

Nach Quaternierung mit Methyljodid und 2-maliger Umkristallisation des Salzes aus Aceton-Äther fielen 6,7 mg (–)-*allo*-Muscarinjodid, Smp. 128–129°<sup>3)</sup>;  $[\alpha]_D^{22} = -32^\circ$  ( $c = 1,1\%$ , H<sub>2</sub>O) an.

Wir nehmen an, dass diesem Befund Bedeutung für die Diskussion der Biogenese des Muscarins zukommt, sofern es gelingt, die Chiralität der enantiomeren *allo*-Muscarine zu bestimmen. Wir hoffen, darüber später berichten zu können.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt Nr. 4176) für die finanzielle Hilfe.

**Experimentelles.** – Die Gas-Chromatographie wurde wie in [2] beschrieben durchgeführt. Pyrolyse: 90 mg in 4 Portionen analog der Vorschrift in [2]. Chromatographie: 37 mg ätherlösliche Norbasen wurden an 10 g Aluminiumoxid (*Woelm*, neutral, deaktiviert mit 0,5 g Wasser) chromatographiert; zuerst eluierte man mit reinem Benzol, hierauf mit Benzol steigenden Mengen Methanol [3]. Fraktion 1 (20 ml Benzol) enthielt 2 mg einer unbekanntes Substanz mit grösserer Retentionszeit als Normuscarin; Fr. 2–4 (je 10 ml Benzol) und Fr. 5–8 (je 5 ml Benzol mit 0,5% Methanol) enthielten keine Norbasen; Fr. 9 (10 ml Benzol mit 1,5% Methanol), Fr. 10 (10 ml Benzol mit 2,5% Methanol) und Fr. 11 (10 ml Benzol mit 5% Methanol) enthielten Spuren von Norbase; Fr. 12 (10 ml Benzol mit 10% Methanol) gab 7 mg *allo*-Normuscarin, das neben einer Spur *epi*-Normuscarin noch 10% Verunreinigung unbekannter Natur enthielt; Fr. 13 und 14 (je 50 ml Benzol mit 10% Methanol) enthielten 17 mg Normuscarin mit verunreinigten, geringen Mengen *allo*-Normuscarin.

(–)-*allo*-Muscarinjodid: Quaternierung des *allo*-Normuscarins mit JCH<sub>3</sub> in Äther; Umkristallisationen aus Aceton-Äther; erhalten wurden 6,7 mg blass-crémefarbene Kriställchen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Fräter-Schröder, R. Good & C. H. Eugster, *Helv.* 52, 720 (1969).  
 [2] C. H. Eugster & E. Schleusener, *Helv.* 52, 708 (1969).  
 [3] C. H. Eugster, F. Häfliger, R. Denss & E. Girod, *Helv.* 41, 205 (1958).  
 [4] C. H. Eugster, F. Häfliger, R. Denss & E. Girod, *Helv.* 41, 583 (1958); H. Maekawa, A. Ichihara & T. Matsumoto, *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 1161 (1965).  
 [5] E. Hardegger, N. Chariatte & N. Halder, *Helv.* 49, 580 (1966).  
 [6] H. Corrodi, E. Hardegger & F. Kögl, *Helv.* 40, 2454 (1957).

<sup>3)</sup> Für rac.-*allo*-Muscarinjodid sind Smp. 131–132° [4] bzw. 171° [5] (Kristallmodifikation?) angegeben; das früher beschriebene Präparat [6] mit Smp. 178° ist kein *allo*-Muscarin.

## 16. *Russula*-Farbstoffe: Erkennung der roten Hauptkomponenten als dimere Pteridinglykoside; Trennung von Pterinen durch isoelektrische Fokussierung in einem pH-Saccharose-Gradienten

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von C. H. Eugster, E. F. Frauenfelder<sup>2)</sup> und H. Koch<sup>3)</sup>

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(4. XII. 69)

*Summary.* The genus *Russula* is rich in colourless, yellow and red pteridine derivatives. The main dyestuffs of the pileus of the red species (*R. emetica*, *badia*, *sardonica*, *obscura*, *paludosa*) are

<sup>1)</sup> Erstmals vorgetragen von C. H. E. am 30.7.1969 an der Gordon Research Conference on Steroids and other Natural Products; New Hampton, N.H. USA. – Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

<sup>2)</sup> Dissertation *Frauenfelder* [1].

