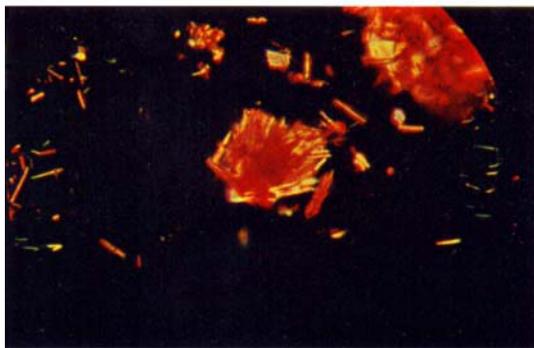
(10. IV. 58.)

Nachdem wir in der 5. Mitteilung¹⁾ die Methode der Trennung und der Isolierung der drei Augenpigmente Isodrosopterin, Drosopterin und Neodrosopterin der Taufliege *Drosophila melanogaster* (Imaginalauge der Wildrasse) angegeben haben, beschreiben wir heute die Methode, die zur erstmaligen Kristallisation eines dieser Pigmente, des Isodrosopterins, führte (Tafel)²⁾. Obwohl das Isodrosopterin, wie die anderen Drosopterine, unbeständig ist, kann es unter exaktem Befolgen der im experimentellen Teil angegebenen Vorschriften ohne zu grosse Schwierigkeiten rein erhalten und zur Kristallisation gebracht werden. Das Studium dieser Kristalle bestätigt, wie wir schon in der 5. Mitteilung vermuteten, die Ähnlichkeit des Isodrosopterins mit dem Drosopterin. Die UV.-Absorptionsspektren dieser beiden Pteridine sind praktisch identisch. Die Wellenlängen der Maxima und der Minima sind in beiden Fällen dieselben. Nur die Extinktionen der Maxima sind etwas kleiner und zeigen, was schon bei der Papierchromatographie leicht festgestellt werden kann, dass das Isodrosopterin

¹⁾ M. Viscontini, E. Hadorn & P. Karver, Helv. **40**, 579 (1957).

²⁾ Die Firma J. R. Geigy A.G., Basel, übernahm die Druckkosten für die farbigen Photos, wofür ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Tafel



Isodropterin (etwa 600×),
oben in gewöhnlichem Licht, unten in polarisiertem Licht.

terin weniger gefärbt ist als das Drosoplerin. Die spezifische optische Drehung des Isodrosoplerins ändert sich mit dem pH, beträgt aber bei pH 7–8 + 2150°, in guter Übereinstimmung mit dem in der 6. Mitteilung³⁾ angegebenen Wert.

Den Herren Prof. P. Karrer und E. Hadorn danke ich für ihr dauerndes Interesse an dieser Arbeit, Fräulein Seren für ihre experimentelle Mitarbeit und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für seine materielle Unterstützung.

Experimentelles. – Das *Drosophila*-Material wurde uns von Herrn Prof. E. Hadorn, Zoologisches Institut der Universität Zürich, in sehr freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Die Trennung des Isodrosoplerins von den zwei anderen Drosoplerinern erfolgt bis zur Elution mit 0,5-proz. wässrigem Ammoniak nach der früher beschriebenen Methode¹⁾. Hierauf wird die so erhaltene Lösung im Vakuum vom NH₃ befreit. Wenn die Lösung annähernd neutral geworden ist, wird sie an einer Cellulosepulver-Säule von 6 cm Durchmesser und 15 cm Höhe chromatographiert; das Chromatogramm wird mit einer 0,1-proz. Ammonacetat-Lösung entwickelt. Das Isodrosoplerin wandert langsam und regelmässig nach unten. Nachdem man den obersten, Verunreinigungen enthaltenden Teil der Säule entfernt hat, wäscht man das adsorbierte Isodrosoplerin gründlich mit bidestilliertem Wasser und eluiert das Pigment mit einer wässrigen Ammoniaklösung vom pH 8,5–9. Dieses Reinigungsverfahren wird noch einmal wiederholt und die das Isopterin enthaltende Lösung vom pH 8,5 im Vakuum bis zur Trübung eingeengt. Dieser erste, amorphe Niederschlag wird abzentrifugiert und die entstandene klare Lösung im Vakuum nochmals stark eingeengt. Die Kristallisation beginnt während dem Einengen und wird nach einigen Std. Stehen bei 5° vervollständigt. Das ganze Verfahren ist unter Licht- und Sauerstoffausschluss durchzuführen, am besten unter Benützung eines Rotationsverdampfers während der Vakuumdestillation.

