

gen chloride⁴. This was converted into 2-phenylcoumarone-3-carboxylic acid (IV, m.p. 195°; amide, m.p. 261°) by aluminium chloride in benzene. This was followed by homologation by ARNDT-EISTERT procedure to 2-phenylcoumarone-3-acetic acid (m.p. 142–143°; *p*-toluidide, m.p. 209°) which underwent cyclization in quantitative yield to 5-hydroxy- α -brazan (m.p. 204 to 205°) with phosphoric anhydride in benzene⁵. On oxidation with chromic acid in acetic acid, this α -naphthol gave a mixture of quinones from which (II, m.p. 250 to 253°) was isolated on treatment with *o*-phenylenediamine. Reduction of the hydroxy brazan with boiling hydriodic acid gave α -brazan (m.p. 102–103°) identical with an authentic specimen.

J. N. CHATTERJEA

Chemical Laboratory, Science College, Patna, India,
September 8, 1955.

Résumé

On décrit une méthode pour la synthèse des α -brazan et α -brazanquinone de KRÜBER.

⁴ W. WISLICENUS, H. EICHERT and M. MARQUARDT, Ann. Chem. 436, 88 (1924).

⁵ P. C. JOHNSON and A. ROBERTSON, J. chem. Soc. 1950, 2381.

Nucleoside Decomposition by Bacterial Cells

Partially purified nucleosidases extracted from microbial cells have been described by several investigators¹. Two modes of action have been postulated: phosphorolysis² and hydrolysis³, yielding base and ribose-1-phosphate and base and ribose respectively as the products of nucleoside decomposition.

In the present study, an attempt was made to confirm these findings with living bacteria by comparing the rates of breakdown of ribose, barium ribose-1-phosphate, barium ribose-5-phosphate, 3 ribosides and their free bases by resting cells of *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, and *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*. Ribose-5-phosphate was included because its formation from ribose-1-phosphate has been reported by ABRAMS and KLENOW⁴. The substrates were added in 0.5 micro-mole quantities and exposed to bacterial action at 37°C and pH 7 for 15 min in the presence of 2, 3, 5-triphenyl-tetrazolium chloride (TTC). The amount of TTC reduced to red formazan was used as a measure of terminal respiratory changes instead of the more commonly employed determinations of oxygen uptake or methylene blue reduction. The method has been described elsewhere⁵. The values presented in the accompanying Table are adjusted for endogenous reducing activity. The latter was not increased in the presence of the free bases tested.

Substrate	Amount of TTC reduced in γ		
	<i>E. coli</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>M. pyogenes</i> var. <i>aureus</i>
Ribose	37	21	199
Ba ribose-1-phosphate	39	31	100
Ba ribose-5-phosphate	19	19	38
Adenosine	112	235	173
Guanosine	136	155	114
Uridine	90	145	266

While differences in the rates of decomposition of nucleosides are presumably due to the specificity of the enzymes involved, the discrepancy in the rates of breakdown of ribose and its phosphoric esters, on the one hand, and ribosides, on the other, cannot be explained on this basis. It was observed with 12 more bacterial species tested. The only apparent exception was the strain of *M. pyogenes* listed. However, this organism could be shown to be a vigorous ribose fermenter but weak phosphatase producer.

ROTHSTEIN and MEIER⁶ postulated that yeast cell walls were impermeable to phosphoric esters. The uptake of such compounds by yeast was almost completely inhibited in the presence of sodium molybdate, which inactivated cell surface phosphatases. With the 3 organisms under study, no change in the amount of TTC reduced was observed when 2×10^{-4} M sodium molybdate was added to reaction mixtures of bacteria, TTC, and ribose phosphates. In view of the results reported, the sequence of events in the metabolic breakdown of nucleosides by living bacterial cells would seem to require further clarification.

P. H. KOPFER

Department of Microbiology and Public Health, The
Chicago Medical School, Chicago 12, Illinois, U.S.A.,
August 1, 1955.

Zusammenfassung

Ruhende Zellen verschiedener bakterieller Arten zersetzen Nukleoside mit viel grösserer Geschwindigkeit als Ribose und ihre phosphorischen Ester. Phosphatasen der Zelloberfläche scheinen in den untersuchten Bakterien keine Rolle im Substrattransport in die Zelle zu spielen. Die Stufen im Abbau der Nukleoside durch lebende Bakterien müssen darum noch weiter aufgeklärt werden.

⁶ A. ROTHSTEIN and R. MEIER, J. cell. comp. Physiol. 34, 97 (1949).

Über physiologische, durch einen Gehalt an verschiedenen Alkaloiden charakterisierte Rassen von *Sedum acre* L.

Aus in Kanada gesammelten blühenden Pflanzen von *Sedum acre* L., dem scharfen Mauerpfeffer, hat MARION¹ ein bei 89° schmelzendes Alkaloid der Summenformel $C_{14}H_{21}ON$ isoliert, das dem Schmelzpunkt nach offenbar identisch ist mit dem von KOLESNIKOV und SHVARTSMAN² aus der gleichen Pflanze gewonnenen *Sedamin*, für

¹ L. MARION, Canad. J. Res. [B] 23, 165 (1945); Chem. Abstr. 40, 1843 (1946).