<sup>3)</sup> Diplomarbeit *H. Koch*, Universität Zürich, voraussichtlich 1970.

recognized as glycosides of dimeric pteridine derivatives. The main component is a D-riboside. It has been named *Russuapteridin-s<sub>III</sub>*. The chromophore is very similar to that of rhodopterin (pterorhodine; I).

Rhodopterin has been cleaved by aqueous ammonia to give xanthopterin and 7-methyl-xanthopterin, respectively.

The new technique of isoelectric focusing using a pH and sucrose gradient [7] [8] effectively separated pterines and *Russula*-dyestuffs. Preparative separation was achieved by means of a sephadex G25 chromatographic column using pyridine-water as a eluant.

Das Genus *Russula* (Täublinge; Familie *Russulaceae* Roze; *Basidiomycetes*) enthält zahlreiche, oft auffällig gelb, orange, rot, grün oder blauviolett gefärbte Arten. Die Farbstoffe sind vor allem in der Huthaut angereichert. Es kommt ihnen für die notorisch schwierige Bestimmung der Arten erhebliche Bedeutung zu [2]. Eine Zuordnung zu einer strukturell bekannten Stoffklasse konnte bisher nicht getroffen werden. Auffällig ist auch der Reichtum vieler *Russula*-Arten an farblosen Stoffen mit sehr starker Fluoreszenz im UV.-Licht. Trennversuche an Extrakten sind in neuerer Zeit<sup>4)</sup> mittels Papierelektrophorese [3], Papierchromatographie [4] [5], Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel [6] sowie durch Säulenchromatographie an Cellulose [3] [5] durchgeführt worden. Diese Arbeiten haben zur Erkenntnis geführt, dass schwer trennbare Gemische vorliegen; eine Reindarstellung einzelner Farbstoffe ist bisher nicht erreicht worden.

Unsere hier vorgelegten Ergebnisse zeigen, dass die Verhältnisse noch viel komplizierter sind, als bisher vermutet worden ist; vgl. Fig. 1 und 2.

Zusammenfassend können wir die Eigenschaften der roten Farbstoffe wie folgt charakterisieren:

- hohe Wasserlöslichkeit<sup>5)</sup>; Unlöslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln<sup>6)</sup>;
- ausgeprägte Alkalilabilität; relativ grosse Stabilität in verdünnten schwachen Säuren; Labilität in verdünnten Mineralsäuren, besonders beim Erwärmen; Redoxverhalten (leichte Reduzierbarkeit mit Dithionitlösung und Rückoxydation an der Luft);
- substantiver Färbecharakter gegenüber Cellulose<sup>7)</sup>;
- grosses Komplexbildungsvermögen gegenüber Schwermetall-Ionen<sup>8)</sup>;
- ausgesprochene Neigung zu Aggregation in Lösung.

4) Die Literatur über die älteren Versuche ist in der Dissertation *Frauenfelder* [1] zusammengestellt.

5) *Russuapteridin-s<sub>III</sub>* löst sich zu ca. 10–15% bei Raumtemperatur; starker Löslichkeitsabfall tritt bei pH 9 ein.

6) In Dimethylsulfoxid lösen sich 1–2 mg; in Pyridin und Dimethylformamid ca. 0,2 mg *Russuapteridin-s<sub>III</sub>* pro ml.

7) Cellulose wird von Extrakten aus den von uns untersuchten Arten karmesinrot angefärbt; die Farbstoffe lassen sich mit 5–30-proz. wässriger Essigsäure wieder langsam herauslösen.

8) Die ersten Farbstoffpräparate, die wir 1958 aus *R. lepida* hergestellt hatten, erwiesen sich als rückstandshaltig mit ca. 1% Cu, neben geringeren Mengen an K, Ca, Fe, Zn (bezogen auf Farbstoff; nachgewiesen durch *Röntgen*-Fluoreszenzanalyse und bestimmt durch atomare Absorptionsanalyse). Es ist durchaus möglich, dass die genuinen Farbstoffe im Pilz als Schwermetallkomplexe vorliegen.

