

Fig. 2. Proposed structure of protocyanin

analysis combined with UV, CD and <sup>1</sup>H-NMR. In the molecule the organic components, malonylawobanin and flavocommelin are arranged by chiral self-association and copigmentation. The intermolecular hydrophobic interaction stabilizes the anthocyanin nuclei, which coordinate to Mg<sup>2+</sup> to be a self-assembled metal-complex. Blue-colour development arises from 4'-oxoquinonoidal-3'-oxy anion form (anhydrobase anion) of delphinidin caused by Mg<sup>2+</sup> chelation.

Protocyanin is a blue pigment isolated from blue petals of cornflower, *Centaurea cyanus*. Succinylcyanin (Sucy) and malonylflavone (Mafl) (Fig. 1) were elucidated to be the organic components of protocyanin by <sup>1</sup>H-NMR and FAB-MS. We could prepare pure protocyanin from the organic components with Mg<sup>2+</sup> and controlled amount of Fe<sup>3+</sup> by reconstruction. By ESI-MS the exact molecular weight was decided, thus the composition of protocyanin was established to be [Sucy<sub>6</sub>Mafl<sub>6</sub> Fe<sup>3+</sup>Mg<sup>2+</sup>] [3]. For the further structural study protocyanin-like pigment was prepared from Al<sup>3+</sup> instead of Fe<sup>3+</sup>. Various <sup>1</sup>H-NMR measurements revealed that the arrangement pattern of the components of protocyanin (Fig. 2) is much similar to

that of commelinin. MCD of protocyanin showed two peaks at 676 and 599 nm, thus the blue colour of protocyanin must be developed by LMCT interaction between anhydrobase anion of Sucy and Fe<sup>3+</sup>. The sepal colour of *Hydrangea macrophylla* occasionally changes from blue to violet or red to purple. Both red and blue sepals contained the same anthocyanin, delphinidin 3-glucoside (Dp 3-G) as pigment and the contents of Al<sup>3+</sup> differed each other; the bluer the sepals were, the more Al<sup>3+</sup> contained. Isolation of the blue pigment is difficult since it is much unstable than that of protocyanin. Reproducing study of sepals' blue colour revealed that Al<sup>3+</sup> ion and isochlorogenic acid besides the anthocyanin is essential for the blue colour development. In the pigment Al<sup>3+</sup> is existing in 1/3 equiv. of Dp 3-G [4]. CD Experiments showed that isochlorogenic acid self-assembles each other and stabilizes the colour. Therefore, the blue pigment might be a supramolecule composed from an anthocyanin, isochlorogenic acid and Al<sup>3+</sup> ion.

that of commelinin. MCD of protocyanin showed two peaks at 676 and 599 nm, thus the blue colour of protocyanin must be developed by LMCT interaction between anhydrobase anion of Sucy and Fe<sup>3+</sup>.

The sepal colour of *Hydrangea macrophylla* occasionally changes from blue to violet or red to purple. Both red and blue sepals contained the same anthocyanin, delphinidin 3-glucoside (Dp 3-G) as pigment and the contents of Al<sup>3+</sup> differed each other; the bluer the sepals were, the more Al<sup>3+</sup> contained. Isolation of the blue pigment is difficult since it is much unstable than that of protocyanin. Reproducing study of sepals' blue colour revealed that Al<sup>3+</sup> ion and isochlorogenic acid besides the anthocyanin is essential for the blue colour development. In the pigment Al<sup>3+</sup> is existing in 1/3 equiv. of Dp 3-G [4]. CD Experiments showed that isochlorogenic acid self-assembles each other and stabilizes the colour. Therefore, the blue pigment might be a supramolecule composed from an anthocyanin, isochlorogenic acid and Al<sup>3+</sup> ion.

- [1] T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 17.
- [2] T. Kondo, K. Yoshida, A. Nakagawa, T. Kawai, H. Tamura and T. Goto, *Nature (London)* **1992**, *358*, 515.
- [3] T. Kondo, M. Ueda, H. Tamura, K. Yoshida, M. Isobe and T. Goto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 978.
- [4] K. Takeda, M. Kariuda, H. Itoh, *Phytochemistry* **1985**, *24*, 2251.

Chimia 48 (1994) 488-489  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Natürliche Pteridin-Pigmente: Schmetterlings- und Augenfarbstoffe

Wolfgang Pfeleiderer\*

**Abstract.** Pteridine pigments are widely distributed in nature and are found as colouring matter especially in butterfly wings and insects. The butterfly pigments consists of relatively simple chemical structures but of unusual physical properties whereas the eye pigments from insects are composed of more complex structural arrangements. The biosynthesis of these pigments has been unravelled in detail and reveals a close structural relationship of the various types of compounds.

