

F. MARKWARDT und K. FEMMER, Greifswald: Über die Reaktion des Hirudins mit Thrombin.

Das aus Blutegeln isolierbare blutgerinnungshemmende Peptid (Mol.-Gew. 20000) Hirudin (I) scheint mit Thrombin (II) zwischen pH 4 und 8 einen definierten (enzym-inaktiven) Komplex zu bilden ähnlich dem des Trypsins mit seinem Inhibitor. Durch pH 2 oder 12 oder Erhitzen wird I unter II-Zerstörung wieder freigesetzt.

G. ULBRECHT, Heidelberg: Über den Mechanismus der Energieübertragung von Adenosintriphosphat auf das Muskelprotein.

Durch Zusatzversuche mit ADP* und P* konnte entschieden werden, daß das kontraktile Muskelprotein mit ATP unter Protein- \sim P-Bildung (und nicht von ADP \sim Protein) reagiert.

Die chemische Kupplung geschieht im Actosin-Anteil des Actomyosins; aber nur zusammen mit dem Myosin-Anteil tritt der mechanische Effekt der Kontraktion ein. [VB 860]

Biochemie und Physiologie der Alkaloide

Unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. K. Mothes, Gatersleben, veranstaltete die Deutsche Akademie der Wissenschaften vom 8. bis 12. Oktober 1956 im Institut für Pflanzenzüchtung in Quedlinburg (Direktor: Prof. Dr. Becker) eine den Alkaloiden gewidmete Vortrags- und Diskusstagung¹⁾. Teilnehmer waren etwa 120 Wissenschaftler aus Bulgarien, China, ČSR, England, Frankreich, Holland, Jugoslawien, Österreich, Polen, Schweiz, UdSSR, Ungarn, USA, aus der Bundesrepublik und aus der DDR.

Aus den Vorträgen:

D. ACKERMAN, Würzburg: Über Protoalkaloide in Pflanze und Tier.

Die überwiegende Zahl der als Protoalkaloide (biogene Amine) bezeichneten Verbindungen ist im Tierreich anzutreffen. Sowohl in pflanzlichen als in tierischen Organismen wurden gefunden: vier von insgesamt 14 natürlich auftretenden Betainen (Glykollbetain, Stachydrin, Trigonellin, Ergothionein), Cholin und einige seiner Ester, Trimethylamin, Bufotenin sowie eine Reihe decarboxylierter Aminosäuren (Putrescin, Histamin, Agmatin, Tyramin, Tryptamin). Über die Stoffwechsel-Funktionen der meisten dieser Verbindungen ist wenig bekannt; allerdings fällt die große Zahl N-methylierter Verbindungen auf, die teils an der Methylgruppen-Übertragung beteiligt, teils als Stoffwechsel-Endprodukte aufzufassen sind. Die Säureamide Citrullin, Asparagin, Glutamin, Allantoin und Allantoinsäure dienen in höheren Pflanzen der Ammoniak-Entgiftung sowie der Speicherung und dem Transport des Stickstoffs. In gewissen Pilzen dürfte der Harnstoff (bis zu 10 % des Trockengewichtes) eine ähnliche Aufgabe erfüllen; in der Tierwelt wurde lediglich beim Haifisch eine überdurchschnittliche Harnstoff-Akkumulation (3 % im Blutplasma) beobachtet, die möglicherweise mit der Osmoregulation in Zusammenhang steht.

R. HEGNAUER, Leiden: Botanisch-systematische Betrachtungen zur Biologie der Alkaloide.

Für die sporadische Verbreitung einzelner sekundärer Pflanzenstoffe lassen sich folgende Erklärungsmöglichkeiten diskutieren:

1.) Reduktion eines ursprünglichen Merkmals in den meisten phylogenetischen Entwicklungslinien. Nur in einigen Sippen bleibt das Merkmal erhalten, in manchen anderen tritt es durch Atavismus wieder in Erscheinung.

2.) Bildung ein und derselben Verbindung als Produkt verschiedenartiger Stoffwechselprozesse in phylogenetisch nicht verwandten Sippen (Konvergenz).

