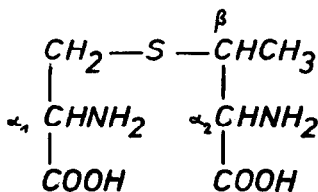


EINE SYNTHESE VON  $\beta$ -METHYLLANTHIONIN

Von H.-D. Belitz

Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule München\*

(Received 6 December 1966)



I

$\beta$ -Methylanthionin (I) kommt in bakteriellen Peptiden, z.B. Subtilin (1), Nisin (2) und auch in Hefe (3) vor. I aus Hefe und I aus Subtilin haben die gleiche Konfiguration an den beiden  $\alpha$ -C-Atomen ( $\alpha_1$ : L,  $\alpha_2$ : D), unterscheiden sich aber in der Konfiguration am  $\beta$ -C-Atom (3). Eine Zuordnung zur threo- bzw. erythro-Reihe erfolgte bisher nicht.

Nach eigenen Untersuchungen besitzt I aus Nisin ebenfalls L-Konfiguration am  $C_{\alpha_1}$  und D-Konfiguration am  $C_{\alpha_2}$ . Im Rahmen von Arbeiten über Nisin, das für die Lebensmitteltechnologie Bedeutung hat, wurde I durch Anlagerung von D,L- $\beta$ -Methylcystein (II) an Acetaminoacrylsäure (pH 7, Kochen am Rückfluß unter  $N_2$ ) und anschließende Hydrolyse der N-Acetylverbindung synthetisiert. II wurde aus Threonin erhalten (4) und hat nach Arnstein (4) threo-Konfiguration. Im Syntheseprodukt sind 4 Isomere zu erwarten, da beide  $\alpha$ -C-Atome

---

\*Die experimentellen Arbeiten wurden am Institut für Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Herrn Prof. Dr. J. Schormüller danke ich herzlich für die mir gewährte Unterstützung. Frau Anneliese Fuchs danke ich für die Durchführung der Aminosäureanalysen.

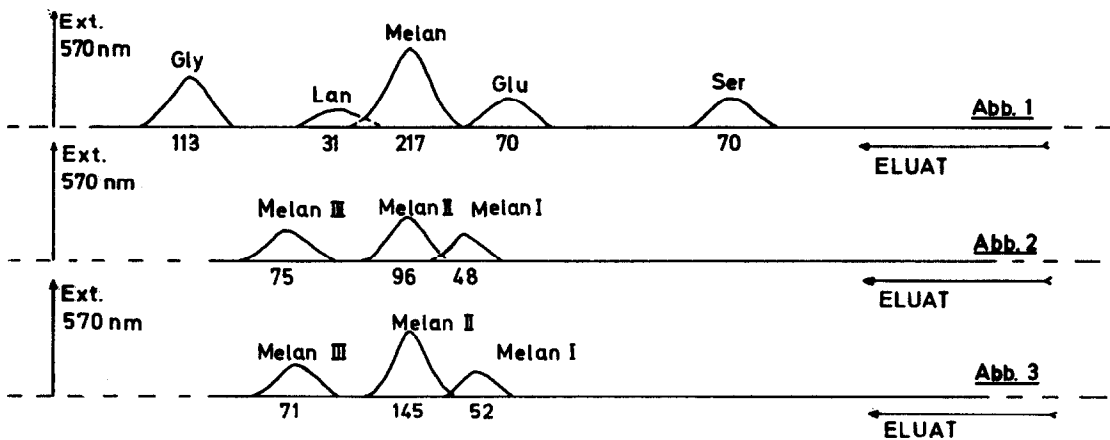


Abbildung 1:

Chromatogramm eines Nisinhydrolysates (Ausschnitt) an Amberlite IR 120 (Automatische Apparatur der Fa. Bender und Hobein, München; Verfahren nach K.Hannig, 5; Flächenwerte unter den Gipfeln in Planimetereinheiten)

Abbildung 2:

Chromatogramm von synthetischem I (Versuchsbedingungen wie bei Abb.1)

Abbildung 3:

Chromatogramm von synthetischem I unter Zusatz von I aus Nisin (Versuchsbedingungen wie bei Abb.1)

racemisiert sind. Bei der Chromatographie an Amberlite IR 120 wurden 3 Komponenten erhalten (Abb.2), deren Flächen annähernd im Verhältnis 2 : 4 : 3 stehen. Über die tatsächlichen Mengenverhältnisse ist allerdings aus den Flächenwerten keine sichere Aussage möglich, da die Isomeren möglicherweise unterschiedliche Farbausbeuten mit Ninhydrin geben. Zusatz von I, das auf chromatographischem Wege aus einem Nisinhydrolysat isoliert wurde, ergab Koinzidenz mit dem zweiten Gipfel des synthetischen I (Abb.3). Zur Orientierung über die Lage der Komponenten in einem vollständigen Aminosäurechromatogramm ist in Abb.1 das Chromatogramm eines Nisinhydrolysats ausschnittsweise wiedergegeben.

Schöberl u. Mitarbeiter synthetisierten I auf einem anderen Wege durch Anlagerung von L-Cystein an Benzaminocrotonsäure (6). An Amberlite IR 120 konnten sie ebenfalls 3 Komponenten des Isomerengemischs trennen. Auch hier verhielt sich die in der Mitte laufende Hauptkomponente chromatographisch wie I aus Subtilin (7).

#### Literatur

- (1) G.Alderton: J.Amer.Chem.Soc. 75, 2391 (1953)
- (2) G.G.F.Newton, E.P.Abraham, N.J.Berridge: Nature (Lond.) 171, 606 (1953)
- (3) P.F.Downey, S.Black: J.Biol.Chem. 228, 171 (1957)
- (4) H.R.V.Arnstein: Biochem.J. 68, 333 (1958)
- (5) K.Hannig: Clin.Chim.Acta 4, 51 (1959)
- (6) A.Schöberl, H.Gräfje: Chem.Ber. 94, 2583 (1961)
- (7) A.Schöberl, E.Gross, J.L.Morell, B.Witkop: Biochim.Biophys.Acta 121, 406 (1966)