

250. Isolierung, Molekulargewichtsbestimmung und alkalischer Abbau von Drosopterin und Isodrosopterin - Augenpigmente der Fruchtfliege *Drosophila melanogaster*

Pteridine, LII¹⁾

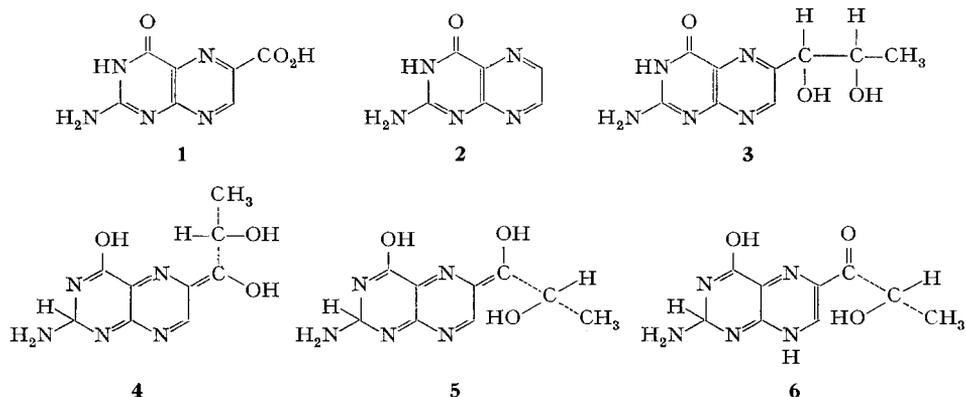
von **Heinrich Schlobach**²⁾ und **Wolfgang Pfeleiderer**

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Konstanz

(25. VIII. 72)

Summary. The isolation of the eye pigments drosopterin and isodrosopterin from *Drosophila melanogaster*, their molecular weight determination and the alkaline degradation of the pigments is described. The identification of 6 hydrolysis products leads to the proposal of a new structural formula for the drosopterins as atropisomeric dipterinyl-methane dyestuffs (**13**).

In der Fruchtfliege *Drosophila melanogaster* findet man in den Netzaugen eine Gruppe interessanter roter Pigmente. *Lederer* [2] vermutete als erster, dass es sich hierbei um Abkömmlinge des Pterins (**2**) handelt und gab ihnen den Namen Drosopterine. *Viscontini* [3] entwickelte Mitte der fünfziger Jahre ein Verfahren, die Pigmentgruppe mittels chromatographischer Methoden aus dem Gesamtextrakt abzutrennen und an Cellulosesäulen in drei Fraktionen, Isodrosopterin (**4**), Drosopterin (**5**) und Neodrosopterin (**6**) genannt, aufzuspalten. Sie zeigen bemerkenswerte Eigenschaften, von denen die langwellige Absorption im Bereich von 475–510 nm sowie die relativ niedrigen R_f-Werte, verglichen mit anderen natürlichen Pterinderivaten, besonders hervorstechen.



Mit dem oxydativen Abbau der Pigmente zu Pterin-6-carbonsäure (**1**) [3] konnte bewiesen werden, dass auch die Drosopterine sich vom Pterin (**2**), dem Grundkörper der meisten in der Natur vorkommenden Pteridin-Derivate, ableiten. Reduktions- und Reoxydationsexperimente [4] führten zu einem ersten Konstitutionsvorschlag,

¹⁾ I. Mitteilung: siehe [1].

²⁾ Teil der Dissertation *H. Schlobach*, Univ. Konstanz 1971.

welcher dann aber zugunsten der Formulierungen 4–6 abgeändert wurde [5]. Das Vorliegen einer C₃-Seitenkette mit endständiger Methylgruppe wurde aus dem Befund, dass es sich bei dem blau fluoreszierenden Reaktionsprodukt nach Luftoxydation von reduziertem Isodrosopterin um Biopterin (3) handle, geschlossen [4] [6].

Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der Drosopterine, wie langwellige UV.-Absorption, hohe optische Drehwerte sowie kleine Rf-Werte liessen in der Folgezeit Zweifel an der Richtigkeit der Konstitutionsvorschläge aufkommen, zumal es sich bei den angenommenen Strukturen um Tautomere handelt, denen geringe Stabilität, keinesfalls jedoch im Sinne von *cis-trans*-Enolen, beigemessen werden kann. Die offensichtliche strukturelle Fehlinterpretation der beobachteten Eigenschaften liess es notwendig erscheinen, das Drosopterinproblem neu zu bearbeiten, zumal der eine von uns [7] schon im Jahre 1963 auf die Möglichkeit des Vorliegens von dimeren Pterinen hingewiesen hat. Gestärkt wird diese Vermutung durch die Feststellung, dass es bei der Luftoxydation von 5,6,7,8-Tetrahydropterin zur Bildung dimerer Produkte [8] [9] kommt, die durch die Ähnlichkeit ihrer UV.-Spektren mit denen der Drosopterine auffallen, in ihrer Struktur allerdings noch nicht völlig aufgeklärt werden konnten. Als biologisches Material, aus welchem wir die Drosopterine isolierten, dienten Fliegen des Wildstammes von *Drosophila melanogaster*, welche in unserem Laboratorium gezüchtet wurden.

Die Zucht erfolgte in 1 l-Gläsern auf Mais/Zucker/Hefe/Agar-Agar-Nährböden in einem hellen Raum bei 24°. Die getöteten Fliegen wurden bis zur Aufarbeitung bei 4° unter Diäthyläther aufbewahrt, da sich unter diesen Bedingungen die Fliegen ohne grosse Zerstörung der empfindlichen Augenpigmente längere Zeit lagern lassen.

Zur Isolierung der Drosopterine wurden die Fliegen mechanisch zerkleinert, der Gesamtextrakt durch Zentrifugation geklärt, gefriergetrocknet und durch Säulenchromatographie an Sephadex G-10 und *Whatman*-Cellulose CF11 in die Komponenten aufgetrennt. Hierbei bereitete die Isolierung von reinem Drosopterin erhebliche Schwierigkeiten, da es in den angewendeten Systemen den kleineren Rf-Wert besitzt und die Abtrennung von Isodrosopterin demzufolge erst nach mehrmaligem, mit Substanzverlusten verbundenem Chromatographieren möglich war.

Die Pigmente besitzen in wässriger Lösung einen substantiven Färbecharakter, so dass die Drosopterine in bidestilliertem Wasser sehr fest sowohl an Sephadex als auch an Cellulose gebunden werden. Eine wirksame chromatographische Trennung kann somit nur bei Gegenwart von Elektrolyten, wie verd. Essigsäure, Ammoniumsalze oder verd. Ammoniak, erfolgreich durchgeführt werden. Ammoniak, das sich durch Einengen leicht quantitativ entfernen lässt, haben wir nur in sehr verdünnter Form (pH 9–10) für die abschliessende chromatographische Reinigung eingesetzt, da es, wie unten gezeigt wird, die Drosopterine abbaut. Dadurch wird auch verständlich, warum die Ausbeuten an Droso- und Isodrosopterin bei *Viscontini* [2], der bei seinen Aufarbeitungen ausgiebig von ammoniakalischen Laufmitteln Gebrauch machte, niedriger liegen als die unsrigen.

Aus 1 kg ätherfeuchter Fliegen konnten wir 18 mg Isodrosopterin und 11 mg Drosopterin gewinnen. Das Neodrosopterin liess sich bei unserer Isolierungsmethode infolge seines geringen Vorkommens und seiner ungünstigen chromatographischen Eigenschaften nicht in nennenswerten Mengen erhalten. Einige Befunde lassen es ausserdem möglich erscheinen, dass es sich beim Neodrosopterin nicht um ein Natur-

produkt, sondern um ein Artefakt handelt. Wir hoffen, zu einem späteren Zeitpunkt über die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Konstitution dieses Pigmentes berichten zu können.