3.) Nicht die Bildung, sondern die Anhäufung eines Stoffes stellt etwas Außergewöhnliches dar; Akkumulatoren für bestimmte Substanzen können unabhängig in verschiedenen Zweigen des Stammbaumes entstanden sein.

Die bisher bekannten Vorkommen des Nicotins in sehr verschiedenen Pflanzenfamilien werden im Sinne der dritten Möglichkeit gedeutet. Die Nicotin-Bildung dürfte ein in Pflanzen allgemein verbreiteter, relativ einfacher und phylogenetisch alter Stoffwechselvorgang sein (Vorkommen des Nicotins in Bärlapp- und Schachtelhalmgewächsen). — Auf Grund botanisch-systematischer Betrachtungen werden folgende Alkaloide zu einer Familie zusammengefaßt: Nicotin, Anabasin, die Lupinen-Alkaloide (Spartein, Cytisin usw.), die Alkaloide des Mauerpfeffers, des Granatapfelbaumes, des Schierlings, die Lobelia-Alkaloide, die Hygrine, die Tropinbasen, die Ekgoninbasen und die Necine. Die von R. Robinson unter alkaloid-chemischen Gesichtspunkten aufgestellte Lysin-Ornithin-Familie stimmt damit im wesentlichen überein.

W. S. SOKOLOV, Leningrad: Alkaloid-Vorkommen und Dynamik der Alkaloid-Bildung in Pflanzen.

Anbauversuche mit alkaloid-führenden Pflanzen in verschiedenen Gebieten der Sowjetunion haben bestätigt, daß die Alkaloid-Bildung von geographischen und klimatischen Faktoren beeinflußt wird. Reichliche Niederschläge und tiefe Temperaturen bedingen durchweg eine Minderung des Alkaloid-Gehaltes. Im Laufe der Vegetationsperiode nimmt die Alkaloid-Gesamtmenge bis zur Blühperiode und zum Beginn der Fruchtperiode zu, die Zusammensetzung der Alkaloid-Gemische ist während der Entwicklung der Pflanzen merklichen Schwankungen unterworfen. — In 68 Pflanzenfamilien — einem Viertel aller Familien des Englischen Pflanzensystems — wurden bisher Alkaloide gefunden. Gehalt an ätherischem Öl und Kautschuk und Bildung von Alkaloiden schließen einander in den meisten Fällen aus. Die Suche nach Alkaloid-Pflanzen, die in der UdSSR systematisch betrieben wird, hat besonders im Kaukasus und in Mittelasien Aussicht auf Erfolg.

K. MACEK, Prag: Möglichkeiten der Verwendung der Papierchromatographie in der Alkaloid-Chemie.

Für die Identifizierung von 65 der häufigeren Alkaloide wurde ein papierchromatographischer Trennungsgang ausgearbeitet. Alkaloide, die nach diesem Verfahren nicht einzuordnen sind, werden in folgender Weise untersucht: Nachweis des Alkaloid-Charakters (auch Nicht-Alkaloide können mit allgemeinen Alkaloid-Reagentien positiv reagieren), Anwendung selektiver Farbreaktionen zur Erkennung des Grundskeletts (Bromcyan-Reaktion für Pyridin-Derivate usw.), Bestimmung physikalischer Konstanten, Ermittlung funktioneller Gruppen durch spezifische Nachweisreaktionen oder auf Grund von Umsetzungen mit den Komponenten des Lösungsmittelsystems bei der chromatographischen Entwicklung. Aus Art und Zahl der funktionellen Gruppen lassen sich — unter Berücksichtigung von Korrekturen für Papier und Lösungsmittelsystem sowie einer Konstante für die Grundstruktur — R_f -Werte berechnen, wie am Beispiel der Mutterkorn-Alkaloide demonstriert wurde. Die experimentell gefundenen R_f -Werte können andererseits wertvolle Hilfsmittel für die Konstitutionsaufklärung sein, so führten im wesentlichen chromatographische Studien zu der Feststellung, daß sich die Acetoxy-Gruppen des Tetraacetyl-civins in den Positionen 4, 12, 14 und 16 befinden.

