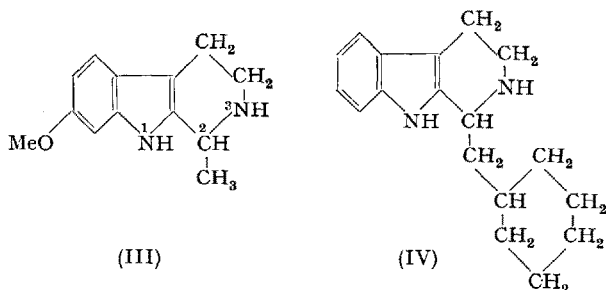


model substances. Neither aspidospermine nor deacetyl-aspidospermine shows any of the typical indole colour reactions. The results summarised in Table I show the similarity in behaviour of deacetylaspidoaspidospermine and a number of cyclic aromatic secondary amines (nos. 2–5) towards concentrated nitric acid and aqueous ferric chloride; the acetyl derivatives of all these substances give negative reactions. The four indole derivatives (nos. 6–9) differ noticeably in their behaviour.

Table II records the ultra-violet absorption maxima of the alkaloid and its hydrolysis products, together with those of a number of indole and dihydroindole derivatives. In addition to the maxima shown in the table, all the compounds showed rising absorption at $220\text{ m}\mu$, the lower limit of measurement¹.

The ultra-violet absorption spectrum of deacetyl-aspidospermine is profoundly modified by acetylation of the secondary amino-group, again indicating that this group must be attached to the chromophoric system, i. e. to the aromatic ring. A similar effect is observed in model substances containing an aromatic secondary amino group; the cases of tetrahydroharmine (III)² and the synthetic tetrahydrocarboline (IV) show, however, that acetylation of a nitrogen atom remote from the aromatic nucleus has practically no influence on the absorption. Although there is no very close correlation between the spectra of aspidospermine and its deacetyl derivative with any of the pairs of substances in Table II, the greatest resemblance is shown by 6-methoxyhexahydrocarbazole and its acetyl derivative. A study of the other isomeric methoxyhexahydrocarbazoles is being undertaken in the hope of obtaining evidence for the position of the methoxy group in aspidospermine.



In the hope of determining the position of the methoxy group in aspidospermine by a chemical method, we attempted to oxidise the alkaloid to the corresponding methoxy-N-oxalylanthranilic acid³, but no trace of such a product could be isolated. The principal product of the permanganate oxidation was an amorphous acid, possibly $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2$, which is being further investigated.

A more detailed consideration of the structure of the alkaloid must await the obtaining of further evidence by degradation. We have been fortunate in obtaining a further quantity of the material and its investigation is being pursued.

H. T. OPENSHAW and G. F. SMITH

Department of Chemistry, United College, University of St. Andrews, Scotland, August 1, 1948.

¹ Absorption spectrum measurements were carried out by Dr. A. E. GILLAM, University of Manchester, to whom we express our sincere thanks.

² Prepared from a specimen of harmine kindly supplied by the Curator of the Museum of the Pharmaceutical Society, London.

³ K. WARNAT, *Helv. chim. acta* 14, 997 (1931).

Résumé

L'aspidospermine est représentée par la formule partielle II, dans laquelle un groupement indolique est définitivement absent. D'après les résultats du titrage électrométrique effectué sur l'aspidospermine et sur la désacétylaspidospermine et en comparant leur absorption dans l'ultra-violet et leurs réactions colorimétriques avec celles de plusieurs amines secondaires aromatiques cyclisées, il ressort que des deux atomes d'azote qui font partie de l'alkaloïde, l'un est acétylé et attaché au noyau aromatique, tandis que l'autre est tertiaire et fortement basique.

Über zwei neue kristallisierte Alkaloide aus *Erythrophleum guineense* Don

Wir haben in letzter Zeit eine größere Sendung Rinde von *Erythrophleum guineense* DON aus dem Belgischen Kongo erhalten¹.

Die Droge, die wir am eingehendsten untersuchten, stammt aus der Gegend von Stanleyville und wurde im Juli 1946 geerntet.

Außer dem bereits von G. DALMA² beschriebenen kristallinen Alkaloid Cassain ($\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}$), konnten wir aus dieser Rinde zwei weitere kristallisierte tertiäre Basen isolieren. Wir geben hier die durch Analyse ermittelten Bruttoformeln sowie die Schmelzpunkte und die spez. Drehungen der Alkaloide und einiger ihrer Salze bekannt. Über die genaue Aufarbeitungsmethode werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

	Bruttoformel	Smp.	$[\alpha]_D$
Alkaloid «A»			
Base . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N}$	147–149°	–60° ^a
Chlorhydrat	amorph	—	—
Bisulfat . .	amorph	—	—
Perchlorat .	amorph	—	—
Pikrat . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$	182–185°	—
Alkaloid «B»			
Base . . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}$	84–85°	–56° ^a
Chlorhydrat	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$	212–215°	–48° ^b
Bisulfat . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	198–208°	–49,5° ^c
Perchlorat .	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HClO}_4$	189–192°	–50° ^c
Pikrat . .	amorph	—	—

a in 95proz. Alkohol b in Wasser c in 50proz. Alkohol

Beide Alkaloide enthalten je eine Methoxylgruppe. Sie weisen im UV-Absorptionsspektrum das gleiche Maximum bei $225\text{ m}\mu$ auf, wie das Cassain³, das Cassain⁴ und das Coumingin⁵.