Die Untersuchungen zur Strukturermittlung von Droso- und Isodrosopterin haben wir durch Mol.-Gew.-Bestimmungen mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge eingeleitet. Nach *Svedberg* [10] lässt sich nämlich bei Verwendung der UV.-Absorption, nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Sedimentation und Diffusion, das Mol.-Gew. nach folgender Formel bestimmen:

$$M = \frac{R \cdot T \Delta \ln c}{(1 - \bar{V} \rho) \Delta r^2 \cdot \omega^2}$$

(M = Molekulargewicht; $T = 293^\circ\text{K}$; $R = 8,3144 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{cal}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$; $\rho = 1,00 \text{ g/ml}$; $\bar{V} = 0,681 \text{ ml/g}$; $\omega = \frac{2\pi}{60} \cdot 68000$; $\omega^2 = 5,0652 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-2}$ (68000 UpM).

Aus Löslichkeitsgründen war es allerdings erforderlich, das spezifische Auftriebsvolumen \bar{V} volumetrisch mit einer 10proz. N(2), N(2)-Dimethyl-pterinlösung in 0,1 N KOH zu bestimmen, da sich mit keinem der bekannten Pterine die für die Messung erforderliche Konzentration herstellen liess. Der durch die Unterschiedlichkeit der Lösungsmittel möglicherweise bedingte Fehler konnte durch Bestimmung der Mol.-Gew. von 6-Methyl-pterin und N(2), N(2)-Dimethyl-pterin in wässriger Lösung unter Verwendung des in KOH zu 0,681 ml/g bestimmten \bar{V} abgeschätzt werden. Rechnerisch ergibt sich aus den Steigungen der Kurven, welche beim Auftragen der Quadrate der natürlichen Logarithmen der optischen Dichte gegen die Quadrate der Entfernungen vom Rotormittelpunkt erhalten werden, eine mögliche Abweichung der wahren Mol.-Gew. von den experimentell bestimmten von $\pm 5\%$. Aus der recht guten Übereinstimmung der Werte darf ferner geschlossen werden, dass wir auch bei den Drosopterinen, ohne einen allzu grossen Fehler zu begehen, das oben ermittelte \bar{V} verwenden dürfen.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Diffusion und Sedimentation wurde als beendet betrachtet, als zwei im Abstand von einem Tag aufgenommene UZ.-Diagramme keinen erkennbaren Unterschied mehr aufzeigten.

Aus der Steigung von 0,134 (Fig. 2) ergibt sich für die Drosopterine ein Mol.-Gew. von 415 ± 20 , wodurch erstmals gezeigt ist, dass an der chemischen Struktur der Augenpigmente zwei Pterinringe beteiligt sein müssen.

Weitere Informationen lieferten die alkalischen Abbaureaktionen. Hier zeigten reines Drosopterin bzw. Isodrosopterin sowie deren Isomeregemische gleiches Reaktionsverhalten und führten je nach Agens und pH des Mediums zu einer ganzen Palette von fluoreszierenden Abbauprodukten. Es gelang durch papier- und dünn-schichtchromatographische sowie elektrophoretische Vergleiche mit authentischen Materialien und Aufnahme von Reflexionsspektren bei Hydrolyse mit Ammoniak insgesamt sechs Produkte – die Pterin-6-carbonsäure (**1**), das Pterin (**2**), Xanthopterin (**7**), 6-Amino-pterin (**8**), 7,8-Dihydro-xanthopterin (**9**) und die 7,8-Dihydro-pterin-6-carbonsäure (**10**) – eindeutig zu identifizieren [11]. Bei Verwendung von verd. Natronlauge, Natriumcarbonat- oder Natriumborat-Lösung fehlte unter den Abbauprodukten durchweg das 6-Amino-pterin (**8**) (Tab. 1), was auf einen bevorzugten Angriff der nucleophilen Reagenzien in 6-Stellung schliessen lässt.