J. HACKBARTH, Scharnhorst: Alkaloidgene der Lupinen-Arten.

Die durch Selektion und Züchtung gewonnenen Süßlupinen-Stämme zeichnen sich durch Alkaloid-Gehalte zwischen 0,01 und 0,1 % gegenüber den Bitterlupinen (mit etwa 1 %) aus. Der Erbgang der Alkaloid-Armut wurde für verschiedene Lupinen-Arten studiert und in den meisten Fällen als einfach rezessiv bedingt gefunden. Für *Lupinus luteus* sind vier, für *L. angustifolius* und *L. albus* je drei Gene bekannt, die die Alkaloid-Armut steuern. Süßlupinen-Stämme können durch natürliche Einkreuzung von Bitterlupinen infolge Dominanz des hohen Alkaloid-Gehaltes in wenigen Jahren für Futterzwecke unbrauchbar werden, was auch bei Kreuzung zweier alkaloid-armer Stämme eintreten kann, deren niedriger Alkaloid-Gehalt durch verschiedene Gene bedingt wird.

H.-J. TROLL, Müncheberg: Vitalitätsverhältnisse bei alkaloid-haltigen und alkaloid-armen Lupinen sowie bei deren Bastarden.

In mehrjährigen Versuchen wurden die Erträge von alkaloid-armen und alkaloid-reichen Formen der gelben Lupine verglichen. Während im Grün-Ertrag keine wesentlichen Differenzen auftraten, waren die alkaloid-reichen Stämme im Korn-Ertrag in den meisten Fällen deutlich überlegen, was darauf zurückgeführt wird, daß die Alkaloid-Armut eine größere Empfindlichkeit gegenüber ungünstigen Umwelteinflüssen mit sich bringt. Kreuzungsversuche mit weißen Lupinen sprechen für eine wachstumsfördernde Wirkung der Alkaloide auf die Bastarde der F_1 -Generation.

¹⁾ Die Vorträge und Diskussionen erscheinen demnächst in den Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

M. WIEWIÓROWSKI und M. D. BRATEK, Posen: Die qualitative Zusammensetzung der Lupinen-Alkaloide im Lichte chromatographischer Untersuchungen.

Lupanin, Hydroxylupanin, Lupinin und Spartein lassen sich nach der Rundfiltertechnik bei Anwendung folgender Lösungsmittelsysteme trennen: a) wassergesättigtes n-Butanol (Alkaloide als Hydrochloride); b) gesättigte wäßrige Ammonsulfat-Lösung, Äthanol (25:0,3); c) n-Butanol, Salzsäure (D = 1,19), Wasser (50:7,5:13,5). Die Aufeinanderfolge der Alkaloide ändert sich in den verschiedenen Systemen. — Wegen der Empfindlichkeit der Alkaloide empfehlen sich Gefriertrocknung oder Extraktion aus frischem Material (nach Entwässerung mit Kieselgur) sowie die schnelle Aufarbeitung der Extrakte. In den untersuchten Lupinen-Arten wurden folgende Alkaloide festgestellt:

Lupinus luteus: Lupinin, Spartein, Lupanin; kein Hydroxylupanin; *Lupinus angustifolius*: Lupanin, Hydroxylupanin, ein nicht identifiziertes Alkaloid; kein Spartein; *Lupinus albus*: Lupanin, Hydroxylupanin, ein nicht identifiziertes Alkaloid, in bestimmten Entwicklungsstadien der Pflanzen auch Spartein.

