

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 31. Mitteilung: *M. Viscontini & G. Mattern*, *Helv.* 53, 832 (1970).
[2] *M. Viscontini & R. Provenzale*, *Helv.* 51, 1495 (1968).
[3] *G. Chavanne*, C. r. Séances hebd. Acad. Sci. 734, 661 (1902).
[4] *A. Van der Haar*, «Anleitung zum Nachweis, Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren», Gebrüd. Bornträger, Berlin 1908-1909.
[5] *C. Tanret*, *Bull. Soc. chim. France* 1902, 395.

140. Pigmente von Nereiden (*Annelida*, *Polychaeten*)

1., vorläufige Mitteilung¹⁾

Isolierung von Pterindimeren aus den Augen von *Platynereis dumerilii* (Audouin & Milne Edwards) 1833

von **M. Viscontini** und **W. Hummel**

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

und **A. Fischer**

Zoologisches Institut der Universität, D-5 Köln-Lindenthal, Weyertal 119

(22. V. 70)

Zusammenfassung. Aus den Augen von *Platynereis dumerilii* wurden Neopterin und die in ihrer Struktur noch nicht vollständig aufgeklärten neuen Pterine Platynerepterin und Nerepterin isoliert. Diese zwei dunkelgelb und dunkel-blauviolett gefärbten Pterine besitzen UV.-Spektren, die demjenigen des Pterorhodins ähnlich sind. Ihren Eigenschaften nach sind sie sehr wahrscheinlich hydroxylierte Pterindimere. Somit wird bestätigt, dass Pterindimere in der Natur viel weiter verbreitet sind, als man hätte annehmen können. Beide Pigmente kommen ebenfalls bei anderen Nereiden als Augenpigmente vor.

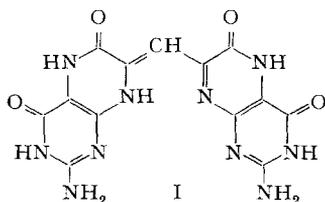
Viele Arten der Meeresborstenwürmer (*Polychaeten*) sind auffällig gefärbt; dementsprechend wurde die chemische Natur ihrer Pigmente verschiedentlich untersucht (s. [2]). Die *Augenpigmente* von *Polychaeten* sind bislang jedoch noch nie chemisch untersucht worden. Diese Substanzen, welche als Pigmentbecher das Auge der *Polychaeten* äusserlich sichtbar machen, schirmen das Augeninnere optisch weitgehend ab und ermöglichen dadurch das Richtungssehen. Bei einer Mutante von *Platynereis dumerilii* fehlen diese Pigmente fast völlig [3]. Die Verwendung dieser Mutante ermöglicht Beobachtungen darüber, wie sich Genwirkungen vom mütterlichen Genom in der Entwicklung der Nachkommen auswirken können. In diesem Zusammenhang und aus biochemischem Interesse untersuchten wir die Augenfarbstoffe von *Platynereis dumerilii* und konnten sie als Pterine identifizieren. Pterine sind als Augenpigmente bei Arthropoden wohlbekannt und gut untersucht [4] [5], sind aber bisher weder bei *Polychaeten* noch bei anderen *Anneliden* nachgewiesen worden [2] [4].

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir ca. 1000 geschlechtsreife Exemplare von *Platynereis dumerilii*. Die Würmer wurden bis zur Extraktion teils tiefgekühlt, teils in Methanol aufbewahrt. Ihre Köpfe wurden mit etwas Cellulosepulver und Äthanol

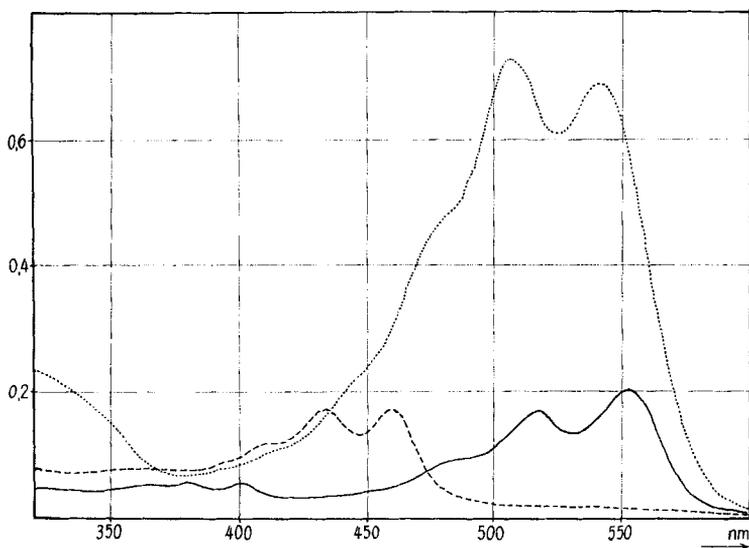
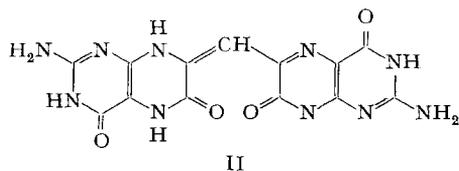
¹⁾ Erstmals vorgetragen von *A. Fischer* am 8.12.69 in Braunschweig, s. [1].