Neben den genannten Produkten findet man vor allem zu Beginn des Abbaus eine intensiv gelb fluoreszierende Substanz, deren Reflexionsspektrum auf eine strukturelle Analogie zum Sepiapterin (**11**) hindeutet, die dann aber, bei längerer Reaktionsdauer, abgebaut wird. Dies ist nicht verwunderlich, denn auch **11** und in verein-

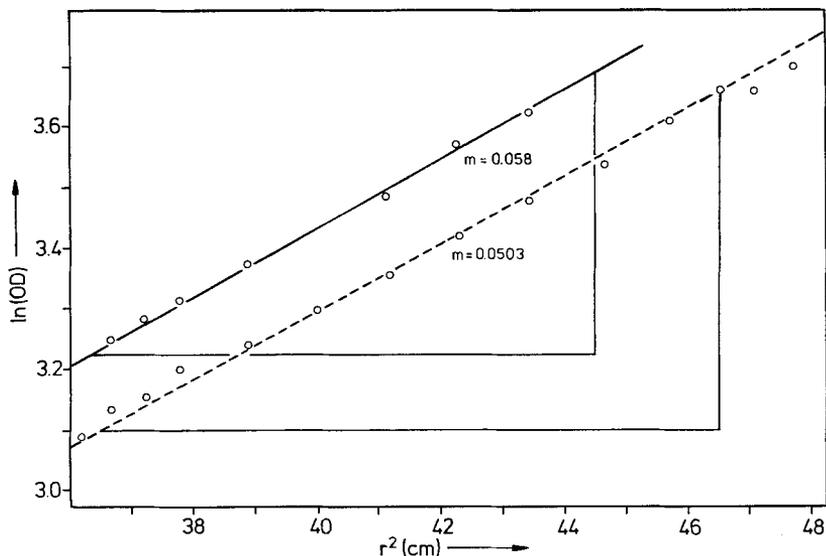


Fig. 1. Mol.-Gew.-Bestimmung von 6-Methylpterin (—) und $N(2) \cdot N(2)$ -Dimethyl-pterin (---) in H_2O ($c = 2 \text{ mg}/100 \text{ ml}$), $T = 293^\circ\text{K}$, 68000 UpM , $\lambda = 360 \text{ nm}$, mit der Ultrazentrifuge

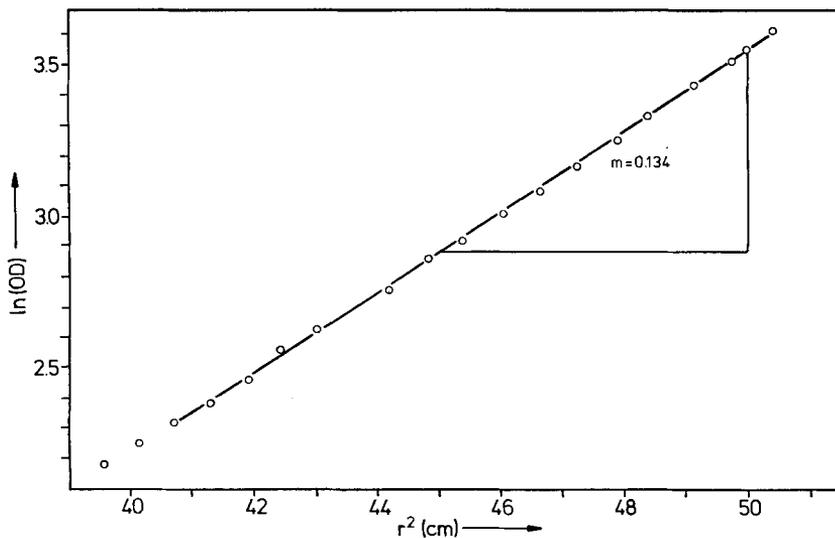


Fig. 2. Mol.-Gew.-Bestimmung der isomeren Drosopterin und Isodrosopterin in H_2O ($c = 2,51 \text{ mg}/100 \text{ ml}$), $T = 293^\circ\text{K}$, 68000 UpM , $\lambda = 487 \text{ nm}$, nach der UZ.-Methode