² D. G. KOLESNIKOV and A. G. SHVARTSMAN, J. gen. Chem. (USSR) 9, 2156 (1939), zitiert nach: Chem. Abstr. 34, 4072 (1940); Chem. Zbl. 1940, I, 3113. Die dort angegebene, wegen der geraden

¹ L. M. PAEGE and F. SCHLENK, Arch. Biochem. Biophys. 40, 42 (1952). – C. E. CARTER, J. Amer. chem. Soc. 73, 1508 (1951). – J. O. LAMPEN and T. P. WANG, J. biol. Chem. 198, 385 (1952). – A. ABRAMS and H. KLENOW, Arch. Biochem. Biophys. 34, 285 (1951).

² L. M. PAEGE and F. SCHLENK, Arch. Biochem. Biophys. 40, 42 (1952).

³ C. E. CARTER, J. Amer. chem. Soc. 73, 1508 (1951). – J. O. LAMPEN and T. P. WANG, J. biol. Chem. 198, 385 (1952).

⁴ A. ABRAMS and H. KLENOW, Arch. Biochem. Biophys. 34, 285 (1951).

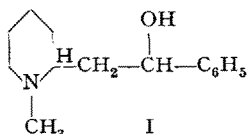
⁵ P. H. KOPFER, J. Bact. 63, 639 (1952).

das die Autoren den Schmelzpunkt $86-87^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = -56,8^\circ$ angeben. Durch Vergleich des UR.-Spektrums dieses Alkaloids mit dem eines synthetisch erhaltenen, bei 88° schmelzenden Razemats des 1-Methyl-2-(β -oxy- β -phenyl-äthyl)-piperidins (I) wurde die Konstitution des Sedamins aufgeklärt³.

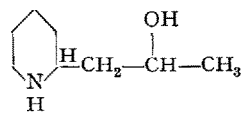
Da wir im Rahmen unserer Synthesen unter zell-möglichen Bedingungen auch das I entsprechende Keton dargestellt, zu den beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Razematen der Konstitution I reduziert, diese in die optischen Antipoden gespalten⁴ und deren absolute Konfiguration bestimmt haben⁵, interessierte uns der unmittelbare Vergleich unserer synthetischen optisch aktiven Basen mit dem Sedamin von MARION, das wir zu diesem Zweck aus im Juni/Juli bei Darmstadt gesammelten blühenden Pflanzen von *Sedum acre* zu isolieren versuchten.

Dabei erhielten wir jedoch aus der frischen blühenden Pflanze in einer Ausbeute von 0,0044%, bezogen auf das Frischgewicht (entsprechend 0,03%, bezogen auf die getrocknete Pflanze), an Stelle des erwarteten Sedamins ein neues, schön kristallisiertes, im Vakuum leicht sublimierbares, bei $83-84^\circ$ schmelzendes Alkaloid der Summenformel $C_9H_{11}ON$, das in 1,14%iger äthanolischer Lösung $[\alpha]_D^{21} = +29,3^\circ$ zeigte. Das Hydrochlorid schmolz bei 141° (Sintern ab 138° ; aus Methyläthylketon), das Pikrat bei $154-155^\circ$ (aus Wasser). Die Base ist weiter durch die quantitative Bildung eines Phenylthioharnstoffs der Summenformel $C_{16}H_{22}ON_2S$ vom Schmelzpunkt $118-119^\circ$ beim Stehenlassen mit Phenylsenföhl in Äther als sekundäres Amin charakterisiert.

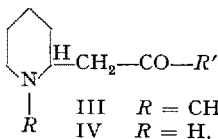
Es lag nahe, für diese Base, die durch Chromsäure in Eisessig leicht oxydiert wurde (Smp. des krist. Pikrats des optisch aktiven, noch nicht näher untersuchten Oxydationsprodukts $129-131^\circ$), die dem Sedamin analoge Konstitution II eines 2-(β -Oxy-propyl)-piperidins, das heisst eines der beiden stereoisomeren Reduktionsprodukte des Isopelletierins (IV)⁶ anzunehmen.



I



II



III $R = CH_3, R' = C_6H_5$
IV $R = H, R' = CH_3$

Von einer Verbindung II sind ebenso wie von I zwei diastereoisomere Razemate möglich, die in unserem Laboratorium beide dargestellt wurden⁷. Das eine Razemat («Razemat I») schmilzt bei $72-75^\circ$, das andere («Razemat II») bei $68-70^\circ$. Da die Spaltung dieser Razemate und ihrer N-Benzyl-Verbindungen in die optischen Antipoden noch nicht gelang, haben wir den

Vergleich des neuen Alkaloids, das wir als Sedridin bezeichnen, mit den Razematen der Formel II in der Weise durchgeführt, dass wir die UR.-Spektren in Kohlenstofftetrachlorid verglichen, die bei den Stereoisomeren charakteristische Unterschiede aufweisen. Der Vergleich ergab durch die Übereinstimmung der Kurven in allen Einzelheiten eindeutig, dass das neue Alkaloid die rechtsdrehende Form des bei $72-75^\circ$ schmelzenden «Razemats I» der Konstitution II ist.