M. PÖHM, Wien: Cytisin und Methyleytisin in der Goldregenzpflanze.

In den Samen des Goldregens wird das Hauptalkaloid Cytisin begleitet von N-Methyleytisin, Laburnin (1-Oxymethyl-pyrrolizidin) und einer weiteren, nicht identifizierten Base. Die übrigen Teile der Pflanze enthalten Cytisin neben geringen Mengen N-Methyleytisin, lediglich in den im Frühjahr austreibenden jungen Sprossen überwiegt das Methyleytisin. Aus dem Bast der Äste wurde außerdem ein Alkaloid gewonnen, das möglicherweise mit Anagrin identisch ist. Zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode angestellte Untersuchungen über den Alkaloid-Gehalt der Holz- und Bastteile von Wurzeln und Ästen führen zu der Annahme, daß — ohne jahreszeitliche Unterschiede — in den Phloem-Teilen der Pflanze primär Cytisin entsteht, das dann zum Teil methyliert wird.

F. GALINOVSKY, Wien: Zur Chemie und Biosynthese der Pyrrolidin-Alkaloide Hygrin und Cusckhygrin und der Granatapfelbaum-Alkaloide.

Nach Literaturangaben soll in der Rinde des Granatapfelbaumes (*Punica granatum*) neben Pseudopelletierin, Isopelletierin und Methyl-isopelletierin das Alkaloid Pelletierin vorkommen, dem die Formel eines β -(2-Piperidyl)-propionaldehyds zugeschrieben wurde. Diese Verbindung wurde nunmehr durch Reduktion von 2-Oxo-indolizin mit LiAlH_4 dargestellt; sie ist instabil und läßt sich nicht in monomerem Zustand isolieren. Das sog. „Pelletierin“ ist offenbar mit Isopelletierin identisch. Pseudopelletierin und Isopelletierin wurden als Hauptalkaloide in der Granatapfelbaumrinde gefunden.

Isopelletierin und Methyl-isopelletierin, wahrscheinlich auch Hygrin und Cusckhygrin kommen in der Natur in optisch aktiver Form vor. Bei der Isolierung erfolgt in alkalischem Milieu Racemisierung, Cusckhygrin geht in die Mesoform über. Die Racemisierung (CO-Gruppe in β -Stellung zum asymmetrischen C-Atom) verläuft über die Enolisierung des Aminoketons und die Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke zwischen O- und N-Atom, wodurch der Übergang des Protons zum Stickstoff ermöglicht wird. Der Wasserstoffbrücken-Mechanismus läuft nur ab, wenn am Stickstoff-Atom ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung steht, dagegen bleibt z. B. N-Acetyl-isopelletierin in alkalischer Lösung optisch völlig stabil. Der genannte Reaktionsmechanismus trägt zum Verständnis der unter „zellmöglichen Bedingungen“ durchgeführten Aminoketon-Synthesen aus Carbinolaminen und β -Ketosäuren bei.

P. REINOUTS VAN HAGA, Delft: Biosynthese von Alkaloiden in sterilen Wurzelkulturen von *Atropa belladonna*.

Wurzeln der Tollkirsche wurden steril in Whitescher Nährlösung kultiviert. Zusätze von Arginin oder Ornithin (jeweils 0,0002 M) zum Medium steigerten Wachstum und Gesamt-Alkaloidgehalt (von 0,5 auf 0,8–1,0 %), qualitative Veränderungen der Zusammensetzung des Alkaloidgemisches wurden bei papierchromatographischen Untersuchungen nicht beobachtet. Gaben von Prolin führten zu vermehrter Bildung von Cusckhygrin, welches auch als zuerst entstehendes Alkaloid in Keimlingen und in geringen Mengen in allen Teilen ausgewachsener *Atropa*-Pflanzen nachgewiesen wurde. Der Ornithin-Prolin-Stoffwechsel, der Vorstufen für die Biosynthese des Cusckhygrins und der Tropan-Alkaloide liefert, scheint in *Atropa belladonna* nicht wesentlich von den bei Mikroorganismen festgestellten Beziehungen abzuweichen. Dafür spricht u. a. das Vorhandensein einer Ornithin-Transaminase in Wurzelpreßsäften der Tollkirsche.