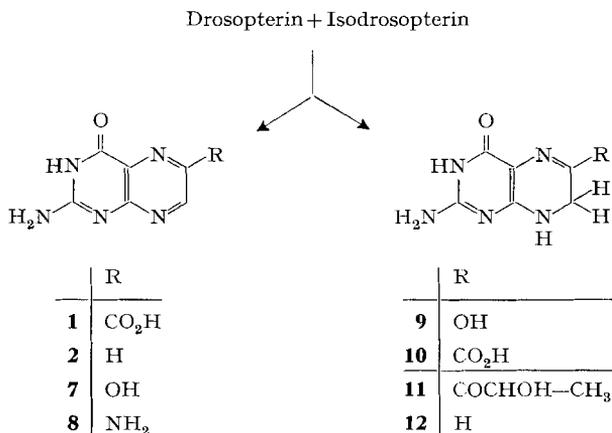


Tabelle 1. Produkte des alkalischen Abbaus von Droso- und Isodrosopterin bei 25°

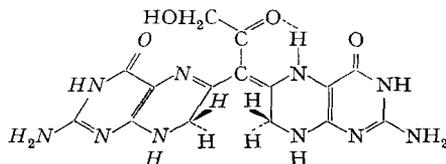
Reagens	1	2	7	8	9	10
1-5N NH ₃	+	+	+	+	+	+
1N NaOH	+	+	+			
1N Na ₂ CO ₃	+	+	+		+	+
Borat-Puffer (pH 9)	(+)	(+)	+		+	

fachtem Masse **12**, das 7,8-Dihydropterin, zeigen entsprechendes Reaktionsverhalten, das durch die Tendenz der aktivierten 5,6-Doppelbindung, Additions-Eliminierungsreaktionen mit nucleophilen Agentien einzugehen, gekennzeichnet ist. Auch das 5,6,7,8-Tetrahydropterin und die 5,6,7,8-Tetrahydropterin-6-carbonsäure reagieren ähnlich, wobei zunächst wohl Oxydation zu den entsprechenden 7,8-Dihydro-Derivaten stattfindet.

Die Bildung der Pterin-6-carbonsäure (**1**) beweist sowohl beim Sepiapterin als auch den Drosopterin, dass die C-C-Bindung zwischen C(1') und C(2') der Seitenkette extrem leicht unter recht milden Bedingungen oxydativ gespalten wird. Die Abbauxperimente zeigen uns, dass die Drosopterine zweifelsohne 7,8-Dihydropterin-Derivate darstellen, die in 6-Stellung einen der Sepiapterinseitenkette verwandten Rest tragen müssen.

Da die Mol.-Gew.-Bestimmung ferner das Vorhandensein zweier Pterineinheiten in den Drosopterin-Molekeln beweist und die früher geäußerte Vermutung [9] einer direkten 7-7-Verknüpfung der Ringe aufgrund der Hydrolyseversuche verworfen werden muss, bleiben lediglich die 6-Stellungen für die Bindungsbildung offen. Eine direkte 6-6-Verknüpfung scheidet als Möglichkeit ebenfalls aus, da gleichzeitige Anwesenheit einer C(6)-Seitenkette zu einem 5,6,7,8-Tetrahydropterin-Derivat führt, dessen physikalische und chemische Eigenschaften sich grundlegend von den experimentellen Befunden unterscheiden müssen. Als sinnvolle Alternative verbleibt schliesslich die Verknüpfung der beiden Pterinringe über die Seitenkette nach Art eines Isopterorhodintyps [12]. Da im NMR.-Spektrum keine C-Methylgruppe sichtbar ist und die Elementaranalyse, mit all den Einschränkungen der stets schwierigen

Verbrennbarkeit von Pteridinen, auf eine Summenformel $C_{15}H_{16}N_{10}O_3 \cdot 2 H_2O$ hin-
deutet, wird man unter Berücksichtigung aller bekannten Fakten zur Konstitution **13**
für das Drosoplerin und Isodrosoplerin geführt.