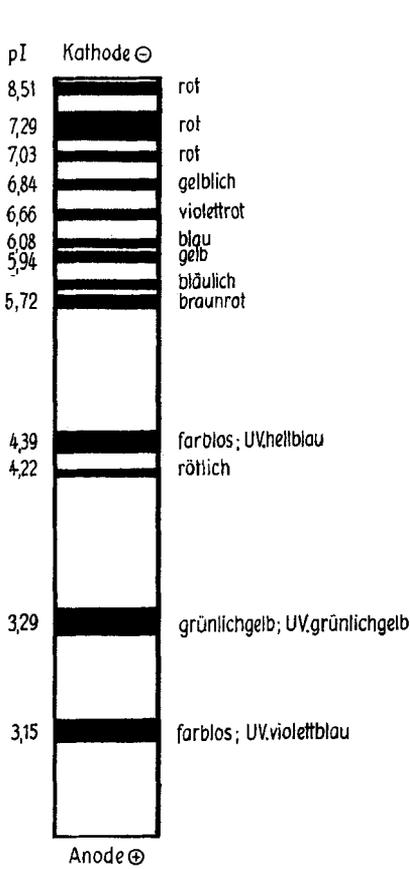


Fig. 1

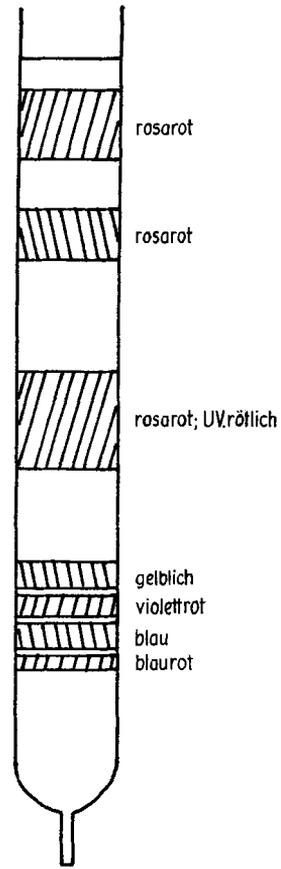


Fig. 2

Fig. 1. Isoelektrische Fokussierung eines Hutgesamtextraktes aus *Russula sardonia* in einem Saccharose-pH-Gradienten (Ampholin pH 3–10)

Stationärer Zustand nach 65 Std.; Endstromdaten:  $U = 1000$  V,  $I = 0,9$  mA,  $L = 0,9$  Watt; Apparat: Uniphor® 7900 (LKB, Schweden)

Fig. 2. Trennung eines Gesamtextraktes von *Russula sardonia* an Sephadex G-25

Bild nach Entwicklung mit 1-proz. Pyridin (farblose, fluoreszierende und gelbe Stoffe bereits ausgewaschen)

Diese, für eine Bearbeitung nicht sehr einladenden Eigenschaften machen es verständlich, dass bis heute noch keine reinen Farbstoffe dargestellt werden konnten. Sie erforderten deshalb die Ausarbeitung besonderer Trennverfahren. Wir benutzten die folgenden Methoden:

Rohextrakte aus abgezogenen Pilzhäuten wurden zunächst an Cellulose adsorbiert. Das Adsorbat wurde durch Waschen mit Wasser von Neutralstoffen, Salzen und zahlreichen, im UV. fluoreszierenden Stoffen befreit. Hierauf erfolgte die Desorption

mit wässriger Essigsäure<sup>9)</sup>. Die weitere Auftrennung der roten Farbstoffe erfolgte durch Chromatographie an Sephadex G 25<sup>10)</sup> mit wässriger 1-proz. Pyridinlösung als Eluens. Sehr stark haftende Zonen liessen sich anschliessend mit verdünnter Essigsäure eluieren. Die beiden Schritte konnten auch vertauscht werden; zur Reindarstellung von Einzelfarbstoffen war die Kombination beider erforderlich.

Zur Kontrolle der präparativen Trennungen haben sich vor allem die *isoelektrische Fokussierung* (IEF.) in einem durch einen Saccharose-Gradienten [7] stabilisierten pH-Gradienten (Ampholin pH 3–10) nach *Svenson* [7] [8] sowie – in geringerem Masse – Dünnschichtchromatographie an Cellulose<sup>11)</sup> und Verteilungschromatographie an Carboxymethylcellulose<sup>12)</sup> und DEAE-Cellulose<sup>13)</sup> als sehr geeignet erwiesen<sup>14)</sup>.

Fig. 1 zeigt eine IEF. an einem Gesamtextrakt der Hutfarbstoffe aus *R. sardonica* Fr. em. Rom. Im Tageslicht sind 10 farbige Zonen zu erkennen (2 blaue, 3 gelbe, 5 rote); im UV.-Licht zwei weitere, intensiv blau fluoreszierende.