zu einer homogenen Paste verrieben und dann auf einer Cellulosepulver-Säule chromatographiert. Drei fluoreszierende Stoffe konnten auf diese Weise isoliert werden:

1. 5 mg eines dunkelblau mit violetttem Stich gefärbten Produktes, das während der Chromatographie rot aussieht. Dieses Pigment ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure, mässig löslich in Ameisensäure und Trifluoressigsäure, unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln und zersetzt sich in alkalischer Lösung. Sein UV.-Spektrum (s. Fig.) ist jenem des Pterorhodins (I) sehr ähnlich [6], zeigt aber bei gleicher Konzen-

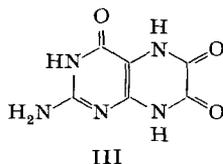


tration eine 3,5mal kleinere Extinktion. Dies soll nicht unbedingt heissen, dass das Molekulargewicht des Pigmentes 3,5mal grösser als jenes des Pterorhodins ist, da bekanntlich die molare Extinktion des dimeren Isopterorhodins (II) ebenfalls 3–4mal kleiner als jene des Pterorhodins selbst ist [6].



— UV.-Spektrum von Platynereperin: 1,27 mg in 100 ml $\text{CF}_3\text{COOH}/12\text{N HCl}$ (1:49); - - - - UV.-Spektrum von Nereperin: 1,62 mg in gleichem Lösungsmittel; UV.-Spektrum von Pterorhodin: 1,27 mg in gleichem Lösungsmittel

Das Pigment zersetzt sich unter Bildung von drei neuen Derivaten – darunter Leukopterin (III) –, wenn man es gelöst in 50-proz. Ameisensäure 24 Stunden an der Luft stehen lässt. Das Abbauprodukt Leukopterin wurde mittels Chromatographie und Mischchromatographie mit authentischem Leukopterin in vier Elutionsmitteln identifiziert.



Wir schlagen für dieses neue Pigment den Namen Platynerepterin vor. Auf Grund seiner Eigenschaften nehmen wir an, dass es ein dimeres Pterin ist.

2. 6 mg eines gelben Produktes, das während der Chromatographie gelb fluoresziert. Dieses Pigment ist gut löslich in Säuren, mässig löslich in Wasser und unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Da es durch Perjodsäure zu einer ebenfalls gelben und gelb fluoreszierenden neuen Substanz abgebaut wird, muss es vicinale OH-Gruppen enthalten. Dafür sprechen auch die komplizierten Signale, die im NMR.-Spektrum (Trifluoressigsäure) deutlich zwischen 3 und 6 ppm erscheinen.

Das UV.-Spektrum des Produktes sieht wie jenes des Platynerepterins aus, nur sind die langwelligen Maxima um 85 nm hypsochrom verschoben. Wir haben alle Gründe anzunehmen, dass es sich um ein polyhydroxyliertes Pterindimer handelt, und schlagen für dieses neue Pigment den Namen Nerepterin vor.

3. Einige 100 µg Neopterin, dessen D- oder L-Konfiguration noch nicht ermittelt werden konnte. Das Produkt wurde mittels Chromatographie und Misch-Chromatographie mit authentischem D-Neopterin in fünf Elutionsmitteln, sowie durch sein UV.-Spektrum identifiziert.

Bisher wurden Pterorhodin, die drei Drosopterine und die kürzlich in den *Russula*-Pilzen gefundenen Russulapteridine [7] als natürliche Pterindimere isoliert. Mit Platynerepterin und Nerepterin erhöht sich deren Zahl um zwei. Wir sind aber überzeugt, dass in Zukunft diese Zahl, dank der Verfeinerung der Isolierungsmethoden der Pterinderivate, noch zunehmen wird.

Wir setzen unsere Versuche fort und werden später darüber ausführlicher in dieser Zeitschrift berichten. Es steht jedoch heute schon fest, dass Platynerepterin und Nerepterin auch in den Augen anderer Nereiden vorkommen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn und der Firma Varian AG, Zürich, für die Aufnahme der NMR.- bzw. CAT-NMR.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Jahresbericht der Fachgruppe Biologie an der Universität Köln, 1969.
- [2] G. Y. Kennedy, in «Chemical Zoology», Vol. IV, M. Florkin & B. T. Scheer (edit.), Academic Press, New York und London 1969.
- [3] A. Fischer, Molec. Gen. Genetics 104, 360 (1969).
- [4] M. Vuillaume, «Les pigments des Invertébrés, Biochimie et biologie des colorations», Masson & Cie., Paris 1969.
- [5] I. Ziegler & R. Harmsen, Adv. Insect. Physiol. 6, 139 (1969).
- [6] P. B. Russel, R. Purmann, W. Schmitt & G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 71, 3412 (1949); P. Karver & R. Schwyzer, Helv. 32, 1689 (1950).
- [7] C. H. Eugster, E. F. Frauenfelder & H. Koch, Helv. 53, 131 (1970).