**13**

Die beiden Augenpigmente stellen Enantiomere dar, da die Molekel aufgrund der eingeschränkten freien Drehbarkeit Atropisomerie aufweisen muss.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir den chem.-techn. Assistentinnen Fräulein *U. Krahmer*, Fräulein *S. Bailer* und Fräulein *E. Isemann* für die Mithilfe bei der *Drosophila*-Zucht sowie Frau *U. Markau* für die Durchführung der Ultrazentrifugenexperimente.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Reflexionsspektren wurden mit dem *Zeiss* Chromatogrammspektralphotometer PMQ II, M4Q III, aufgenommen. Für die Mol.-Gew.-Bestimmungen stand eine analytische Ultrazentrifuge der Fa. *Beckmann*, Modell E-IM-3, zur Verfügung.

Züchtung von Drosophila melanogaster. Die Zucht erfolgte in 1 l-Weithalsflaschen, welche mit Zellstoffstopfen verschlossen waren und vor Gebrauch gut ausgespült und getrocknet wurden. Der Futterbrei wurde wie folgt hergestellt (Menge für 50 Zuchtgläser):

Man kocht 55 g Agar in 3,5 l Wasser kurz auf, setzt der kochenden Suspension dann eine Mischung von 69,5 g Bierhefe und 550 ccm Wasser zu und hält 15 Min. bei leichtem Kochen. In der Zwischenzeit lässt man 824 g Maismehl und 365 g Zucker in 1365 ccm Wasser vorquellen und giesst diese Mischung unter Rühren in die kochende Agar Agar/Hefe-Mischung. Zum Schluss kocht man noch 1 Min. auf, lässt kurz abkühlen und fügt 40 ccm 10proz. methanolische *p*-Hydroxybenzoesäure gegen Schimmelbildung zu. Die vorbereiteten Zuchtgläser werden 3 cm hoch mit dem möglichst heissen Futterbrei gefüllt und abkühlen gelassen. Nach 6 Std. werden die Gläser mit frischer Bäckerhefelösung ausgeschwenkt, so dass die Nährbodenoberfläche gut benetzt wird. Der Nährboden wird mit einem passenden Rundfilter abgedeckt, ein grösseres Faltenfilter eingesetzt und dann die Flasche mit einem Zellstoffstopfen verschlossen. Im Kühlschrank können solche Zuchtflaschen ca. 14 Tage aufbewahrt werden. Am günstigsten ist es jedoch, die Gläser sofort zu benutzen.

Pro Glas werden 20–30 4–5 Tage alte *Drosophila*-Fliegen eingesetzt, welche vor dem Einfüllen mit Äther betäubt werden. Pro Zuchtglas können bis zu 2000 Fliegen oder 1 g Material erhalten werden. In günstigen Fällen wächst pro Zuchtglas noch eine weitere Generation heran. Unsere Zucht umfasst pro Generation 250 Zuchtgläser. Ein kleiner Teil der Fliegen wird zur Weiterzucht eingesetzt. Die abgetöteten Fliegen können im Kühlschrank unter Äther längere Zeit aufbewahrt werden.

Isolierung der Drosoplerine. 1 kg ätherfeuchte, längere Zeit unter Äther aufbewahrte Fliegen der Art *Drosophila melanogaster* werden in einer grossen Reibschale unter Rotlicht mit 500 ml 1 M Essigsäure vermischt und weitgehend zerkleinert. Anschliessend bringt man die Masse in einen Starmix und homogenisiert, bis sie bei 60facher Vergrösserung einheitlich erscheint. Nach Zusatz von 500 ml 1 M Essigsäure werden die festen Bestandteile in einem grossen *Büchner*-Trichter abgesaugt. Der Filtrierückstand wird noch 3mal mit je 400 ml 1 M Essigsäure ausgelaugt (Vermischung in Starmix). Die vereinigten 1600 ml orangefarbenen, aber noch trüben Filtrate werden durch Zentrifugation geklärt und anschliessend gefriergetrocknet. Die Lyophilisierung ergibt 500 mg eines dunkelrotbraunen, sehr hygroskopischen Rückstandes, welcher in Wasser aufgenommen und auf