A. JINDRA, Prag: Über den Einfluß von Arginase-Aktivatoren auf die Alkaloid-Biosynthese in *Datura stramonium*.

Arginin liefert unter der Einwirkung von Arginase Ornithin und ist damit ebenfalls eine Vorstufe der Tropan-Alkaloide. Die Arginase-Tätigkeit wird durch Mn^{2+} , Co^{2+} und Fe^{2+} beeinflusst. An Stechapfel-Pflanzen (Sandkultur) wurde die Abhängigkeit des Alkaloid-Gehaltes von der Menge der mit Knopscher Nährlösung zugeführten Mn- oder Co-Ionen untersucht. Bei der gegenüber der Kontrolle fünffachen Mangan-Gabe wurde eine Steigerung des Alkaloid-Gehaltes um 91 %, bei der dreifachen Kobalt-Dosis eine solche um maximal 72 % in den oberirdischen Organen beobachtet. Höhere Mn- und Co-Konzentrationen erwiesen sich als ungünstig, Pflanzen, die ohne Mangan und Kobalt kultiviert wurden, zeigten einen deutlich geringeren Alkaloid-Gehalt. Papierchromatographisch wurde an demselben Untersuchungsmaterial eine mit der Erhöhung der Alkaloid-Konzentration einhergehende Abnahme des Gehaltes an freiem Arginin konstatiert.

G. S. ILJIN, Moskau: Die Anwendung von ^{14}C für das Studium der Biogenese der Tabak-Alkaloide.

Tabakpflanzen, zu verschiedenen Arten der Gattung *Nicotiana* gehörend, wurden in Knopscher Nährlösung mit $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ -Zusatz gehalten. Bei Keimlingen von *Nicotiana tabacum* ist die Menge des radioaktiven Nicotins bei Belichtung der Konzentration der markierten Kohlensäure proportional, bei Verdunkelung erfolgt keine Nicotin-Synthese. Intakte ausgewachsene Tabakpflanzen, wurzellose Sprosse und isolierte Blätter nehmen die markierte Kohlensäure sehr rasch aus der Lösung auf, jedoch werden radioaktives Nicotin von der Art *Nicotiana tabacum* und markiertes Nornicotin von *Nicotiana glutinosa* nur beim Vorhandensein des Wurzelsystems gebildet, während aktives Anabasin von der Art *Nicotiana glauca* auch in wurzellosen Sprossen synthetisiert wird. Diese Befunde bestätigen die früheren, im wesentlichen durch Pfropfungsexperimente gewonnenen Ergebnisse.

C. PYRIKI und RUDOLF MÜLLER, Dresden: Das Verhalten einiger Alkaloide unter dem Einfluß von Pfropfungen bei verschiedenen *Nicotiana*-Arten.

In verschiedenen Tabak-Arten und -Sorten sowie bei deren Pfropfungen wurde die Verteilung der nach starker Alkalisierung des Trockenmaterials wasserdampflichen Alkaloide Nicotin, Nornicotin und Anabasin untersucht (Identifizierung und quantitative Bestimmung der Alkaloide durch Dipikrate, Kieselwolframate und Papierchromatographie). Im allgemeinen verschiebt sich das Maximum des Alkaloid-Gehaltes bei fortschreitender Entwicklung der Pflanzen von der Wurzel in die Blätter, doch wurden auch Sorten gefunden, bei denen die Wurzel das alkaloidreichste Organ bleibt. Auffällig ist das durchgängig beobachtete Vorkommen nennenswerter Nornicotin-Mengen in Tabakwurzeln. Die Blätter mehrerer Tabak-Arten und -Sorten besitzen die Fähigkeit, aus der Wurzel zugeführtes Nicotin zu entmethylieren.

