

Alkaloidbildung im Sproß erheblich steigern kann. Der stoffwechselphysiologische Unterschied zwischen Wurzel und Sproß kann durch entwicklungsphysiologische Unterschiede bedingt sein, die im Zuge der Differenzierung auftreten. Er könnte auch bedingt sein durch die Verschiedenheit der äußeren Lebensbedingungen, insbes. der Ernährung. Die Wurzel empfängt den Stickstoff unmittelbar aus dem Boden. Durch *L. Engelbrecht*, *Dr. Wolfgang* und *Reuter* ist nachgewiesen, daß im allgemeinen mit dem Empfang des Stickstoffs auch ein Vorgang der primären Assimilation verbunden ist, wobei neben Aminosäuren meist bestimmte Stickstoff-Verbindungen in besonders großer Menge auftreten. Diese können in den Wurzeln von Borraginaceen, Aceraceen in Gestalt von Allantoin bis zu 70 % des Wurzelstickstoffs ausmachen. Bei den Betulaceen treten Citrullin und Glutamin in der Hauptsache auf usw. Im Zuge solcher assimilatorischer Prozesse wird auch Alkaloid gebildet.

Es ist *G. Trefftz* gelungen, Pflanzen ohne jede Stickstoff-Zufuhr durch die Wurzel über die Blätter mit Ammoniumnitrat vollständig normal zu ernähren und zur Entwicklung zu bringen. Solche Solanaceen (Tabak, Tollkirsche) bilden praktisch ebensoviel Alkaloid wie diejenigen, die den Stickstoff über die Wurzel empfangen. Es ergab sich aber, daß diese große Alkaloidmenge bei den über das Blatt ernährten Pflanzen keineswegs im Blatt selbst gebildet worden ist, sondern sie wird auch dann noch von der Wurzel angeliefert. Denn *Reuter* fand, daß der Blutungssaft abgeschnittener Tabakpflanzen Nikotin nach oben abgibt, auch wenn die Wurzeln keinen Stickstoff von außen empfangen, und *G. Trefftz* bewies, daß die Pflanzung Tollkirsche auf Tomatenwurzel bei Ernährung über das Blatt ausgezeichnet zu wachsen vermag, aber nicht mehr als jene Spuren an Alkaloid enthält, die diese Pflanzung auch bei normaler Ernährung über die Wurzel aufweist. Die Eigentümlichkeit der Ernährung ist also nicht die Ursache der Alkaloidbildung in der Wurzel. Man ist nun dazu übergegangen, die Tätigkeit des Wurzelsystems durch verschiedene Ernährung, durch Behandlung mit Hormonen und Antihormonen zu beeinflussen, sowohl bei der intakten Pflanze als auch in steril isolierten Kulturen.

Nachdem die spezifische synthetische Tätigkeit der Wurzel in einer Reihe von Fällen beschrieben worden ist, muß diese Tätigkeit auch unter dem Gesichtspunkt der Beziehung der gebildeten Stoffe zum Leben des Sprosses geprüft werden. Die Untersuchungen mit *A. Romeike* haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Ursache der Hemmung oder Förderung von Pflanzensprossen durch die Unterlage in einzelnen Fällen entscheidend durch die chemische Tätigkeit und Fernwirkung der Wurzel bedingt ist. Einige solcher Beispiele werden experimentell analysiert, insbes. das der Pflanzung von *Atropa* auf *Nicotiana rustica*, wobei die Blätter des Reises interessante Panaschierungen unter Zerstörung schon ausgebildeter Chloroplasten erfahren.

Weiter werden Versuche mitgeteilt, die mit *A. Romeike* und mit *Schroeter* an *Nicotiana* ausgeführt werden, wobei man durch künstliche Mutationsauslösung einerseits das der Selektion zu unterwerfende Sortenmaterial für züchterische Zwecke zu erhöhen versuchte, andererseits chemisch neue Typen von Alkaloidpflanzen zu schaffen beabsichtigte, um Einblick in die genetische Abhängigkeit der Alkaloidbildung, in die biochemischen Beziehungen der einzelnen Alkaloidtypen zu erhalten. Es ist interessant, daß bei solchen Mutationen noch niemals eine alkaloidfreie Mutante aufgetreten ist. Vielleicht befinden diese sich unter den nicht entwicklungsfähigen Formen und vielleicht deutet dies darauf hin, daß die Alkaloide oder die Prozesse ihrer Bildung eine wesentliche Stellung im Leben haben. Interessant ist auch das häufige Umschlagen eines Nikotin-Typus in einen Nornikotin- und Anabasin-Typus oder das starke Auftreten von Nikotin neben den Tropan-Alkaloiden in den *Datura*-Mutanten.