eine Säule (50 × 7,5 cm) aus Dextrangel Sephadex G-10 (in Wasser gequollen) aufgetragen wird (Laufmittel bidestilliertes Wasser). Dabei werden die Drosopterine im oberen Drittel der Säule sehr hartnäckig absorbiert, während die Verunreinigungen rasch durch die Säule hindurchwandern. Die Desorption der Drosopterine geschieht am besten mit stark verdünntem Ammoniak (pH 9–10, konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 1:1000). Ohne eine Auftrennung zu erfahren, wandern die Drosopterine als einheitliches rotes Band durch die Säule. Die Pigment-Fraktion wird sehr vorsichtig bei Raumtemp. im RV. (= Rotationsverdampfer) auf ca. 50 ccm eingengt und mit 0,3proz. wässriger Ammoniumformiatlösung über eine Cellulosesäule (*Whatman* CF 11, 25 × 9,5 cm) in die Komponenten aufgetrennt. Drosopterin (**13**) und Isodrosopterin (**13**) wandern rasch durch die Säule. Als erste Fraktion erscheint Isodrosopterin. Drosopterin ist nur nach mehrmaliger Chromatographie rein zu erhalten.

Die Fraktionen der Pigmente werden bei höchstens 30° auf ein kleines Volumen eingengt, an einer wässrigen Sephadex G 10-Säule adsorbiert, entsalzt und schliesslich mit stark verd. Ammoniak desorbiert. Die jeweiligen Eluate werden sehr vorsichtig bei Raumtemp. und im Dunkeln eingengt, bis Niederschlagsbildung einsetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol/Äther gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt. Niederschlag und Trockenrückstand zeigen chromatographisch keinen Unterschied. Insgesamt ergaben sich 11 mg Drosopterin und 18 mg Isodrosopterin. Diese Substanzen dienten als Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche.

Mol.-Gew.-Bestimmung von Pteridinen. Für die Messungen wurden die Pteridinderivate in 100 ccm H_2O gelöst und dann in der *Beckmann*-Ultrazentrifuge, Modell E-IM-3, in Doppelsektorzellen bei 20° und 68000 UpM zentrifugiert. Die Registrierung erfolgte bei einem Papiervorschub von 5 mm/Sek. (Tab. 2).

Tabelle 2. *Mol.-Gew.-Bestimmung in der Ultrazentrifuge* (Zelle 12 mm Länge; Temp. 20°)

	Messdauer (Std.)	Messwellen- länge (m)	Verstärkung	Steigung (mV/cm)	Mol.-Gew.	
					Gef.	Ber.
2-Dimethylamino- 4-oxo-3,4-dihydro- pteridin	35	360	200	0,0563	173,5	191,2
6-Methyl-pterin	36	360	200	0,058	177,8	177,2
Drosopterin	42	487	500	0,134	410,8	400,4

Alkalische Abbaureaktionen von Droso- und Isodrosopterin. Die Reaktionen führte man in 3 cm langen und 0,7 cm durchmessenden Glasröhrchen durch. Jeweils ca. $\frac{1}{2}$ mg Substanz wird mit einem Tropfen 1–5N NH_3 , 1N NaOH, 1N Na_2CO_3 bzw. Boratpuffer (pH 9) versetzt, das Röhrchen

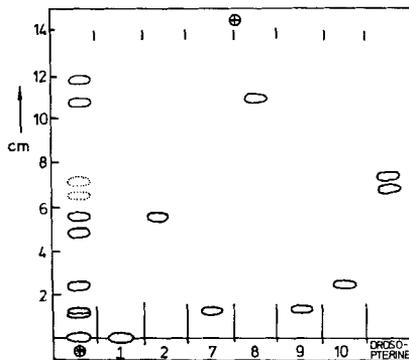


Fig. 3. *Elektrophorese von Drosopterinabbauprodukten* (1M Essigsäure, 400 V, 10 mA, 1 Std.), Papier 2045a *Schleicher & Schüll* (*Abbau in 5N NH_3)

wird verschlossen, kurz erhitzt und verschlossen 1–2 Tage stehengelassen. Die labilen Produkte **9** und **10** sowie das «Sepiapterin-ähnliche Produkt» sind nur zu Beginn der Reaktion zu beobachten, da sie unter den Reaktionsbedingungen weiter verändert werden. Der Abbau wird über einen längeren Zeitraum in relativ kurzen Intervallen chromatographisch verfolgt.