Weitere solche Trennungen haben wir an Extrakten aus *R. emetica* Fr., *R. foetens* Fr., *R. xerampelina* (Schff.) Fr., *R. badia* Quél., *R. alutacea* Fr. em. Melz. et Zv., *R. delicata* Fr., *R. lepida* Fr., *R. cyanoxantha* Schff. ex Fr., *R. integra* L. ex Fr., *R. turci* Bres., *R. quéletii* Fr., *R. nigricans* (Bull.) Fr., *R. mustelina* Fr., *R. ochroleuca* (Pers.) Fr. ausgeführt. Die Fokussierungsbilder sind teilweise von Art zu Art stark verschieden, so dass sie möglicherweise für taxonomische Zwecke herangezogen werden können.

Als wir erkannt hatten, dass es sich bei den gefärbten (und allem Anschein nach auch bei den farblosen, blaufluoreszierenden) Stoffen um Pteridinderivate handelt, haben wir die IEF. auch auf einige bekannte, uns zur Verfügung stehende Pteridinderivate übertragen; siehe Tabelle.

*In der isoelektrischen Fokussierung experimentell festgestellte pI-Werte von Pterinen*

Pterin (2-Amino-4-oxo-3,4-dihydropteridin) <sup>15)</sup>	gef. pI	3,37
6-Methylisoxanthopterin		4,88
Rhodopterin (= Pterorhodin) <sup>16)</sup>		3,05
Xanthopterin <sup>15)</sup>		4,51
7-Methylxanthopterin <sup>16)</sup>		4,85
Pterin-6-carbonsäure <sup>15)</sup>		< 3
Pterin-7-carbonsäure <sup>15)</sup>		< 3
DL-Tryptophan		5,85; Lit. [9]: 5,89
DL-Histidin		7,63; Lit. [9]: 7,47

<sup>9)</sup> Eventuell vorhandene *blaue* Farbstoffe gehen bei dieser Prozedur verloren; erhalten bleiben nur die säurestabileren *roten*. Die in allen untersuchten Arten vorhandenen *gelben*, im UV. grünlichgelb fluoreszierenden Farbstoffe werden mit Wasser aus der Cellulose- oder Sephadexsäule langsam herausgewaschen.

<sup>10)</sup> *Pharmacia*, Uppsala, Schweden.

<sup>11)</sup> MN-Polygram Cel. 300 (*Macherey-Nagel & Co.*, Düren, BRD), mit 17,5-proz. Essigsäure oder Propionsäure in Wasser oder 5-proz. Pyridin in Wasser.

<sup>12)</sup> CM 50, *Koch-Light Labs. Ltd.*, England, mit 5 bis 17,5-proz. Essigsäure als Laufmittel.

<sup>13)</sup> DE 20, *Koch-Light Labs. Ltd.* England mit 5-proz. Pyridin als Laufmittel.

<sup>14)</sup> Einwandfreie Trennungen in Dünnschicht- und Papierchromatogrammen konnten nur an vorgereinigten, d. h. von Ballaststoffen weitgehend befreiten Farbstoffkonzentraten erzielt werden.

<sup>15)</sup> Bezogen von *Fluka AG*, Buchs SG.

<sup>16)</sup> Freundlicherweise von Prof. *M. Viscontini* und Mitarbeitern überlassen.

Die Zonen erscheinen gut getrennt als schmale, im UV. meist kräftig fluoreszierende Ringe. Sofern wegen der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz Löschung eingetreten war, wurde sie nach Auffangen der Fraktionen durch Zugabe von Alkali wieder sichtbar gemacht, oder es erfolgte eine Kontrolle durch Messung der UV.-Absorption.

Die Struktur der dipolaren Molekeln im isoelektrischen Punkt können wir nicht mit Sicherheit angeben. Auch war die Lage auf Grund der publizierten p*K*-Werte nicht unbedingt vorauszusagen.

Die IEF. scheint, da sie mit sehr geringen Substanzmengen reproduzierbar arbeitet, für weitere Pterintrennungen vielversprechend zu sein.