Zum Schluß ging der Vortr. noch auf Untersuchungen an Mutterkorn ein, wo ebenfalls mit Mutanten gearbeitet wird. Er schilderte ausführlich die Bedeutung von Mischinfektionen, deren Schicksal durch die Wahl von markierten Partnern (alkaloidfreie Leukoformen und alkaloidhaltige Violettformen) verfolgt wurde. Die Rolle der Mischung für Alkaloidcharakter, -produktion und -ertrag wurde eingehend erörtert.

E. SCHRATZ, Münster: *Die Verteilung der Anthrachinone im Medizinalrhabarber.*

Es wurde gezeigt, daß der Anthrachinon-Gehalt von Rhizom und Wurzel sowohl in der Querrichtung als auch in der Längsrichtung gesetzmäßige Differenzen aufweist.

Es traten Schwankungen von 0,5 % (Rhizom-Gipfel) bis 3,5 % im Rhizom auf. Besonders bemerkenswert ist der hohe Anthrachinon-Gehalt der Rinde, der stets höher ist als im Gewebe des Zentralzylinders in gleicher Höhe. Die Bestimmung des DAB 5, wonach geschälte Rhabarberhizome und -wurzeln verlangt wer-

den, bedarf daher einer Revision. An Mikroschnitten wurde weiter gezeigt, daß der unterschiedliche Gehalt innerhalb der einzelnen Organe histologisch bedingt ist. Da in den Wurzeln Anthrachinone nur in den Markstrahlzellen vorkommen, bestimmt der jeweilige Anteil der Markstrahlen die Menge der vorhandenen Anthrachinone. Im Sproß finden sich die Anthrachinone hauptsächlich in dünnen Zellsträngen innerhalb der Leitbündel.

Bei den *Rhamnaceen* liegen ganz entsprechende Verhältnisse vor.

R. HEGNAUER, Leiden: *Pharmakognostische Untersuchungen im Genus Mentha.*

Über die Abstammung der verschiedenen in Kultur befindlichen *Mentha*-Arten und die biogenetischen Zusammenhänge ihrer Öle herrscht noch immer eine gewisse Unklarheit.

In chemischer Beziehung wird besonders die von *Kremers* 1922 aufgestellte Hypothese über den biogenetischen Zusammenhang einzelner ÖlkompONENTEN besprochen. Demnach soll *Mentha aquatica* vornehmlich Linalool im ätherischen Öl erzeugen und *Mentha spicata* vornehmlich Carvon. Beim Bastard der zwei Arten, *Mentha piperita*, tritt Menthol in den Vordergrund. Diese Verhältnisse erklärt *Kremers* durch Annahme eines gemeinsamen Ausgangsstoffes (Cital) für die Terpen-Familien der verschiedenen Minzarten. Es wird gezeigt, daß die Hypothese von *Kremers*, die im Prinzip wohl richtig sein dürfte, in verschiedenen Punkten der Abänderung bedarf. Echte *Mentha aquatica* erzeugt ein Öl, das nur wenig freie und veresterte Alkohole, aber auch wenig Carbonyl-Verbindungen enthält (gefunden: 4,9 % Carbonyl-Verbindungen als Menthon; 7,4 % freie Alkohole als Menthol; 10,2 % Ester als Menthylacetat). Sowohl die Angaben von *Kremers* über den Linalool-Gehalt des *Aquatica*-Öles als auch diejenigen italienischer Untersucher (*Gildemeister-Hoffmann*) über seinen Carvon-Gehalt sind deshalb mit Vorsicht aufzunehmen.

F. KORTE, Hamburg: *Über die Inhaltsstoffe der Gentianaceen.*

Durch Konstitutionsaufklärung des Gentiopikrins, des Bitterstoffes aus *Gentiana lutea*, konnte nachgewiesen werden, daß Gentiamarin und Swertiamarin mit dem Gentiopikrin³⁾ identisch sind.

