

CIS-TRANS-ISOMERE 2-ÄTHYLIDEN-3-METHYLSUCCINIMIDE
AUS PHYCOERYTHRIN

H.-P.Köst und W.Rüdiger

Botanisches Institut der Universität München

(Received in Germany 22 July 1974; received in UK for publication 8 August 1974)

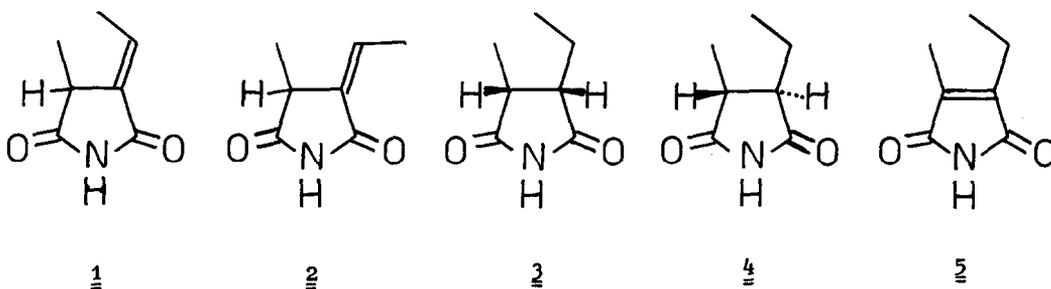
Die aus den photosynthetisch aktiven Chromoproteiden Phycocyanin und Phycoerythrin abspaltbaren Gallenfarbstoffe besitzen als strukturelle Besonderheit eine Äthylidengruppe (1). Da beim Chromsäureabbau dieser Gallenfarbstoffe bisher nur E-konfiguriertes 2-Äthyliden-3-methyl-succinimid (1) aufgefunden wurde (2,3)-Bezeichnung nach (4) -, wurde die E-Konfiguration auch für die nativen Chromophore angenommen (5). Demgegenüber konnten wir nun beim Chromsäureabbau der Chromoproteide beide cis-trans-isomere Äthyliden-methylsuccinimide, d.h. neben 1 auch das Z-konfigurierte Isomere 2 nachweisen und charakterisieren.

2 gibt sich bei der Dünnschichtchromatographie der Abbauprodukte als neuer Fleck ($R_F = 0,45$; Kieselgel GF; $CCl_4/\text{Äthylacetat}/\text{Cyclohexan} = 6 : 3 : 1$) neben 1 ($R_F = 0,34$) und anderen Imiden zu erkennen. Zur Gewinnung und Charakterisierung von 2 wurde B-Phycoerythrin (13 g, gewonnen aus der Rotalge *Porphyridium cruentum*) mit 12 g CrO_3 in 600 ml 4 n H_2SO_4 bei $20^\circ C$ oxidiert und der gewaschene Protein-Niederschlag mit 50 ml Wasser 40 Min. auf $105^\circ C$ (Ampulle, unter Stickstoff) erhitzt. Aus dem Äthylacetat-Extrakt wurde 2 (2 mg Rohprodukt) durch präparative Schicht-Chromatographie von 1 (7 mg Rohprodukt) und anderen Imiden abgetrennt. Seine Identität folgt aus dem Vergleich mit einem authentischen Präparat* und folgenden Reaktionen: Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/Aktivkohle) liefert es (wie 1) cis- und trans-Methyläthylsuccinimid (Formeln 3 und 4) im Verhältnis 1:1, während Methyläthylmaleinimid (5) bei analoger Behandlung nur 3 liefert.

* Wir danken Herrn Dr.H.Brockmann jr., Braunschweig für die Überlassung des Präparats.

Im Massenspektrum (aufgenommen mit einem Massenspektrometer JMS-D 100 der Fa. Jeol Tokio mit Direkteinlaßsystem) zeigt es dieselben Peaks wie 1: m/e 139 (M⁺) 96, 68/67, 53, 41; die bei 2 noch auftretenden Peaks m/e 124 und 110 sind bei 1 weniger ausgeprägt. Durch methanolische Salzsäure in der Hitze (105°C, Ampulle unter N₂) erhält man sowohl aus 1 als auch aus 2 ein Gleichgewichtsgemisch, welches 1 und 2 im Verhältnis ca. 3:1 enthält. Dagegen verschwindet 2 aus dem Isomeren-Gemisch langsam beim Erhitzen mit Wasser; aus B-Phycoerythrin entsteht 2 also nicht als Isomerisierungs-Artefakt.

Im Chromoprotein könnten demnach Z- und E-konfigurierte Äthyliden-Gallenfarbstoffe bereits nebeneinander vorliegen. Wahrscheinlich ist aber die Alternative, daß die Äthyliden-Doppelbindung erst bei der Abspaltung der Chromophore entsteht; bei Modellverbindungen liefert die entsprechende Eliminierungsreaktion jedenfalls 2 neben 1 (6).



W.Rüdiger dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

-
- 1) W.Rüdiger, Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe 29, (1971), 60;
dort ältere Literatur.
 - 2) W.Rüdiger und P.O'Carra, Europ.J.Biochem. 7 (1969), 509.
 - 3) H.Brockmann jr. und G.Knobloch, Chem.Ber. 106 (1973), 803.
 - 4) J.E.Blackwood, C.L.Gladys, K.L.Loening, A.E.Petrarca und J.E.Rush,
J.Amer.Chem.Soc. 90 (1968), 509.
 - 5) A.Gossauer und W.Hirsch, Liebigs Ann.Chem., im Druck.
 - 6) W.Rüdiger, G.Klein und S.Schoch, unveröffentlicht.
-