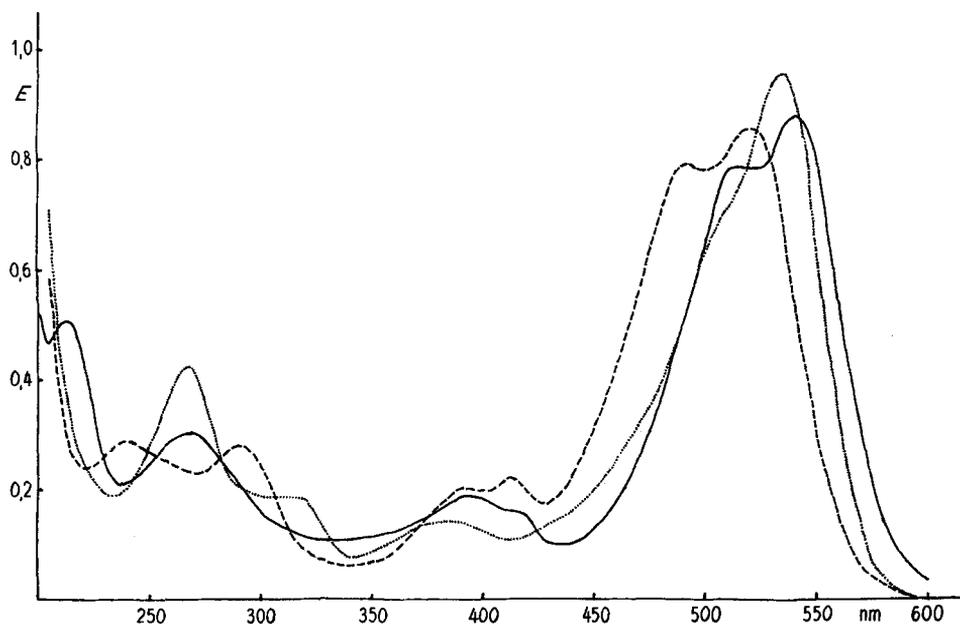


Fig. 3. Elektronenspektren von Russuapteridin-*s*<sub>III</sub>

----- in Wasser, pH 2 (HCl/KCl),  $\lambda_{\max}$  240, 290, 392, 412, 492, 520; ..... in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz.,  $\lambda_{\max}$  267, Sch. 320, 383, Sch. 510, 534; ——— pH 8,6 (NaOH/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Puffer),  $\lambda_{\max}$  213, 268, 392, Sch. 410, Sch. 515, 540;  $c = 1,72 \cdot 10^{-3}\%$

Die präparative Trennung desselben Extraktes aus *R. sardonia* an Sephadex G 25 ist in Fig. 2 dargestellt. Die Zone mit pI 7,29 enthält als Hauptkomponente einen Farbstoff, für den wir den Namen *Russuapteridin-s*<sub>III</sub> vorschlagen<sup>17)</sup>. Die weitere Rei-

<sup>17)</sup> Bemerkungen zur Nomenklatur: Diese hat aus naheliegenden Gründen vorläufigen Charakter, s bezieht sich auf die Spezies (*sardonia*), III auf die Zone im Sephadexchromatogramm. Russuapterin-*s*<sub>III</sub> wurde von uns auch aus *R. emetica*, *R. obscura* Rom., *R. paludosa* Britz. und *R. badia* erhalten. Für die unreinen Farbstoffe aus *Russula*-Arten sind früher verschiedene Namen vorgeschlagen worden; der von *Balenović et al.* [3] benutzte Name «Russularhodin» bezieht sich auf ein Gemisch und ist deshalb von *Watson* [6] nicht übernommen worden. Auch *Gluchoff* [5] hat wegen der festgestellten Uneinheitlichkeit eine Unterteilung vornehmen müssen. Nachdem nun die Pteridinnatur der Pigmente feststeht, scheint es sinnvoll, dies auch im Namen zum Ausdruck zu bringen. Er lehnt sich an die Gewohnheiten der Pterin-Chemiker an.

nigung erfolgte durch mehrfach wiederholte Chromatographie an Sephadex- und Cellulose-Säulen sowie schliesslich durch Umfällen aus Wasser-Methanol. Der so erhaltene Farbstoff<sup>18)</sup> ist ein schwarzrotes, nach dem Trocknen (48 Std. bei 90°/0,001 Torr) hygroskopisches, amorphes Pulver mit folgenden Eigenschaften:

Verbrennungsanalyse Gef. C 40,5–40,8, H 5,6 N 17,7–21,9, O 36,4%; osmometrische MG.-Bestimmung<sup>19)</sup> Gef. 3166 ( $c = 4,46\%$  in Wasser), 2469 ( $c = 0,99\%$ ), 2326 ( $c = 0,47\%$ ); UV.- und Sichtbarspektren, siehe Fig. 3; Hydrieräquivalent (Pt/H<sub>2</sub> in Wasser)  $325 \pm 25$  (Bildung einer farblosen Lösung; Rückoxydation zu braunroten und blauen Farbstoffen)<sup>20)</sup>; Russupteridin-s<sub>III</sub> ist optisch aktiv, wie sich aus dem Circular dichroismus ergibt, vgl. Fig. 4; Hydrolyse mit 1N HCl unter Rückfluss wä-