Die Base «A» ist mit dem von uns⁶ in sehr kleinen

¹ Die Droge wurde vom Institut national pour l'étude agronomique du Congo belge (INEAC) und von der Direction générale du service de l'agriculture et de la colonisation du Congo belge großzügigerweise zur Verfügung gestellt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

² G. DALMA, *Ann. Chim. appl.* 25, 569 (1935); *Helv. chim. acta* 22, 1497 (1939).

³ L. RUZICKA und G. DALMA, *Helv. chim. acta* 22, 1516 (1939).

⁴ L. RUZICKA und G. DALMA, *Helv. chim. acta* 23, 753 (1940).

⁵ L. RUZICKA, G. DALMA und W. E. SCOTT, *Helv. chim. acta* 24, 63 (1941).

⁶ L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER und B. G. ENGEL, *Exper.* 1, 160 (1945); s. a. B. G. ENGEL, *Diss. ETH.* (Zürich 1945). Die Drehung des Alkaloids ist dort mit $-47^\circ \pm 2^\circ$ angegeben worden, ein Fehler, den wir hiermit korrigieren.

Mengen erhaltenen Nebenalkaloid aus *Erythrophleum Coumunga* BAILLON identisch und gibt bei der Mischprobe mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung.

B. G. ENGEL und R. TONDEUR

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 17. Juni 1948.

Summary

In addition to cassaine, two new alkaloids have been isolated from the bark of *Erythrophleum guineense* DON, in crystalline form. Their empirical formulæ have been established by analysis of the free bases and of some of their crystalline salts.

Über ein Chromoplastin aus reifenden Tomaten

Nach GUILLERMOND¹ entstehen die Chloroplasten durch Differenzierung von Chondriosomen, die also ein Entwicklungsstadium der Chloroplasten darstellen. In den Chloroplasten bildet sich dann das Chloroplastin² (Chloroplastensubstanz³) und dessen spezifische grüne Pigmente, Chlorophyll a und b.

Streptomycin hemmt die Chlorophyllentwicklung bei der Keimung der Samen grüner Pflanzen, z. B. von Gerste⁴. Bei der Bearbeitung der Frage, an welchem Punkt der Entwicklung dieser hemmende Einfluß des Streptomycins auf die Chlorophyllentwicklung einsetzt⁵, wurde auch die Entwicklung der Carotinoide und damit die Bildung der entsprechenden Platten berührt.

In Früchten, welche Carotinoide ausbilden, treten dieselben während der Reifung dann auf, wenn das Chlorophyll verschwindet. Setzt man die Carotinoidsynthesen mit dem Phytol des Chlorophylls in Zusammenhang, so könnte man in Betracht ziehen, daß während des Reifens der carotinoidhaltigen Früchte das Phytol zur Carotinoidbildung verbraucht wird und daß ein Chloroplast unter Ersatz des Chlorophylls durch Carotinoid in ein Chromoplastin übergeht. Wir halten eine solche Annahme aber nicht für wahrscheinlich⁶.

Zur Frage der Chromoplastinbildung liefern die folgenden Versuche, die hier wegen Platzmangels nicht näher beschrieben werden können, einen Beitrag.

Das Fruchtfleisch nicht ganz reifer Tomaten wurde unter Eiskühlung verrieben und durch ein Filtertuch gepreßt. Der so erhaltene viskose Saft wurde auf p_H 7 gebracht und dann unter Eiszusatz zentrifugiert. Es bildete sich 1. eine überstehende Flüssigkeit (Fl), 2. ein Sediment (Se I).

Die Fl ist gelblich und zeigt im Dunkelfeld viele kleine Partikeln. Durch $\frac{1}{3}$ -Sättigung von Fl mit Ammoniumsulfat entsteht ein gelatinöser Niederschlag (Nie I). Die Fällung durch Ammoniumsulfat wurde dreimal wiederholt; nach der dritten Fällung wurde der in Wasser suspendierte Nie I 4 Tage lang gegen Eiswasser dialysiert. Nach der Dialyse wurde der Nie II möglichst vollständig in Wasser suspendiert und durch Zusatz einiger Tropfen 0,01 n. Salzsäure gefällt.

Ein Teil A des Nie II wurde bei 105° und weiter mit $CaCl_2$ getrocknet. Ein abgewogener Teil, Nie IIa, wurde mit 80%igem Alkohol extrahiert und weiter mit kochendem Alkohol und mit

Äther behandelt. Im ganzen betrug der Lipoidanteil von Nie II 18,5%. Stickstoffbestimmung des lipoidfreien Rückstandes ergab $N = 6,8\%$.

