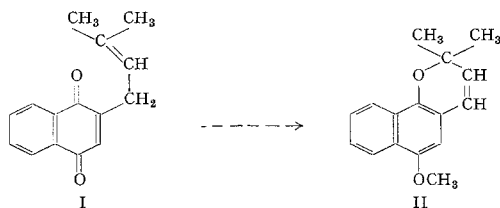


auf den Dam-Karrer-Test blau-violett²⁾. Nach der CH-Analyse (ber. $C_{15}H_{14}O_2$: C = 79,60, H = 6,23; gef. C = 79,43, H = 6,31) und UV- und IR-Spektrum sowie dem Mischschmelzpunkt stimmt die isolierte Verbindung mit authentischem Desoxylapachol überein.

Desoxylapachol war kürzlich im Kernholz von *Tectona grandis* in zehnfach geringerer Menge nachgewiesen worden^{3a)}. Das Chinon stellt hier wahrscheinlich die biogenetische Vorstufe des Tectochinons sowie des Tectols und Dehydrotectols dar. Für das in verschiedenen *Tabebuia*-Arten nachgewiesene Lapachonon (II) wurde bereits 1955 eine dem jetzt gefundenen Desoxylapachol entsprechende Verbindung als biogenetische Vorstufe postuliert⁴⁾.



Desoxylapachol wurde als starkes, dermatitisauslösendes Allergen erkannt³⁾. Die Verbindung verursacht weiterhin die natürliche Termitenresistenz der enthaltenden Hölzer^{3b)}.

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Reinbek/Bez. Hamburg (Direktor: Prof. Dr. W. SANDERMANN)

Eingegangen am 23. März 1964

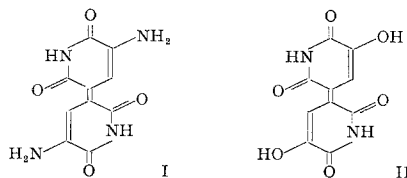
H. H. DIETRICH

¹⁾ CRAVEN, R.: J. Chem. Soc. 1931, 1605. — ²⁾ DAM, H., A. GEIGER, J. GLAVIND, P. KARRER, W. KARRER, E. ROTHSCHILD u. H. SALOMON: Helv. Chim. Acta 22, 310 (1939). — ³⁾ SANDERMANN, W., u. M. H. SIMATUPANG: a) Chem. Ber. 96, 2182 (1963); — b) Unveröff. — ⁴⁾ SANDERMANN, W., u. A. W. BARGHOORN: Holzforschung 9, 112 (1955).

Die Struktur der blauen Pigmente von *Corynebacterium insidiosum*, *Arthrobacter atrocyaneus*, *Pseudomonas indigofera* und *Arthrobacter crystallopoietes*

Das blaue Pigment von *Corynebacterium insidiosum* haben wir als Derivat des 3,3'-Diaza-diphenochinons erkannt¹⁾. Die von uns angegebene Summenformel dieses Bakterienfarbstoffs, $C_{11}H_6N_4O_5$, ist jedoch auf Grund weiterer Untersuchungen und von zwei neuen Synthesen zu ersetzen durch $C_{10}H_8N_4O_4$ ²⁾.

1. Das Säurespaltstück $C_{10}H_6N_2O_6$ (II) ließ sich durch Erhitzen mit Ammoniumacetat (30 min auf 130°) in den Farbstoff von *C. insidiosum* zurückverwandeln; dabei werden 2 OH-Gruppen durch 2 NH₂-Gruppen ersetzt. 2. Die „golden yellow needles“, die SELL und JACKSON³⁾ aus Nitrosocitrazinsäure und HNO₃ erhalten hatten, ließen sich durch Hydrierung mit Pd/BaSO₄ in Methanol in dasselbe Pigment überführen; danach stehen das dritte und vierte N-Atom des blauen Farbstoffs von *C. insidiosum* in Form von NH₂-Gruppen in 5,5'-Stellung des 3,3'-Diaza-diphenochinons-(4,4') (Formel I)**).



Von I und II lassen sich tautomere und mesomere (darunter polare) Formulierungen ableiten.

Das blaue Pigment von *Arthrobacter atrocyaneus*³⁾ und dasjenige von *Pseudomonas indigofera*⁴⁾, das unter dem Namen Indigoidin schon beschrieben war, haben wir ebenfalls über die Leukoverbindung rein erhalten und mit demjenigen von *C. insidiosum* (I), $C_{10}H_8N_4O_4$, identifiziert (IR-Spektren, Debye-Scherrer-Linien, Elektronenspektren).