A. S. SADYKOW, Taschkent: Chemie und Biochemie der Alkaloide von *Anabasis*³⁾.

Anabasis aphylla (*Chenopodiaceae*) — unter den 32 in der UdSSR wachsenden *Anabasis*-Arten die am besten untersuchte — enthält mindestens sechs Alkaloide: neben dem Hauptalkaloid Anabasin die Chinolizin-Derivate Lupinin, Aphyllin, Aphyllidin, Oxyaphyllin und Oxyaphyllidin. Der maximale Alkaloid-Gehalt der Pflanzen schwankt zwischen 4 und 5 %, wovon 60 bis 70 % auf das Anabasin entfallen. Anabasinsulfat wird seit mehreren Jahren industriell als Insektizid gewonnen, durch Oxydation des Alkaloids in größerem Maßstabe Nicotinsäure dargestellt. Bei der pharmakologischen Prüfung erwies sich Aphyllin-chlorhydrat als Lokalanästhetikum. Für das Verständnis der Biogenese der *Anabasis*-Alkaloide ist die gegenseitige Umwandlung der Dipiperidyl- (bzw. Pyridyl-piperidyl-) und der Chinolizin-Derivate von Bedeutung; in diesem Zusammenhang wurde einerseits aus N-(β -Oxyäthyl)-anabasin in Gegenwart von P_2O_5 4,5-(α,β -Pyridylen)-norlupinan dargestellt, andererseits wurde der Abbau des Aphyllins zu α,β -Dipiperidyl untersucht.

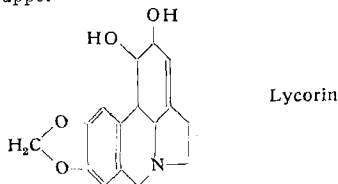
H. G. BOIT, Berlin: Alkaloide der *Amaryllidaceae*.

Aus etwa 50 eingehender untersuchten Arten der Familie der Amaryllidaceen wurden bisher mehr als 60 kristallisierte Basen isoliert und charakterisiert, von denen keine an anderer Stelle des Pflanzenreiches vorzukommen scheint. Als „Leitalkaloid“ der Amaryllidaceen ist das Lycorin anzusehen. Eine einfache Be-

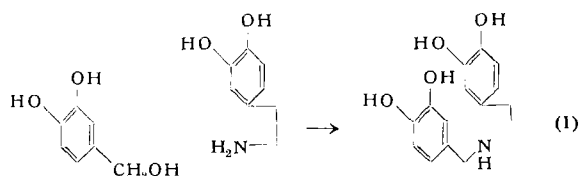
³⁾ Vgl. das soeben erschienene Buch: A. S. Sadykow: Die Chemie der Alkaloide von *Anabasis aphylla*, Taschkent, 1956, 224 S. (russ.).

ziehung zwischen dem Alkaloid-Gehalt der einzelnen Arten und ihrer botanischen Klassifizierung hat sich noch nicht feststellen lassen.

Die meisten Amaryllidaceen-Alkaloide besitzen tri- oder tetracyclische, aus 15 C-Atomen und einem N-Atom aufgebaute Grundgerüste, die auf das Phenanthridin zurückzuführen sind: die Lycorin-, Crinidin-, Lycorenin-(Homolycorin-), Tazettin- und die Galanthamin-Gruppe.



Allen Gruppen gemeinsam sind zwei durch Sauerstoff-Funktionen substituierte carbocyclische Ringe, von denen einer aromatischen, der andere hydroaromatischen Charakter trägt. Es ist vorstellbar, daß die Synthese der Alkaloide in der Pflanze von Dioxyphenyläthylamin und Dioxybenzylalkohol (oder äquivalenten Verbindungen) ausgeht (wobei gleichzeitig oder im nächsten Reaktionsschritt einer der beiden Carbocyclen den aromatischen Zustand irreversibel auflegt):



Die Alkaloide aller fünf Typen können biogenetisch vom Kondensationsprodukt (I) abgeleitet werden.