Zur Identifizierung der Abbauprodukte trennt man einen genügenden Teil der Reaktionslösung zweidimensional auf Cellulosedünnschichtplatten (Merck, 0,2 mm) oder Cellulosefolien (Machery & Nagel MN 300 CEL) auf. Dazu wird ein Teil der Reaktionslösung in einer Ecke der 20 cm-Platten aufgetragen und zuerst mit *n*-Propanol/1% NH₃ 2:1 bzw. 1 M Essigsäure, dann mit 3proz. wässriger NH₄Cl-Lösung bzw. 4proz. wässriger Natriumcitratlösung zweidimensional chromatographiert.

Die elektrophoretischen Trennungen führten wir in einer kleinen Elektrophoresekammer auf Papier Nr. 2045 von Schleicher & Schüll mit 1 M Essigsäure bei 400 V/2 mA durch.

Neben der Charakterisierung der Hydrolyseprodukte auf der Basis vergleichender R_f-Werte und Wanderungsgeschwindigkeiten mit den authentischen Materialien wurden zusätzlich die Reflexionsspektren zur Sicherung der Identität aufgenommen. Die Papierelektrophorese bietet hierfür besondere Vorteile, da die Abbauprodukte in scharf abgegrenzten Flecken unter guter Auftrennung wandern.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Braun & W. Pfeleiderer, Collect. czechoslov. chem. Commun. im Druck.
- [2] M. Lederev, Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. 15, 273 (1940).
- [3] M. Viscontini, E. Hadorn & P. Karrer, Helv. 40, 579 (1957).
- [4] M. Viscontini, Helv. 41, 1299 (1958).
- [5] M. Viscontini in Pteridine Chemistry, W. Pfeleiderer & E. C. Taylor (Edit.), S. 579, Pergamon Press, London 1964.
- [6] M. Viscontini, Ind. chim. belge 10, 1181 (1960).
- [7] W. Pfeleiderer, Angew. Chem. 75, 1008 (1963).
- [8] M. Viscontini & M. Piraux, Helv. 46, 1537 (1963).
- [9] W. Pfeleiderer in Chemistry and Biology of Pteridines, K. Iwai, M. Akino, M. Goto & T. Iwanami, S. 7, Internat. Acad. Printing Co. Ltd., Tokyo 1970.
- [10] T. Svedberg & K. O. Pederson, Die Ultrazentrifuge, Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1940. The Ultracentrifuge, Clarendon Press, 1940. The Ultracentrifuge, photochem. Nachdruck Johnson, Reprint Co., New York 1960.
- [11] H. Schlobach & W. Pfeleiderer, Angew. Chem. 83, 440 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 414 (1971).
- [12] P. B. Russell, R. Purrmann, W. Schmitt & G. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 71, 3412 (1949).

251. Die physikalischen Eigenschaften der roten Augenpigmente aus *Drosophila melanogaster*, einer neuen Klasse atropisomerer Naturstoffe

Pteridine, LIII¹⁾

von Heinrich Schlobach²⁾ und Wolfgang Pfeleiderer

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Konstanz

(25. VIII. 72)

Summary. UV./VIS.-, ORD.-, CD.- and fluorescence spectra of the drosopterins are discussed on the basis of the proposed structure **1**. The drosopterins show 4 pK-values in the normal pH range and are relatively basic compounds as can be seen from electrofocussing and electrophoresis

¹⁾ LII. Mitteilung: siehe [1].

²⁾ Teil der Dissertation H. Schlobach, Univ. Konstanz 1971.