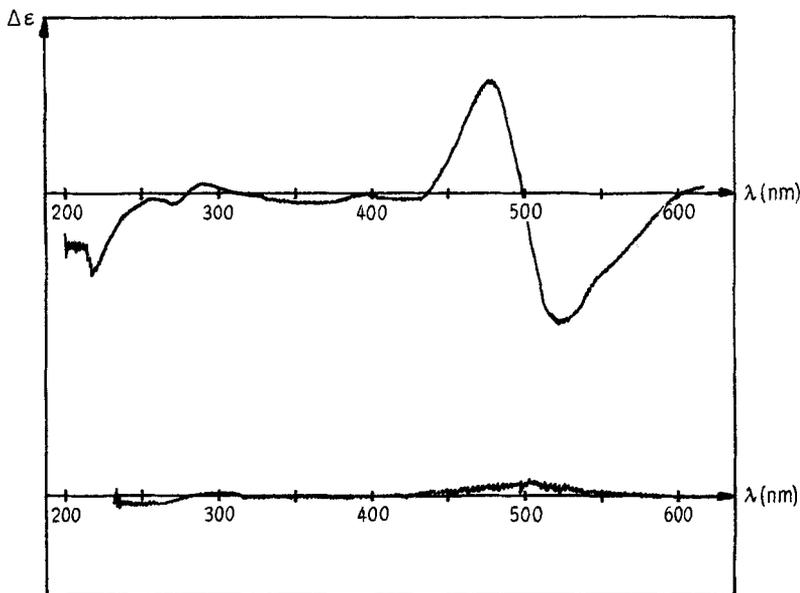


Fig. 4. CD. von Russupteridin-s<sub>III</sub> in Wasser (obere Kurve):  $\lambda_{max}$  nm ( $\Delta\epsilon$ ) 523,2 (-10,3), 477,5 (+9,1), 420 (-0,8), 360 (-0,8), 287 (+1,0), 269 (-1,0), 216 (-8,3) und in 2N Essigsäure (untere Kurve): 510 (+1), 297,5 (+0,31), 246 (-0,63) (Roussel-Jouan Dichrographie, Modell CD 185)

rend 30 Minuten führte zu einer hellgelben Lösung, die ein gelbes und mehrere farblose, im UV. stark blau fluoreszierende Abbauprodukte enthielt, nebst einer Pentose,

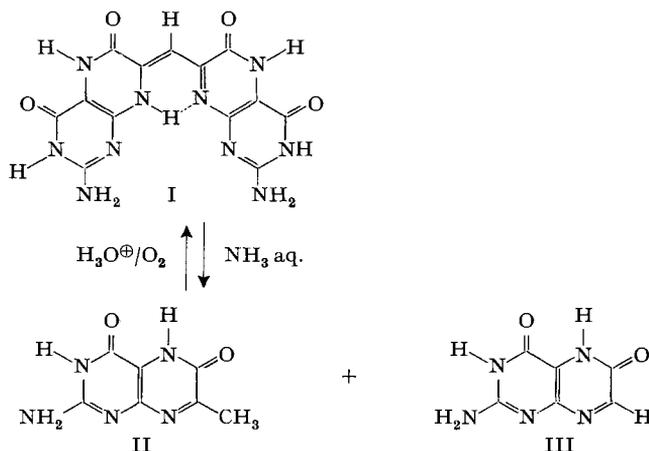
<sup>18)</sup> Ausbeute: 206 mg aus 32 kg frischen *R. paludosa*; 933 mg aus 155 kg frischen *R. obscura* (Ernte 1967); ca. 250 mg aus 37,7 kg frischen *R. emetica* (Ernte 1968).

<sup>19)</sup> Mechrolab Osmometer 301 A. Die Sephadexchromatographie kann wegen der starken Adsorption nicht zur Abschätzung des Molekulargewichtes herangezogen werden. Massenspektrometrische MG.-Bestimmungen am Farbstoff selbst waren bisher nicht möglich und führten auch an Derivaten nicht zum Molekel-Ion.