Ein anderer Bitterstoff, der *Gentiana lutea*, das Gentiin, stellt ein durch Gentiopikrin verunreinigtes Gentsin (1,7-Dioxy-3-methoxyxanthon) dar. Die weiteren in Mitteleuropa vorkommenden *Gentianaceen* enthalten alle Gentiopikrin, so daß die *Gentianaceen* durch diesen Bitterstoff charakterisiert sind. Auf Grund morphologischer Gesichtspunkte ist bisher keine einheitliche Auffassung möglich gewesen. Während nämlich *Hegi* die *Menyanthoideae* als Unterfamilie der *Gentianaceae* anspricht, zählt *Wettstein* die *Menyanthaceae* als selbständige Familie. Es konnte der Nachweis geführt werden, daß die *Menyanthaceae* kein Gentiopikrin enthalten, und deren Bitterstoff durch Meliatin gegeben ist, welches gleichzeitig in den *Loganiaceae* vorkommt. Hierdurch sind die *Menyanthaceae* von den *Gentianaceae* so deutlich unterschieden, daß man der *Wettstein*-schen Auffassung den Vorzug geben muß. Solche Verbindungen, die in Beziehung zur botanischen Systematik stehen, sollen in Zukunft „charakteristische Pflanzeninhaltsstoffe“ genannt werden. Das Gentiopikrin kommt als Beispiel eines solchen charakteristischen Inhaltsstoffes in allen *Gentianaceae* vor und ist bisher in keiner anderen Pflanze gefunden worden. Durch das Studium solcher Substanzen ist es einmal möglich, die botanische Systematik von neuen Gesichtspunkten her zu betrachten, zum anderen die Seitenwege des pflanzlichen Stoffwechsels zu erkennen. Neben dem Gentiopikrin ließ sich in der frischen wie auch in der getrockneten Wurzel ein neuer Bitterstoff isolieren, der Amarogentin genannt wurde. Diese Verbindung ist verantwortlich für die unterschiedliche Bitterkeit der einzelnen Arten und findet sich besonders in den Gattungen *Swertia* und *Gentiana*. Der Bitterwert der Verbindung liegt etwa 2 Zehnerpotenzen höher als der des Gentiopikrins. —*J. E.* [VB 611]

GDCh-Ortsverband Aachen

am 22. Juli 1954

H. KELLER, Stolberg: *Die chemische Steuerung der Hirnfunktion.*

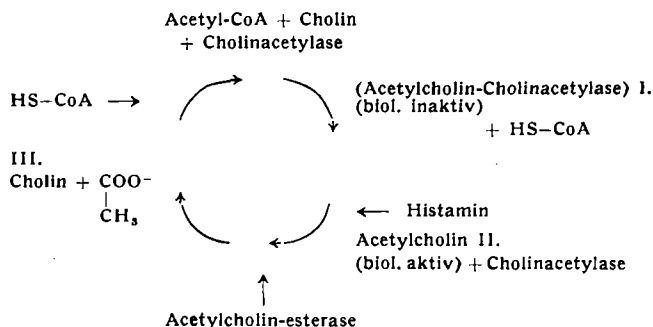
Wesentlich für die geordnete Funktion einer Gehirnzelle dürfte der ungestörte Abtransport des gebildeten CO₂ sein. Erregend wirkende Arzneimittel sind für das den CO₂-Transport katalysierende Ferment — die Carbonanhydrase — spezifische Inhibitoren. Nach einer Arbeitshypothese sollte diese Fermenthemmung Ursache von Krämpfen der willkürlichen Muskulatur sein, die bei Verabreichung größerer Mengen von Pentamethylentetrazol und wirkungsverwandten Stoffen beobachtet wird. Daß durch

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 624 [1952].

Akkumulation kohlensaurer Endprodukte schwerwiegende Veränderungen im Energiestoffwechsel resultieren, ließ sich auch in vitro zeigen: Der $Q_M^{O_2}$ von Hirnhomogenaten kann durch Vergrößerung der Bicarbonat-Ionenkonzentration im umgebenden Medium vergrößert, der ATP-Effekt bei der Glykolyse umgekehrt werden. — Andererseits kann man die Wirkung einer Pentamethylentetrazol-Vergiftung unterdrücken, wenn vorher größere Mengen Carbonanhydrase verabreicht werden. Versuche, das Wirkungsprinzip dieses Effektes näher kennenzulernen, führten zur Darstellung eines kristallinen Zink-Peptid-Komplexes mit Co-ferment-artigen Eigenschaften. Die Substanz ist ebenfalls wirksam gegen Krämpfe bei Pentamethylentetrazol-Vergiftung.