Das Isodrosoplerin kristallisiert in feinen, orange gefärbten Nadeln (Tafel). Ausbeute: ca. 8 mg aus 500 g *Imagines* von *Drosophila melanogaster*.

Analyse: C 45,80 H 4,91 N 31,44%

(C)–CH₃ (reines, aber nicht kristallisiertes Muster) 2,46%

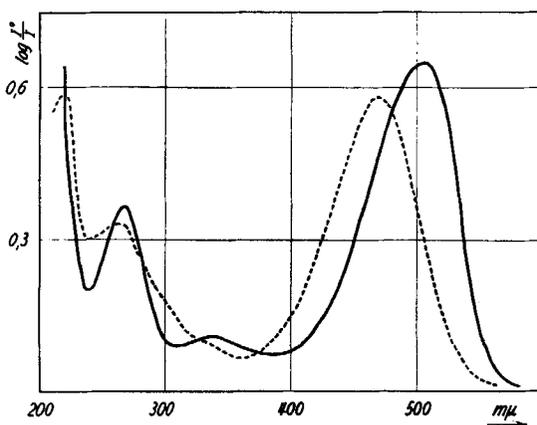


Fig. 1.

Spektren von 0,9 mg Isodrosoplerin in 100 ml Lösungsmittel.

— 0,1-n. NaOH

- - - - - 0,1-n. HCl

³⁾ M. Viscontini & P. Karrer, Helv. 40, 968 (1957).

Die oben beschriebene Methode erlaubt auch, das Drosoplerin rein zu isolieren, jedoch kristallisierte das Produkt bis jetzt noch nicht. Allerdings ist es sehr schwer, das Drosoplerin vollkommen frei von Isodrosoplerin zu erhalten. Unter den gleichen Bedingungen zersetzt sich das Neodrosoplerin sehr rasch und wurde noch nicht als feste und reine Substanz erhalten.

Die *UV.-Absorptionsspektren* (Fig. 1) des kristallisierten Isodrosoplerins wurden mit einer Konzentration von 0,9 mg/100 ml gemessen:

Maxima in 0,1-n. HCl: 265 μ , Extinktion 0,330, und 475 μ , Extinktion 0,580; Extinktion 475/Extinktion 265 = 1,75;

in 0,1-n. NaOH: 265 μ , Extinktion 0,365, und 505 μ , Extinktion 0,660; Extinktion 505/Extinktion 265 = 1,80.

Optische Drehung: in 0,1-n. HCl $[\alpha]_D^{20} = +1550^\circ$ (c = 9 mg/100 ml)
 bei pH 7,5 $[\alpha]_D^{20} = +2150^\circ$ (c = 9 mg/100 ml)
 in 0,1-n. NaOH $[\alpha]_D^{20} = +2300^\circ$ (c = 9 mg/100 ml)

Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Herrn *H. Frohofer* und Fräulein *H. Wild* ausgeführt. Herr Dr. *G. Anders*, Zoologisches Institut der Universität Zürich, hat die Farbphotos aufgenommen.

Zusammenfassung.

Das Isodrosoplerin wurde erstmalig kristallin erhalten. Die Isoliermethode wird beschrieben und das Produkt durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften charakterisiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

108. Die Isomerisierung von 5-Methyl-19-nor-koprostenderivaten. II. Teil.

3,11-Diketo-5-methyl-6 β -hydroxy-19-nor- Δ^9 -koprosten

von *C. A. Grob* und *E. Schumacher*¹⁾.

(22. IV. 58.)

Im ersten Teil dieser Untersuchung²⁾ ist gezeigt worden, dass 5-Methyl-19-nor- Δ^9 -koprostene, wie Ia, Ib und Ic, eine säurekatalysierte Verschiebung der Doppelbindung erleiden. In keinem Falle konnte die Bildung eines normalen Steroides durch Wanderung der C-5-Methylgruppe nach C-10 nachgewiesen werden. Daraus wurde geschlossen, dass 5-Methyl-19-nor-Steroide stabilere Verbindungen darstellen als die isomeren normalen Steroide.

In diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten eines 11-Keto-Derivates von Ia, nämlich des 3,11-Diketo-5-methyl-6 β -hydroxy-19-nor- Δ^9 -koprostens (VIa), gegenüber Säure studiert worden. Insbesondere sollte abgeklärt werden, ob durch Protonierung der 11-Ketofunktion eine *Wagner-Meerwein-Umlagerung* zum normalen Steroid VIII eingeleitet werden kann. Dieser Versuch sollte

¹⁾ Vgl. Dissertation *E. Schumacher*, Basel 1957.

²⁾ *H. Aebli, C. A. Grob & E. Schumacher*, *Helv.* **41**, 774 (1958).