Teil B des Nie IIb wurde mit Chloroform extrahiert; die orangefarbene Lösung enthielt neben kleinen Mengen Xanthophyll noch Lycopin und Carotin in angenähert gleichen Mengen¹. Durch chromatographische Messungen der Chloroform- und Acetonlösungen nach A. H. GORDON wurde diese Zusammensetzung bestätigt.

Teil C des Nie IIc wurde in schwach alkalischem Wasser möglichst fein verteilt und dann mit Chloroformoctylalkohol geschüttelt. Nach der Zentrifugierung konnten geschieden werden:

- eine pigmenthaltige Chloroformschicht,
- eine zwischen den Schichten liegende fibröse Masse,
- eine klare wäßrige Schicht.

Schicht c) wurde wie Fl behandelt. Das ganze Verfahren wurde 6mal wiederholt. In der schließlich überstehenden Lösung war die Pentosenreaktion nach BIAL sehr stark positiv. Das deutlich hervortretende Absorptionsband der Flüssigkeit lag bei 264–265 $m\mu$.

Durch Zentrifugieren von Se I erhält man 3 Schichten:

- untere Schicht, grau } erhalten Zelltrümmer,
- mittlere Schicht, weiß } Fibern usw.
- obere Schicht, rotorangelgelb, enthält prozentisch

viel Chromoplasten².

Carotinoide, in Kombination mit Proteinen (Carotinproteide; Polyenproteide), wie sie hier aus pflanzlichem Material erhalten wurden, sind bei vielen Crustaceen gefunden. Eine Farbänderung durch Abspaltung des Proteinteils ist bei den pflanzlichen Polyenproteiden nicht mit Sicherheit beobachtet worden. In Chromoproteiden vom Typus des Hummerfarbstoffes ist die Bindung zwischen Protein und Carotinoid anscheinend viel fester als in den Polyenproteiden der Früchte. Das Astacinprotein der roten Torula bleibt zu untersuchen.

Viele in unreifem Zustand grüne Früchte, welche bei der Reifung eine rote, blaue oder gelbe Farbe annehmen, enthalten in Fruchtfleisch und Schalen nur kleine Mengen von Carotinoiden. Ihre Farbe wird überwiegend durch Anthocyane bedingt, deren Bildung aus einem farblosen Vorstadium sich deutlich zeigt, wenn die Früchte in unreifem Zustand langsam getrocknet werden.

Versuch mit etiolierten Kohlblättern. Die inneren weißen Blätter eines schon grünen Kohlkopfes (*Brassica capitata*) wurden in einer mit Glasplatte bedeckten Schale auf Filterpapier, das einerseits mit Leitungswasser, andererseits mit einer M/500-Streptomycinlösung getränkt war, dem Tageslicht ausgesetzt. Nach 3 Tagen färbten sich die zu vergleichenden Blätter gleichheitlich rotviolett.

In den Wasserkontrollen entstand ganz wenig Chlorophyll. Entfernte man den Glasdeckel, so färbten sich die Blätter des Kontrollversuches im Tageslicht innerhalb 2 Tagen grün (Chlorophyll durch Extraktion spektroskopisch nachgewiesen), während die mit Streptomycin behandelten Blätter nur die rote Anthocyanfarbe zeigten.

In einem analogen Versuch waren die Blätter unbedeckt. In 4 verschiedenen Streptomycinkonzentrationen (M/70 bis M/800) bildete sich nach 3 Tagen kein Chlorophyll. In den 4 Streptomycinlösungen wie auch in der streptomycinfreien Kontrolllösung blieb die Bildung des rotvioletten Farbstoffes aus.

Einwirkung von Streptomycin auf den Pigmentwechsel bei reifenden Tomaten. Unreife grüne Tomaten wurden in Stücke verschiedener Dicke geschnitten; zehn Stücke wurden auf Filterpapier gelegt, welches mit einer Streptomycinlösung (3 mg/ml) getränkt war. Parallelversuche mit Wasser.

¹ Vgl. R. KUHN und CH. GRUNDMANN, Chem. Ber. 65, 1880 (1932). – Siehe auch N. A. MONTEVERDE und V. LUBIMENKO, Bull. Acad. Sci. Petersbourg, VI, ser. 6, 609 (1912). – A. SEYBOLD, Ber. Dtsch. bot. Ges. (1943).

² Bezüglich Chromoplastinbildung in Blättern siehe: A. FREY-WYSSLING Naturwiss. 26, 624 (1938).

¹ E. GUILLERMOND, Traité de Cytologie végétale (Paris 1933).

² A. STOLL, Atti X.º Congr. intern. di Chimica (Roma 1938) 206.

³ F. MENKE, Z. physiol. Chem. 257, 43 (1938). – E. L. SMITH, (J. Gen. Physiol. 24, 565 (1941).

⁴ H. v. EULER, Kem. Arbeten Ny följd II, 9 (Mai 1947). – M. BRACCO und H. v. EULER, ebenda 10 (Oktober 1947); 10 (November 1947); 10 (März 1948).

⁵ H. v. EULER, M. BRACCO und E. HELLER, C. R. Acad. Sci. Paris 227, 16 (1948).

⁶ Vgl. A. F. SCHIMPER, Jb. wiss. Bot. 16 (1885).