K. SCHREIBER, Mühlhausen: *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der Solanum-Alkaloide.*

Durch oxydativen Abbau verschiedener Acetyl-Derivate des 5 α -Dihydro-solasodins und des Tomatidins konnte bewiesen werden, daß die beiden Alkaloide konfigurativ in den Ringen A bis D sowie hinsichtlich der Asymmetriezentren C₁₅, C₁₇ und C₂₀ übereinstimmen, und daß sie sich durch ihre Konfiguration am C-Atom 25 unterscheiden (Solasodin und 5 α -Dihydrosolasodin = „iso“-D-Serie; Tomatidin, Demissidin und Solanidin = „normal“-L-Serie). Die Befunde bestätigen die nahe Verwandtschaft der Steroidalkaloide mit den Steroidsapogeninen; für die Biosynthese beider Naturstoffgruppen wurde ein gemeinsames Intermediärprodukt vorgeschlagen⁴⁾. Vortr. gelang es, aus Nachtschatten- und Tomaten-Arten außer den Alkaloiden auch die entspr. Sapogenine zu isolieren. — In den Blättern der Primitiv-Tomate *Lycopersicon pimpinellifolium* wurde eine neue Aminosäure entdeckt, die wahrscheinlich eine optisch aktive Form der 5-Methyl-piperidin-2-carbonsäure darstellt (Vergleich mit synthetischem Material); die Verbindung wird mit dem intermediären Stoffwechsel des Tomatidins in Zusammenhang gebracht.

H. HENECKA, Wuppertal-Elberfeld: *Synthese und Wirksamkeit homologer Morphinane.*

Nach dem Vorbild der früher beschriebenen Synthese⁵⁾ des 3-Oxy-N-methylmorphinans (aus Cyclohexenyl-äthylamin und Anisylglycidester über 1-Anisyl-10-oxy-dekahydro-isochinolin) wurden Homologe dieser Verbindung synthetisiert und ihre analgetische Wirksamkeit geprüft. Durch Kondensation von 6-Methyl-veratrylglycidester mit Cyclohexenyl-äthylamin entsteht die erwartete 10-Oxy-Vorstufe, welche beim Morphinan-Ringschluß die beiden Epimeren des 1-Methyl-3,4-dioxy-N-methylmorphinans liefert. Die geringe analgetische Wirksamkeit beider Epimeren ist wahrscheinlich auf die Methylierung der im Morphin nicht substituierten 1-Stellung zurückzuführen.

Aus methylsubstituierten Cyclohexenyl-äthylaminen wurden auf analogem Wege die 5-, 6- und 7-Methyl-Derivate des 3-Oxy-N-methylmorphinans erhalten. 3,5-Dimethyl-cyclohexenyl-äthylamin kondensiert nicht mit Anisylglycidester (sterische Hinderung durch die in o-Stellung zur Ringschlußstelle befindliche CH₃-Gruppe). Aus diesem Verhalten läßt sich die Konstitution der reagierenden, in Bezug auf die Lage der Doppelbindung isomeren

Formen der Methyl-cyclohexenyl-äthylamine und damit die Konstitution der Synthese-Endprodukte ableiten. Ein ringhomologes 3-Oxy-N-methyl-C-homomorphinan (mit siebengliedrigem Ring C) wurde ausgehend vom Suberon in entsprechender Weise dargestellt. Als analgetisch besonders wirksam erwiesen sich das D, L- und das L-3-Oxy-N,6-dimethylmorphinan sowie das 3-Oxy-N-methyl-C-homomorphinan.

T. T. CHU, Lanchow (China): *Studium der Fritillaria-Alkaloide.*

Pflanzen der Gattung *Fritillaria* (Kaiserkrone) sind in China weit verbreitet und liefern häufig gebrauchte Drogen. Alle untersuchten Arten bilden mehrere Alkaloide, deren Konstitution erst zum Teil bekannt ist. Sie enthalten durchweg 27 C-Atome und werden als modifizierte Steroidalkaloide angesehen. Folgende Bruttoformeln wurden angegeben: Peimin C₂₇H₄₅O₄N, Peiminin C₂₇H₄₃O₃N, Sipeimin C₂₇H₄₃O₃N (wahrscheinlich isomer mit Peiminin). Zinkstaub-Destillation des Peimins lieferte 2,5-Lutidin und eine neutrale Fraktion, die bei Selen-Dehydrierung zwei Kohlenwasserstoffe C₂₂H₂₀ (oder C₂₀H₁₈) und C₁₈H₁₄ ergab. Auf Grund der UV-Spektren sind beide Kohlenwasserstoffe Derivate des 1,2-Benzofluorens, C₁₈H₁₄ ist wahrscheinlich identisch mit 8-Methyl-1,2-benzofluoren. Bei der direkten Se-Dehydrierung des Sipeimins entstanden zwei basische Produkte, von denen eines hinsichtlich des UV-Spektrums, des Schmelzpunktes und der Derivate mit dem von Jacobs und Pelletier⁶⁾ aus Cevin gewonnenen Veratridin übereinstimmt. Damit ergeben sich interessante Beziehungen zwischen *Fritillaria*- und *Veratrum*-Alkaloiden.