### 1. Einleitung

Die Entwicklung der Pteridin-Chemie geht auf *Frederick Gowland Hopkins* [1] zurück, der Ende des letzten Jahrhunderts erfolglos versuchte die gelben und farblosen Flügelpigmente aus heimischen Schmetterlingen in reiner Form zu isolieren. Dieses Unterfangen gelang dann erst in den Jahren 1925/26 *Clemens Schöpf* im Laboratorium von *Heinrich Wieland* [2] [3], wo er die Inhaltsstoffe der Schmetterlingsflügel des Kohlweisslings sowie des Zitronenfalters untersuchte.

Nach dem Vorkommen und der Farbe dieser Pigmente nannte er sie Leukopterin

\*Korrespondenz: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Pfeleiderer  
Fakultät für Chemie  
Universität Konstanz  
Postfach 5560  
D-78434 Konstanz

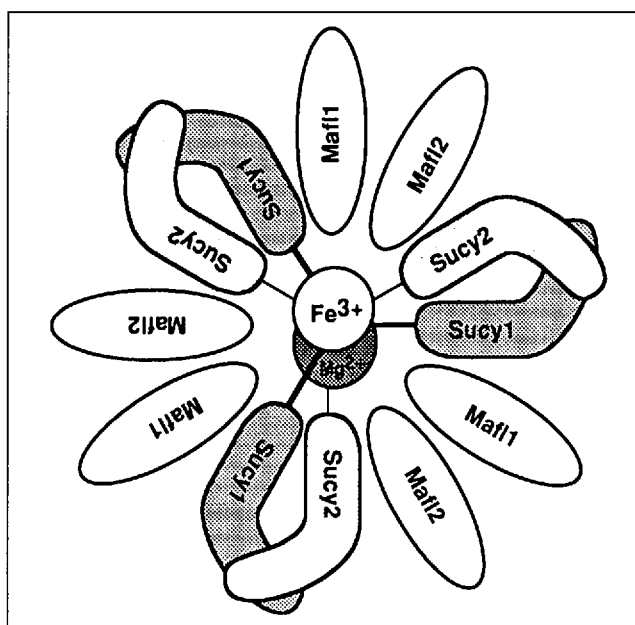


Fig. 2. Proposed structure of protocyanin

analysis combined with UV, CD and  $^1\text{H-NMR}$ . In the molecule the organic components, malonylawobanin and flavocommelin are arranged by chiral self-association and copigmentation. The intermolecular hydrophobic interaction stabilizes the anthocyanin nuclei, which coordinate to  $\text{Mg}^{2+}$  to be a self-assembled metal-complex. Blue-colour development arises from 4'-oxoquinonoidal-3'-oxy anion form (anhydrobase anion) of delphinidin caused by  $\text{Mg}^{2+}$  chelation.

Protocyanin is a blue pigment isolated from blue petals of cornflower, *Centaurea cyanus*. Succinylcyanin (Sucy) and malonylflavone (Mafl) (Fig. 1) were elucidated to be the organic components of protocyanin by  $^1\text{H-NMR}$  and FAB-MS. We could prepare pure protocyanin from the organic components with  $\text{Mg}^{2+}$  and controlled amount of  $\text{Fe}^{3+}$  by reconstruction. By ESI-MS the exact molecular weight was decided, thus the composition of protocyanin was established to be  $[\text{Sucy}_6\text{Mafl}_6\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}]$  [3]. For the further structural study protocyanin-like pigment was prepared from  $\text{Al}^{3+}$  instead of  $\text{Fe}^{3+}$ . Various  $^1\text{H-NMR}$  measurements revealed that the arrangement pattern of the components of protocyanin (Fig. 2) is much similar to

that of commelinin. MCD of protocyanin showed two peaks at 676 and 599 nm, thus the blue colour of protocyanin must be developed by LMCT interaction between anhydrobase anion of Sucy and  $\text{Fe}^{3+}$ .

The sepal colour of *Hydrangea macrophylla* occasionally changes from blue to violet or red to purple. Both red and blue sepals contained the same anthocyanin, delphinidin 3-glucoside (Dp 3-G) as pigment and the contents of  $\text{Al}^{3+}$  differed each other; the bluer the sepals were, the more  $\text{Al}^{3+}$  contained. Isolation of the blue pigment is difficult since it is much unstable than that of protocyanin. Reproducing study of sepals' blue colour revealed that  $\text{Al}^{3+}$  ion and isochlorogenic acid besides the anthocyanin is essential for the blue colour development. In the pigment  $\text{Al}^{3+}$  is existing in 1/3 equiv. of Dp 3-G [4]. CD Experiments showed that isochlorogenic acid self-assembles each other and stabilizes the colour. Therefore, the blue pigment might be a supramolecule composed from an anthocyanin, isochlorogenic acid and  $\text{Al}^{3+}$  ion.

[1] T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 17.

[2] T. Kondo, K. Yoshida, A. Nakagawa, T. Kawai, H. Tamura and T. Goto, *Nature (London)* **1992**, 358, 515.

[3] T. Kondo, M. Ueda, H. Tamura, K. Yoshida, M. Isobe and T. Goto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 978.

[4] K. Takeda, M. Kariuda, H. Itoh, *Phytochemistry* **1985**, 24, 2251.



Chimia 48 (1994) 488–489  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009–4293

## Natürliche Pteridin-Pigmente: Schmetterlings- und Augenfarbstoffe

Wolfgang Pfeleiderer\*

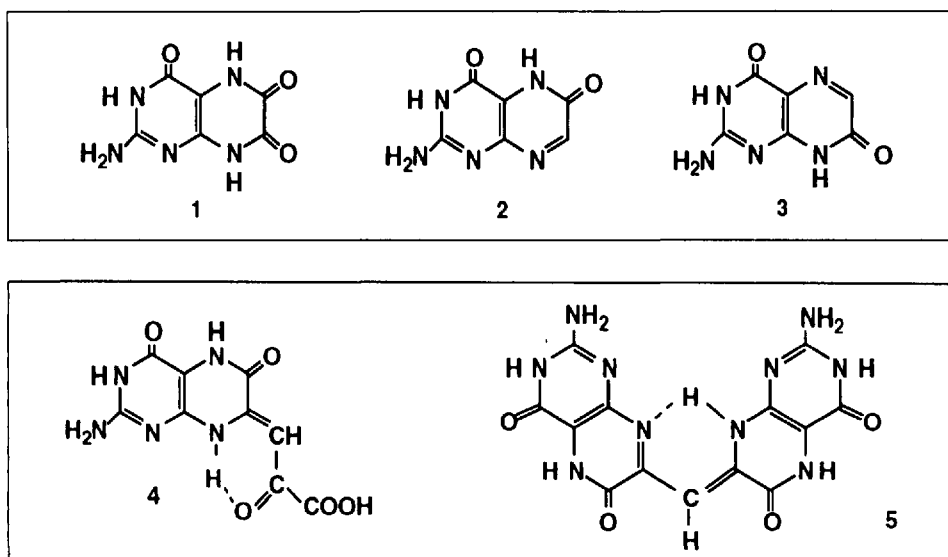
**Abstract.** Pteridine pigments are widely distributed in nature and are found as colouring matter especially in butterfly wings and insects. The butterfly pigments consists of relatively simple chemical structures but of unusual physical properties whereas the eye pigments from insects are composed of more complex structural arrangements. The biosynthesis of these pigments has been unravelled in detail and reveals a close structural relationship of the various types of compounds.

### 1. Einleitung

Die Entwicklung der Pteridin-Chemie geht auf *Frederick Gowland Hopkins* [1] zurück, der Ende des letzten Jahrhunderts erfolglos versuchte die gelben und farblosen Flügelpigmente aus heimischen Schmetterlingen in reiner Form zu isolieren. Dieses Unterfangen gelang dann erst in den Jahren 1925/26 *Clemens Schöpf* im Laboratorium von *Heinrich Wieland* [2] [3], wo er die Inhaltsstoffe der Schmetterlingsflügel des Kohlweisslings sowie des Zitronenfalters untersuchte.

Nach dem Vorkommen und der Farbe dieser Pigmente nannte er sie Leukopterin

\*Korrespondenz: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Pfeleiderer  
Fakultät für Chemie  
Universität Konstanz  
Postfach 5560  
D-78434 Konstanz



(1) und Xanthopterin (2). Einige Jahre später wurde im Isoxanthopterin (3) [4] eine weitere farblose Flügelkomponente gefunden, aber erst 1940 konnte Robert Purrmann [5–7] nach einer 15-jährigen Untersuchungsperiode das Geheimnis der chemischen Struktur der drei klassischen Schmetterlingspigmente durch Synthese klären.

Es handelt sich um Derivate des Pyrazino[2,3-*d*]pyrimidin-Systems, das von Wieland Pteridin genannt wurde [8]. Die meisten natürlichen Pteridine leiten sich vom 2-Amino-4(3*H*)-pteridinon, dem Pterin ab, das in 6- und 7-Stellung unterschiedlich substituiert sein kann. Die ungewöhnliche Schwerlöslichkeit der meisten Pterine in Wasser und organischen Solventien beruht auf einem starken Aggregationsverhalten bedingt durch intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen, die auch für die hohen Schmelzpunkte und die schlechte Verbrennbarkeit bei der Elementaranalyse verantwortlich sind.

## 2. Schmetterlingspigmente

Eingehende Untersuchungen tropischer Schmetterlinge aus der Familie der Pteriden führte zur Isolierung des orangefarbenen Erythropterins (4) [9] und des blauviolettten Pterorhodins (5) [10]. Das Ery-

thropterin lässt sich dabei in relativ grossen Mengen aus der in Südamerika heimischen *Catopsilia argante* gewinnen und besitzt die Struktur eines 7-Pyruvoylxanthopterin, dessen Seitenkette zum vinylogenen Amid tautomerisiert ist und damit auch die Rotverschiebung der Absorption auf 450 nm erklärt.

Das Pterorhodin wurde relativ spät 1963 im *Appias nero* entdeckt [10], obwohl diese Substanz schon 1895 durch Hopkins [11] als Artefakt bei der Isolierung des Xanthopterin beschrieben wurde. Seine Bildung resultiert aus einer Michael-Addition von 7-Methylxanthopterin bzw. CH-aciden Verbindungen an 2 mit nachfolgender Autoxidation, woraus Purrmann die Struktur (5) [12] vorschlug, die kürzlich als intramolekulares H-Chelat anhand einer Röntgen-Strukturanalyse einer analogen Modellschubstanz bestätigt werden konnte.

## 3. Insektenpigmente

Bei Insekten treten die Pterine hauptsächlich in den Augen auf und diesbezüglich wurde vor allem die *Drosophila melanogaster* und ihre Mutanten sehr eingehend untersucht. Man findet das Biopterin (6) als farbloses Pigment, das Sepia- (7) und Desoxysepiapterin (8) [13] als gelbe

Komponenten und die Drosopterine zeichnen sich durch eine intensive rote Farbe aus. Diese roten Augenpigmente lassen sich in drei Enantiomerenpaare – das Drosopterin, Aurodrosopterin und Neodrosopterin – chromatographisch auftrennen und nach einer 20-jährigen Untersuchungsperiode gelang es die komplexe Struktur des Droso- und Isodrosopterin (9) [17] aufzuklären. Das Aurodrosopterin wurde in jüngster Zeit [18] als Lumazinanaloges erkannt und für das Neodrosopterin, das ausserordentlich schwierig zu isolieren ist, gibt es lediglich massenspektrometrische Hinweise auf eine isomere Drosopterin-Struktur.

Die vielfältigen Strukturen werden durch die Pteridin-Biosynthese miteinander verknüpft und deuten so auf eine nahe Verwandtschaft hin.

- [1] F.G. Hopkins, *Proc. Chem. Soc.* **1889**, 5, 117.
- [2] H. Wieland, Cl. Schöpf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 2178.
- [3] Cl. Schöpf, H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2067.
- [4] H. Wieland, H. Metzger, Cl. Schöpf, M. Bülow, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 507, 261.
- [5] R. Purrmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1940**, 544, 182.
- [6] R. Purrmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1940**, 546, 98.
- [7] R. Purrmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1941**, 548, 284.
- [8] Cl. Schöpf, R. Reichert, K. Riefstahl, *Liebigs Ann. Chem.* **1941**, 548, 82.
- [9] W. Pfeleiderer, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2195.
- [10] W. Pfeleiderer, *Z. Naturforsch., B* **1963**, 14, 654.
- [11] F.G. Hopkins, *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B* **1895**, 186, 661.
- [12] R. Purrmann, M. Maas, *Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 556, 186.
- [13] I. Ziegler-Günder, E. Hadorn, *Vererbungslehre* **1958**, 89, 235.
- [14] S. Nawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 1555.
- [15] M. Viscontini, E. Möhlmann, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 836.
- [16] S. Nawa, H.S. Forrest, *Nature (London)* **1962**, 196, 169.
- [17] N. Theobald, W. Pfeleiderer, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3385.
- [18] J. Yim, S. Kim, G. Walcher, W. Pfeleiderer, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1970.