<sup>20)</sup> Aus den Ergebnissen der Hydrierung sowie aus osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen an einem Acetylierungsprodukt schliessen wir, dass dem Russupteridin-s<sub>III</sub> vermutlich ein Molekulargewicht von ca. 650 zugrunde liegt.

welche sich als (–)-D-Ribose erwies (chromatographisches Verhalten, Isolierung in Substanz, ORD.)<sup>21)</sup>.

Die Berücksichtigung aller dieser Daten und Eigenschaften lassen auf das Vorliegen eines dimeren Pteridin-O- oder -N-Ribosides schliessen<sup>22)</sup>. Insbesondere ist die Ähnlichkeit des Elektronenspektrums von Russupteridin-s<sub>III</sub> mit dem von Rhodopterin (I) [12] und seiner Homologen [13] gross, vergleiche Fig. 3. Auch die Drosopterine [14] zeigen sehr ähnliche, wenn auch etwas kürzerwellige Absorptionsspektren. Chemisch bestehen ebenfalls Parallelen zum Verhalten des Rhodoptertins, so die bereits erwähnte katalytische Reduktion zu einer farblosen (Tetrahydro?)-Stufe; vgl. analoge Experimente in [12] und [13] und deren leicht erfolgende Rückoxydation zu gefärbten Verbindungen. Auch die Spaltung mit verdünntem Ammoniak zu farblosen, intensiv fluoreszierenden Produkten erfolgt bei beiden Verbindungen glatt. Aus Rhodopterin entstanden dabei<sup>23)</sup> in guten Ausbeuten 7-Methylxanthopterin (II) und Xanthopterin (III), beide identifiziert durch IEF., Papierelektrophorese, UV.- und IR.-Spektren, Papier- und Dünnschichtchromatographie.



<sup>21)</sup> Andere Monosen, insbesondere Glucose, die aus den verwendeten Adsorbentien hätte gebildet werden können, fehlten. Aminosäuren konnten wir keine nachweisen, obschon mit Ninhydrin unspezifische Färbungen auftraten. Auch die gelben, im UV. grünlich fluoreszierenden Farbstoffe mit pI 3,29 sind Riboside. Ihr Elektronenspektrum zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem der Sepiapterine [10] und des Erythroptertins [11]. – *Balenović et al.* [3] konnten bei der Hydrolyse ihres «Russularhodins» aus *R. emetica* weder Monosen noch Aminosäuren feststellen. *Gluchoff* [5] glaubte, an einem aus *R. badia* stammenden Präparat *Glucose*, an einem anderen, aus einem Gemisch von *R. badia*, *emetica* und *lepida* hergestellten, hingegen Ribose festgestellt zu haben. Sie schloss deshalb unabhängig von uns ebenfalls auf das Vorliegen von Glykosiden.

<sup>22)</sup> Es steht noch nicht mit Sicherheit fest, ob die Molekel 1 oder mehr Riboseeinheiten enthält. Auch ist es uns bisher nicht gelungen, das Aglucon zu fassen.

<sup>23)</sup> Bedingungen: 6 N NH<sub>3</sub> aq., 50–60°, 5 Std. Die entstandene, fast farblose Lösung wurde von unlöslichem getrennt und an P-Cellulose Nr. 133, *Schleicher & Schüll*, Dassel, BRD, mit 2,5-proz. Ameisensäure als Eluens [15] chromatographiert. Die Spaltung stellt formal die Umkehr des Kondensationsprozesses dar [12]. Der Mechanismus dieser unerwarteten Reaktion ist nicht klar; insbesondere steht nicht fest, auf welcher Stufe die Reduktion eintritt. Eventuell kommt eine Oxydoreduktion in Frage. Leucopterin konnte unter den Reaktionsprodukten bisher nicht aufgefunden werden.

Beim Russuapteridin- $s_{III}$ , das noch leichter als Rhodopterin mit  $NH_3$  gespalten wird, konnten die Spaltstücke bisher nicht identifiziert werden; es scheint sich darunter keines der bekannten Pterine zu befinden.

Schliesslich verweisen wir auf die starke pH-Abhängigkeit des langwelligen Cotton-Effektes des Russuapteridins- $s_{III}$ . Maximaler Cotton-Effekt war nur in der Nähe des Neutralpunktes feststellbar. Er verschwindet schon in verdünnter Essigsäure nahezu vollständig. Diese Erscheinung könnte möglicherweise durch eine reversible, asymmetrische, durch den Zuckerrest verursachte Hydratisierung des an und für sich achiralen Chromophores bedingt sein.