Das bronzegrüne Pigment, das Kulturen von *Arthrobacter crystallopoietes* aus 2-Hydroxy-pyridin bilden und in großen Prismen extracellulär abscheiden⁵⁾, ist identisch mit dem Monokaliumsalz des 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-3,3'-diaza-diphe-

nochinons-(2,2') II, das aus II und 1 Äquiv. KOH erhalten wurde. Die Verbindung II hatten wir auch aus Indigoidin mit heißer 6 N HCl und durch zwei unabhängige Synthesen^{1,2)} erhalten. Inzwischen gelang, ausgehend von 3,3'-Bipyridyl, eine dritte Darstellung von II. Die in Kulturen von *A. crystallopoietes* abgeschiedenen Kristalle sind ein Hydrat des Monokaliumsalzes von II, das bei 150° i. Vak. in die wasserfreie Verbindung übergeht (gef. C 41,41, H 1,86, N 9,71, K 13,19%, ber. für $C_{10}H_5N_2O_6K$ C 41,65, H 1,75, N 9,72, K 13,56%). Das aus dem Kaliumsalz erhaltene freie Pigment II (gef. C 48,02, H 2,44, N 11,45%; ber. für $C_{10}H_6N_2O_6$ C 48,01, H 2,42, N 11,20%) ist auch durch seine Diacetylverbindung (goldgelbe Blättchen aus Nitrobenzol, $\lambda_{max} = 596 m\mu$, $\log \epsilon = 4,26$ in DMF) und durch die Hexaacetylleukoverbindung (Schmp. 160 bis 162°, Mischschmp. 159 bis 161°) mit synthetischem II identifiziert worden.

Farbstoffe, die zur neuen Gruppe der Diaza-diphenochinone gehören, scheinen noch von anderen Bakterien gebildet zu werden. Weitere Untersuchungen gelten auch der Biosynthese⁶⁾ dieser Pigmente.

Institut für Chemie am Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Department of Bacteriology, University of California⁷⁾, Davis, California

RICHARD KUHN, HELMUT BAUER,
HANS-JOACHIM KNACKMUSS, DAISY A. KUHN
und MORTIMER P. STARR

Eingegangen am 10. Juli 1964

^{*)} Bei der Reinigung verliert der Farbstoff leicht etwas Stickstoff, so daß früher meist etwa 20,5% N an Stelle von 22,6% N gefunden wurden. Farbstoff von *C. insidiosum*:

gef.: C 48,46, H 3,45, N 22,51%; ber. für $C_{10}H_8N_4O_4$: C 48,39, H 3,25, N 22,58%.

Diacetylverbindung: gef.: C 50,54, H 3,79, N 16,77, CH_3CO 26,49; ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_6$: C 50,60, H 3,64, N 16,86, CH_3CO 25,90%.

Das Massenspektrum der Diacetylverbindung (gef. Mol.-Gew. 332, ber. 332,3), das wir Herrn Dr. H.-Fr. GRÜTZMACHER (Chemisches Staatsinstitut, Hamburg) verdanken, bestätigt die neue Summenformel $C_{10}H_8N_4O_4$.

^{**) Vorgetragen in Lindau auf der 14. Tagung der Nobelpreisträger am 22. Juni 1964.}

¹⁾ KUHN, R., W. BLAU, H. BAUER, H. J. KNACKMUSS, D. A. KUHN, u. M. P. STARR: Naturwissenschaften 51, 194 (1964). — ²⁾ SELL, W. J., u. H. JACKSON: J. Chem. Soc. 75, 507 (1899). — ³⁾ KUHN, D. A., u. M. P. STARR: Arch. Mikrobiol. 36, 175 (1960). — ⁴⁾ ELAZARI-VOLCANI, B.: Arch. Mikrobiol. 10, 343 (1939). — ⁵⁾ ENSIGN, J. C., u. S. C. RITTENBERG: Arch. Mikrobiol. 47, 137 (1963). — ⁶⁾ STARR, M. P., u. C. A. WESTBY: Bacteriol. Proc. 1964, 17 (1964). — ⁷⁾ Diese und unsere frühere Arbeit¹⁾ wurden zum Teil von den National Institutes of Health, U.S. Public Health Service (research grant AI-01067), unterstützt.

β -Sitosterol as a Phytoestrogen

β -sitosterol is present in variable amounts in many species of plants. Working with Egyptian Glycyrrhiza glabra, β -sitosterol has been found to form one of the principles responsible for its estrogenic activity. According to the available literature, β -sitosterol is not known to possess an

Table. Uterine response to β -sitosterol (B.D.H.)

Daily dose (μ g)	Average uterine weight (mg)	Daily dose (μ g)	Average uterine weight (mg)
—	42.6 $\pm$ 2.65	10	51.1 $\pm$ 1.59
1	60.0 $\pm$ 5.99	25	56.0 $\pm$ 2.92
5	59.2 $\pm$ 4.42	50	47.2 $\pm$ 2.90

$\pm$ = Standard error.

estrogenic activity. The estrogenicity of β -sitosterol was tested in our laboratory on mice in doses ranging from 1 μ g to 50 μ g daily, using the method of EVANS et al.¹⁾. Each of the 6 groups consisted of 10 animals. A daily dose of 1 μ g was enough to produce a significant increase in the average uterine weight (41%) when compared with their corresponding controls (table).

In terms of estradiol monobenzoate, β -sitosterol was 1/400, i.e. more potent than the known phytoestrogens e.g.