KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Über das natürliche Vorkommen von Lycopersen in *Neurospora crassa**

Wir haben 1957 den Einbau von Mevalonsäure-2-^{14}C in die Carotinoide der *Neurospora crassa* feststellen können[1]. Die gleiche Beobachtung machte auch GOODWIN (1957) bei *Phycomyces blakesleeanus*[2]. Daraus haben wir geschlossen, daß dieser Pilz als erste C_{40}-Carotinoidvorstufe Lycopersen bilden müsse[3]. Lycopersen wurde 1944 von KARRER synthetisiert[4], konnte aber bis dahin nicht in der Natur gefunden werden. Es gelang jedoch, aus Geranyl-geranyl-pyrophosphat auf enzymatischem Wege eine Verbindung zu synthetisieren, die mit Lycopersen identisch sein dürfte[5]. Diese Reaktion muß demnach wie die enzymatische Bildung von Squalen aus Farnesyl-Pyrophosphat verlaufen, der C_{30}-Vorstufe der Sterine.

Die Schwierigkeit des Lycopersen-Nachweises lag zur Hauptsache in der sauberen Trennung von Lycopersen und Squalen, da in Pilzextrakten Squalen und Lycopersen in der gleichen Fraktion auftreten und beide Substanzen mit Ausnahme des Molekulargewichtes sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Gemäß einer mündlichen Mitteilung ist es nun GOODWIN gelungen, auf chromatographischem Wege Lycopersen, Squalen und Phytoen zu trennen. Auch uns gelang eine sichere, dünnschichtchromatographische Trennung von *all-trans*-Lycopersen (von ISLER *et al.*[6] synthetisiert) und natürlichem, reinem *all-trans*-Squalen auf Silicagel G (Merck) mit Cyclohexan als Laufmittel. Zwischen den z. B. mit Phosphormolybdänsäure[7] sichtbar gemachten Substanzen besteht ein farbloser Zwischenraum von etwa 0,5 cm bei einer Laufstrecke der Lösungsmittelfront von etwa 10 cm.

Bei unseren Untersuchungen mit *N. crassa* haben wir, in der Hoffnung, Lycopersen anzureichern, die Bildung farbiger Carotinoide mit Diphenylamin (etwa $7 \cdot 10^{-5}$-m)[8] gehemmt. Die fast farblosen Pilzmyzelien extrahierten wir mit Aceton und Petroläther und chromatographierten den in trockenen Petroläther übergeführten Extrakt bei Zimmertemperatur im Dunkeln an Aluminiumoxyd (standardisiert, neutral, Merck) mit Petroläther als Elu-

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 12. Dezember 1961.

[1] E. C. GROB, *Chimia 11* (1957) 338.
[2] G. D. BRAITHWAITE und T. W. GOODWIN, *Biochem. J. 56* (1957) 31.
[3] E. C. GROB, *Ciba Foundation Symposium on Biosynthesis of Terpenes and Sterols 1959*, 267.
[4] P. KARRER und H. KRAMER, *Helv. Chim. Acta 27* (1944) 1301.
[5] E. C. GROB, K. KIRSCHNER und F. LYNEN, *Chimia 15* (1961) 308.
[6] O. ISLER *et al.*, unveröffentlicht.
[7] D. KRITCHEVSKY und M. R. KIRK, *Arch. Biochem. Biophysics 35* (1951) 346.
[8] G. TURIAN, *Physiol. Plant. 10* (1957) 667.

tionsmittel. Nach Durchlauf von etwa 75 ml (bei einer Säulenfüllung von 3 $cm^2 \times 25$ cm) fanden wir eine phytoenfreie Fraktion, die ein Substanzgemisch enthielt, das sich dünnschichtchromatographisch sauber in Einzelkomponenten trennen ließ (Phytoen folgt in einer späteren Fraktion). Die R_f-Werte der Hauptkomponenten stimmen mit denen von Lycopersen und Squalen überein. Unter unseren Bedingungen betragen sie für synthetisches Lycopersen $0{,}44 \pm 0{,}02$; für reines, natürliches Squalen $0{,}30 \pm 0{,}01$ und für die gefundene Fraktion $0{,}45 \pm 0{,}02$ und $0{,}29 \pm 0{,}02$ (je Mittelwerte aus fünf bzw. vier Chromatogrammen). Hieraus schlossen wir, daß diese Fraktion zur großen Hauptsache aus einem Gemisch von Lycopersen und Squalen besteht.

Dafür, daß die zwei Hauptkomponenten unserer Fraktion mit Lycopersen bzw. Squalen identisch sind, sprechen auch die Mischchromatogramme mit den reinen Vergleichssubstanzen sowie eine Farbreaktion mit Carr-Price-Reagens. (Durch Besprühen der Chromatogramme von Lycopersen bzw. Squalen oder gewissen anderen, auch unpolareren Extraktstoffen aus *N. crassa* mit einer 10prozentigen Lösung von käuflichem Antimontrichlorid in $CHCl_3$ und Erwärmen der Platten während kurzer Zeit im Trockenschrank auf etwa 100 °C werden die Substanzen als rote Flecken sichtbar.) Weiter wurde die isolierte Lycopersen-Fraktion in Mischung mit synthetischem Lycopersen mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert und in keinem Fall eine Auftrennung beobachtet.

Aus unseren Versuchen glauben wir schließen zu dürfen, daß Lycopersen eine in *N. crassa* natürlich vorkommende Substanz darstellt. Die Rolle des Lycopersens in der Biosynthese der Carotinoide zu ermitteln, ist das Ziel weiterer Arbeiten.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche, Basel, danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie für die freundliche Überlassung von synthetischem Lycopersen und natürlichem Squalen.

E. C. Grob und A. Boschetti
Institut für organische Chemie und
Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern