

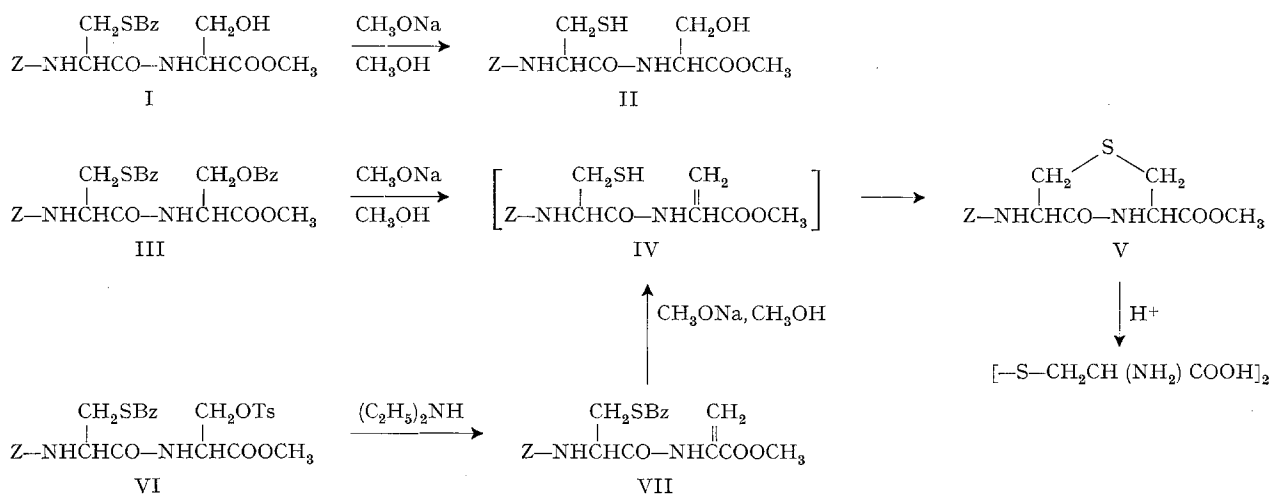
## Umwandlung von Cysteinylserin in Lanthionin

Im Verlauf unserer Arbeiten über den Schutz von Aminosäure-Seitenketten bei Peptidsynthesen sind wir folgendem Fall begegnet.

Bei der Umesterung von N-Benzoyloxycarbonyl-S-benzoyl-L-cysteinyl-L-serinmethylester (I, Smp. 174°,  $[\alpha]_D^{25} = -36.4^\circ$  in Dimethylformamid-DMF) mit methanolischer Natriummethylatlösung bildet sich erwartungsgemäss<sup>1</sup> der S-benzoyl-freie Ester II; wird dagegen der entsprechende S, O-Dibenzoyl-ester III (Smp. 147°,  $[\alpha]_D^{25} =$

Wolle<sup>3</sup> etc. und von Insulin<sup>4</sup>, sowie an die Synthese von Lanthionin durch Wechselwirkung von Cystein und Acetylaminoacrylsäure in stark alkalischer Lösung<sup>5</sup>. Schliesslich möchten wir darauf hinweisen, dass Cyclolanthionylpeptide ein integrierender Bestandteil von Naturprodukten, z. B. Nisin, bilden<sup>6</sup>.

Nachtrag bei der Korrektur: die Substanz von Smp. 284–285° hat sich inzwischen als ein dimeres von Vb mit einem 14gliedrigen Ringsystem erwiesen.



Z = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OCO; Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-; Ts = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>

–41.3° in DMF) auf dieselbe Weise behandelt, so wird der Serinanteil durch  $\beta$ -Abspaltung in Aminoacrylsäurederivat umgewandelt, während sich die gleichzeitig in Freiheit gesetzte SH-Gruppe an der entstandenen Doppelbindung addiert unter Bildung von N-Benzoyloxycarbonylderivaten des L-Cyclolanthionylmethylesters (Va, Smp. 170°,  $[\alpha]_D^{25} = +1.2^\circ$  in DMF) und des meso-Cyclolanthionylmethylesters (Vb, Smp. 284–285°,  $[\alpha]_D^{25} = -84.1^\circ$  in Dimethylsulfoxyd). Die beiden Stereoisomere Va und Vb entstehen auch, sogar in besserer Ausbeute, wenn man den aus dem S-Benzoyl-O-tosylidipeptidester VI (Smp. 120°,  $[\alpha]_D^{25} = -37.8^\circ$  in DMF) in bekannter Weise<sup>2</sup> durch  $\beta$ -Abspaltung erhältlichen N-Benzoyloxycarbonyl-S-benzoyl-L-cysteinyl-aminoacrylsäuremethylester VII mit methanolischer Natriummethylatlösung behandelt. Anscheinend ist IV als Zwischenprodukt bei der Umwandlung von III  $\rightarrow$  V zu betrachten. Entcarboboxylierung und anschliessende Hydrolyse von Va und Vb liefert L- bzw. meso-Lanthionin.

Der obige Reaktionsverlauf erinnert an die Bildung von Lanthionin bei der Hydrolyse von alkali-vorbehandelter

*Summary.* N-Benzoyloxycarbonyl-S-benzoyl-L-cysteinyl-O-benzoyl-L-serine methyl ester is transformed to N-benzoyloxycarbonyl derivatives of cyclo-L-lanthionyl methyl ester and of cyclo-meso-lanthionyl methyl ester.

L. ZERVAS und N. FERDERIGOS

Laboratorium für Organische Chemie,  
13A Navarinou Street Universität Athen,  
Athen 144 (Griechenland), 14. August 1972

<sup>1</sup> L. ZERVAS, I. PHOTAKI und N. GHELIS, J. Am. chem. Soc. 85, 1337 (1963).

<sup>2</sup> I. PHOTAKI, J. Am. chem. Soc. 85, 1123 (1963).

<sup>3</sup> M. J. HORN, D. B. JONES und S. J. RINGEL, J. biol. Chem. 138, 141 (1941).

<sup>4</sup> V. DU VIGNEAUD, G. B. BROWN und R. W. BOSNES, J. biol. Chem. 141, 707 (1941).

<sup>5</sup> A. SCHÖBERL und A. WAGNER, Z. physiol. Chem. 304, 97 (1956).

<sup>6</sup> E. GROSS und J. L. MORELL, J. Am. chem. Soc. 93, 4634 (1971).

## The Dye Sensitized Photooxygenation of Kryptopyrrole

In connection with chemical investigations into an increasingly widely applied phototherapy for neonatal jaundice<sup>1,2</sup> there has been a renewed interest in the behavior of monopyrroles during photosensitized oxygenation<sup>3</sup>. One of the most easily synthesized<sup>4</sup> and biologically important monopyrroles<sup>5</sup>, kryptopyrrole (**1**), has been periodically examined following auto-oxidation<sup>6,7</sup>, after which the principal isolated products were found to have

dimeric structures<sup>7</sup>. However, there have been no reports on the photooxygenation of **1**. Because of their possible relationship to or existence as biological metabolites and their structural novelty, we wish to report on the photo-oxidation products of **1**.

The photooxidation reaction was conducted in a water-cooled immersion apparatus containing a dilute (0.84 mmole %) methanolic solution of kryptopyrrole (**1**)