Wir nehmen aus den genannten Gründen an, dass das Russuapteridin- $s_{III}$  in seinem Grundgerüst mit Rhodopterin oder den Drosopterinen verwandt ist. Doch sind verschiedene signifikante Unterschiede nicht zu übersehen, z. B. beträgt der pI-Wert von Rhodopterin 3,05, von Russuapteridin- $s_{III}$  jedoch 7,29; auch ist es uns bisher nicht gelungen, das NMR.-Spektrum von Russuapteridin- $s_{III}$  befriedigend zu interpretieren.

Die Entdeckung einer reichen Quelle von Pteridinderivaten in Vertretern von höheren Pilzen scheint uns über die spezielle Chemie der *Russulae* hinaus eine gewisse allgemeine Bedeutung zu haben, handelt es sich hier doch um den erstmaligen Nachweis eines dimeren Pteridines und Pteridinribosides in einer Pflanze<sup>24</sup>).

*Zusatz bei der Korrektur* (12. I. 1970): Inzwischen konnten wir durch Ozonabbau aus Russuapteridin- $s_{III}$  *Leucopterin* gewinnen.

Wir danken den folgenden Institutionen und Personen für ihre wertvolle Hilfe: Dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuch Nr. 4176, 2.113.69) für finanzielle Unterstützung; Prof. Dr. *M. Viscontini* für wertvolle Diskussionen; PD. Dr. med. *R. Keller* für die Erlaubnis, seinen LKB Uniphor 7900 zu benutzen; Prof. Dr. *F. Laves* und Herrn *R. A. Gubser* für Röntgen-Fluoreszenzanalysen; Prof. Dr. *G. Snatzke*, Bonn, und Herrn *W. Hug*, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für CD.-Messungen; Prof. Dr. *v. Philipsborn* für NMR.-Messungen; der *Varian AG* Zürich, speziell Herrn *J. Märki* für CAT-NMR.-Spektren; Herrn *H. Frohofer* für IR.-Spektren, MG-Bestimmungen und Verbrennungsanalysen; Herrn Prof. Dr. *M. Hesse* für Massenspektren; Mlle *K. Gluchoff* und Prof. *P. Lebreton* (Lyon) für die Zusendung der Dissertation [5].

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. F. Frauenfelder*, Dissertation, Phil. Fakultät II, Universität Zürich 1969.
- [2] *H. Romagnesi*, «Les Russules d'Europe et d'Afrique du Nord», Bordas, Paris 1967.
- [3] *K. Balenović, D. Cerar, Z. Pučar & V. Škarić*, Arhiv za Kemiju 27, 15 (1955).
- [4] *J. L. Bonnet*, Bull. Soc. mycol. France 75, 215 (1959).
- [5] *K. Gluchoff*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, 1969.
- [6] *P. Watson*, Trans. brit. mycol. Soc. 49, 11 (1966).
- [7] *O. Vesterberg & H. Svensson*, Acta chem. scand. 20, 820 (1966).
- [8] *H. Svensson*, Acta chem. scand. 15, 325 (1961); 16, 456 (1962).
- [9] *J. P. Greenstein & M. Winitz*, "Chemistry of the Amino Acids", Vol. I, pag. 486; Wiley, New York 1961.
- [10] *M. Viscontini & E. Möhlmann*, Helv. 42, 836, 1679 (1959).
- [11] *W. Pfeleiderer*, Chem. Ber. 95, 2195 (1962).
- [12] *P. B. Russell, R. Purrmann, W. Schmitt & G. H. Hitchings*, J. Amer. chem. Soc. 71, 3412 (1949).
- [13] *P. Karrer & R. Schweizer*, Helv. 32, 423, 1689 (1950); *P. Karrer & H. Feigl*, Helv. 34, 2155 (1951).
- [14] *M. Viscontini, E. Hadorn & P. Karrer*, Helv. 40, 579 (1957).
- [15] *H. Rembold & L. Buschmann*, Z. physiol. Chem. 330, 132 (1962).
- [16] *Y. Kaneko & M. Sanada*, Hakko Kogaku Zasshi 47, 8 (1969) [ref. Chem. Abstr. 70, 94112 (1969)].

<sup>24</sup>) *Kaneko & Sanada* [16] haben kürzlich eine Asperopterin B genannte Verbindung aus einem *Aspergillus*-Stamm isoliert. Es scheint sich dabei ebenfalls um ein D-Ribosid zu handeln.