Es wurde die Funktion des Acetyl-cholin für die Erregungsleitung im Nerv besprochen und ein System beschrieben mit dem in vitro die Synthese von Acetyl-cholin aus aktivierter Essigsäure und Cholin in Gegenwart von Cholin-acetylase photometrisch verfolgt werden kann. Als Inhibitoren dieses Systems wurden einige Phenothiazin-Derivate ermittelt. Cholin-acetylase verbindet sich mit Acetyl-cholin in Gegenwart von lebendem Gewebe zu einem biologisch unwirksamen Komplex (I). — In dieser Bindung wird Acetyl-cholin durch Acetyl-cholin-esterase nicht hydrolysiert. Sehr geringe Mengen Histamin sprengen den Kom-

plex und Acetyl-cholin (II) wird in der ursprünglichen Menge wieder in die biologisch wirksame Form überführt, die durch die Acetyl-cholin-esterase zu Cholin und einem Acetyl-Rest gespalten werden kann (III). Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß es sich beim Stoffwechsel des Acetyl-cholin um folgenden Kreisprozeß handelt:



—K. [VB 606]

Rundschau

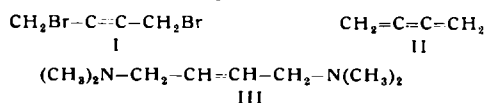
Halbwertszeiten von Uran-, Curium- und Plutonium-Isotopen. Die Halbwertszeit des Zerfalls von Uran 232, die bisher mit 30 und 70 Jahren (je nach Methode) angegeben worden ist, ist von P. A. Sellers, C. M. Stefens und M. H. Studier erneut bestimmt worden. Sie mischten etwa 100 γ ^{232}U mit 0,1 g natürlichem Uran, bestimmten die spezifische Aktivität der Mischung und analysierten mit einem Massenspektrometer das Verhältnis $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$. Aus den gefundenen Werten ergibt sich für die Halbwertszeit 73,6 Jahre. (Physic. Rev. 94, 952 [1954]). Die Halbwertszeit von Curium 242, das mit Ionenaustauschern von allen Begleitprodukten befreit worden ist, ist nach Messungen von K. M. Gloven und J. Milsted $162,46 \pm 0,27$ Tage. (Nature [London] 173, 1238 [1954]). Plutonium 239 und 240, die durch Neutronenbestrahlung von Uran in der Pile hergestellt wurden, haben nach Messungen von G. W. Farwell, J. E. Roberts und A. C. Wahl folgende Halbwertszeiten: ^{239}Pu 24400 ± 500 Jahre, ^{240}Pu 6300 ± 600 Jahre. (Physic. Rev. 94, 363 [1954]). —St. (Rd 269)

Die Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisen-Überschüssen gelingt H. Specker, M. Kuchner und H. Hartkamp durch Extraktion des Fe(III) als Rhodanid aus 3n salzsaurer Lösung mit einem Gemisch von Diäthyläther und Tetrahydrofuran (1:1), wobei Kobalt das Eisen quantitativ begleitet. Die extrahierte Lösung wird auf einen p_H von 5—6 eingestellt und das Aluminium mit CHCl_3 als 8-Oxychinolat extrahiert. Die Absorption dieses Extraktes wird bei 385—410 m μ gemessen. Bei Anwesenheit von Nickel werden zu hohe, bei Anwesenheit von Chrom zu niedrige Werte gefunden. Mn, V, Zn, Mg und Ca bis zum 10fachen des zu bestimmenden Aluminiums stören nicht. (Z. analyt. Chem. 142, 166 [1954]). —Bd. (Rd 270)

Die Bestimmung von Spuren Antimon in Böden beschreiben F. N. Ward und H. W. Lakin. Sie nehmen die mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossene Probe mit 6 m Salzsäure auf, setzen etwas Natriumsulfid zur Reduktion etwa vorhandenen Sb(IV) zu und oxydieren mit Cerisulfat zu Sb(V). Der Überschuß des Oxydationsmittels wird durch Zugabe von Hydroxylamin-hydrochlorid beseitigt. Hierdurch wird das vorhandene Eisen gleichzeitig weitgehend zu Fe(II) reduziert, das dann bei der späteren Extraktion des Sb praktisch nicht mitextrahiert wird. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Säurekonzentration der Lösung auf 1—2 m eingestellt und jetzt das Sb(V) mit Isopropyläther extrahiert. Der Extrakt wird zweimal mit wenig 1 m Salzsäure gewaschen, um mitgegangenes Fe(III) zu entfernen. Der Isopropyläther wird mit 1 m salzsaurer Rhodamin-B-Lösung geschüttelt. In der Äther-Schicht bildet sich die rote Sb-Rhodamin-B-Verbindung, während der Reagenzüberschuß in der wässrigen Phase verbleibt. Die Extinktion wird bei 545—555 m μ gemessen. Sind die gefundenen Sb-Mengen für eine direkte photometrische Messung zu groß, so kann mit Isopropyläther verdünnt und nach erneutem Durchschütteln mit Reagenzlösung gemessen werden. Es lassen sich Sb-Gehalte von 0,4—50 p.p.m. bestimmen. Elemente die die Rhodamin-B-Methode stören, kommen üblicherweise in Böden in störenden Mengen nicht vor. (Analyt. Chem. 26, 1168—1173 [1954]). —Bd. (Rd 273)