F. ŠANTAVÝ, Olmütz: *Biologie und Chemie der Colchicum-Pflanzen.*

Das Vorkommen des Colchicins und verwandter Alkaloide wurde für verschiedene Gattungen der Liliengewächse nachgewiesen (*Colchicum*, *Gloriosa*, *Androcymbium*). Der am besten untersuchte Vertreter ist die auch in Deutschland verbreitete Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*). Alkaloid-Menge und -Zusammensetzung unterliegen in Abhängigkeit vom Entwicklungsstand der Pflanzen und von den Umweltbedingungen erheblichen Schwankungen. Samen und Knollen enthalten die höchsten Alkaloid-Konzentrationen, die Blätter sind sehr alkaloid-arm.

Aus Herbstzeitlose-Pflanzen wurden insgesamt etwa 25 Colchicin-ähnliche Substanzen isoliert (Bezeichnung zunächst mit großen Buchstaben, Konstitution nur teilweise bekannt): Alkaloide von neutralem, phenolischem, basischem und phenolisch-basischem Charakter, Alkaloid-Glykoside sowie eine Gruppe S-haltiger Verbindungen. Substanz B erwies sich als N-Formyl-desacetyl-colchicin. Die Verbindungen C und E₁ enthalten eine CH₃-Gruppe weniger als Colchicin, sie unterscheiden sich lediglich durch die Stellung der OH- und CH₃O-Gruppen am Ring A, was durch Permanganat-Abbau zu entspr. Phthalsäuren bewiesen wurde. Zur Gruppe der basischen Substanzen zählt das Demecolcin (= Colchamin), das an Stelle der N-Acetyl-Gruppe des Colchicins eine CH₃-Gruppe trägt. Demecolcin ist bei gleicher mitotischer Wirksamkeit sechsmal weniger toxisch als Colchicin und wird daher zur Therapie der myeloischen Leukämie verwandt.

W. O. JAMES und V. S. BUTT, Oxford: *Die Biogenese des Hordenins in Gerstenkeimlingen.*

Gerstensamen enthalten weder Tyramin, N-Methyl-tyramin noch Hordenin. Nach fünftägiger Keimung sind die drei Basen in den Wurzeln der Keimlinge nachweisbar, der Hordenin-Gehalt steigt bis zum 12. Tage an, und nach 16 bis 18 Tagen sind alle drei Basen verschwunden. An isolierten und in aseptischer Kultur gehaltenen Gerstenembryonen wurde nachgewiesen, daß Hordenin aus Tyramin durch schrittweise Methylierung gebildet wird. Tyramin selbst scheint aus Vorstufen von basischem oder Aminosäure-Charakter zu entstehen, die im Endosperm enthalten sind. Es sind keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, Tyrosin als Tyramin-Vorstufe anzunehmen.

Die Vorträge von W. Hecht (Fading, Steiermark), M. Hecht (Wien), J. Böswart (Prag), J. Kybal (Prag) und D. Gröger (Gatersleben) und die daran anschließenden Diskussionen behandelten das Mutterkorn-Problem, insbes. die Analytik der Mutterkorn-Alkaloide, die Isolierung und Züchtung von alkaloid-reichen oder nur ein Alkaloid enthaltenden *Claviceps*-Stämmen sowie die Gewinnung von Alkaloiden aus saprophytischer Kultur. [VB 861]

⁴⁾ R. Tschesche u. F. Korte, diese Ztschr. 64, 633 [1952].

⁵⁾ H. Henecka, Liebigs Ann. Chem. 583, 110 [1953].

⁶⁾ J. org. Chemistry 18, 765 [1953].