Eine Verbindung dieser Konstitution, die in 10%iger äthanolischer Lösung $[\alpha]_D = +22,5^\circ$ zeigt, bei $84-86^\circ$ schmilzt und ein Hydrochlorid vom Schmelzpunkt $141-142^\circ$ bildet, ist von LÖFFLER und TSCHUNKE⁸ vom Conhydrin ausgehend dargestellt worden. Wir halten es für äusserst wahrscheinlich, dass diese Base mit dem Sedridin identisch ist.

Sedamin haben wir in unserem Pflanzenmaterial ebenso wenig wie Nikotin¹ aufgefunden. Die mit einer automatischen 200stufigen Apparatur zur fraktionierten Gegenstromverteilung⁹ aufgenommene Verteilungskurve der Rohbasen-Hydrochloride im System Chloroform/wässrige Natriumchloridlösung ergab nur ein starkes Maximum der neuen Base. An den Stellen, an denen die Verbindungen der Konstitution I und Nikotin hätten auftreten müssen, waren keine Maxima erkennbar.

Das Ergebnis unserer Untersuchung ist, dass in dem bei Darmstadt gesammelten *Sedum acre* das Sedamin der in Kanada gewachsenen Pflanze durch ein anderes, allerdings konstitutionell verwandtes Alkaloid ersetzt ist. *Sedum acre* bildet demnach offenbar zwei physiologische, durch ihren Gehalt an verschiedenen Alkaloiden charakterisierte Rassen. Die Vorstufen des Sedamins und des Sedridins in der Zelle dürften die Ketone der Formel III und IV (Isopelletierin) sein, Verbindungen, die durch Zusammentreffen von dem als Abbauprodukt des Lysins zellmöglichen Δ^1 -Piperidein bzw. seiner N-Methyl-Verbindung mit Benzoyl- und Azetessigsäure entstehen können in einer Reaktion, von der wir erstmalig nachgewiesen haben, dass sie unter zell-möglichen Bedingungen unter gekoppelter Decarboxylierung spontan verläuft⁸. Im Lichte dieser Theorie der Biogenese der Alkaloide I und II würde unser Befund bedeuten, dass in einer Rasse von *Sedum acre* L. Benzoylessigsäure, in einer anderen statt dessen Azetessigsäure in den Zellen offenbar im Überschuss produziert wird, in denen die Alkaloide sich bilden.

Wir danken der Research Corporation, New York, für die Förderung der vorstehenden Arbeit und Herrn Prof. von Stosch für seine Hilfe bei der Bestimmung des Pflanzenmaterials. Die vorläufige Veröffentlichung der vorstehenden Ergebnisse erfolgt, weil Herr Dr. H. C. BEYERMAN, Delft, uns freundlicherweise mitteilte, dass er in gleicher Richtung arbeitet.

C. SCHÖPF und R. UNGER

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt, den 11. Oktober 1955.

Summary

It is shown that *Sedum acre* L. collected near Darmstadt contains an alkaloid Sedridin $C_9H_{11}ON$, while in the literature a sample of the plant collected in Canada showed a content of Sedamin ($C_{14}H_{21}ON$) and Nicotine. The constitution of Sedridin has been proved and its biogenesis is discussed.

⁸ K. LÖFFLER und R. TSCHUNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 929 (1909).

⁹ F. A. v. METZSCH, Chem.-Ing. Technik **25**, 66 (1953).

Anzahl der Wasserstoffatome sicher falsche Summenformel $C_{17}H_{24}O_2N$ wird offenbar von den Autoren selbst für fraglich gehalten. Die von A. NORDAL [vgl. Chem. Zbl. **1944**, II, 224; Chem. Abstr. **44**, 3216 (1950); **45**, 2823, 5771 (1951)] als Sedin und Sedacrin bezeichneten öligen Basen dürften kaum einheitliche Verbindungen sein.

³ L. MARION, R. LAVIGNE und L. LEMAY, Canad. J. Chem. **29**, 347 (1951); Chem. Abstr. **46**, 8128 (1952).

⁴ G. DUMMER, Diss. TH Darmstadt 1954.

⁵ G. DUMMER, Diss. TH Darmstadt 1954. – W. WÜST, Diplomarbeit TH Darmstadt 1955.

⁶ Dieses wurde aus Δ^1 -Piperidein und Azetessigsäure unter zell-möglichen Bedingungen erhalten; vgl. Angew. Chem. **61**, 31 (1949).

⁷ R. WALBE, Diss. TH Darmstadt 1955.