Eine verbesserte Darstellungsmethode niederer aliphatischer Amide arbeitete G. E. Philbrook aus. Säurechloride mit 3—6 Kohlenstoffatomen werden in Benzol gelöst und in heißes Benzol getropft, durch welches ein NH_3 -Strom geleitet wird. Die Ausbeuten schwanken zwischen 65 und 95 %. Die Produkte lassen sich leicht aus Benzol/Petroläther-Gemisch reinigen. (J. org. Chemistry 19, 623 [1954]). —Vi. (Rd 276)

Die Synthese des unsubstituierten Butatriens gelang W. M. Schubert, Thomas H. Liddicoat und Wayne A. Lanka. Bei der Einwirkung von Zink auf 1,4-Dibrombutin-(2) I in wässriger oder alkoholischer Lösung entstand neben Butadien eine andere flüchtige Substanz zu 10—15 %, die sich als Butatrien II erwies. Mit Diäthylenglycol-diäthyläther oder Acetonitril als Lösungsmittel konnten Ausbeuten bis zu 85 % erhalten werden. Beim Abkühlen mit CO_2 /Aceton ging es in eine Flüssigkeit über, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erstarrte.



Die Struktur der äußerst leicht polymerisierbaren Substanz, deren Eigenschaften von denen des isomeren Vinylacetylen abweichen, wurde durch Massenspektrum, UR- und UV-Spektrum erwiesen. Im offenen Reagenzglas trat schnelle Polymerisation und Oxydation unter Entzündung ein. Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff führt zu 1,2,3,4-Tetrabrom-buten-(2) und durch Hydratisierung mit 78proz. Schwefelsäure entsteht Methyl-vinylketon. Maleinsäureanhydrid, Cyclopentadien, Diazoessigester oder Phenylazid sowie Reduktion mit naszierendem Wasserstoff ergab nur Polymerisate. Letzte Reaktion zeigt, daß das Butatrien kein Zwischenprodukt bei der Bildung von Butadien-(1,3) aus 1,4-Dibrombutin-(2) und Zink ist. — Die Darstellung von II hatte schon R. Willstätter 1913 durch Hofmannschen Abbau von 1,4-Bis-dimethylamino-buten-(2) III versucht, aber das isomere Vinylacetylen erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1929 [1954]). —Bm. (Rd 245)

Die Darstellung Schwefel-haltiger Indol-Derivate beschreiben Th. Wieland, O. Weiberg, Edgar Fischer und G. Hörlein. Es interessierte besonders die Einführung des Schwefels in 2-Stellung. Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Skatol in Äther bei 0 °C entsteht in rascher Reaktion ein Gemisch des 2,2'-Disulfids mit 2,2'-Diskatylthioäther und einem 2,2'-Trisulfid. Analoge Umsetzungen mit 3-Phenylindol, Indolyl-3-essigsäure und deren N-Methyl-Verbindung ergaben ausschließlich die 2,2'-Disulfide in 62—87 % Ausbeute, wogegen Indolyl-3-carbonsäure überraschenderweise nicht reagiert. Die 2,2'-Disulfide sind gegen saure Hydrolyse ziemlich beständig, im Alkalischen werden sie rasch gespalten. Die Reduktion mit Zink in Eisessig oder Eisessig/Pyridin verläuft glatt, die entstehenden Mercaptane lassen sich entweder direkt oder über die Bleimercaptide gewinnen. Zur Darstellung der 2-S-Methylindole sind zwei Wege möglich: 1.) Umsatz des entspr. Schwermetallmercaptids mit CH_3J . 2.) Einwirkung von Methylschwefelchlorid (CH_3SCHl) in der Kälte auf Indole.