

Riassunto

Mitocondri isolati da uova vergini e appena fecondate di *Paracentrotus lividus* sono stati trattati con soluzioni di saccarosio a concentrazioni decrescenti, a partire da 0,5 M, e con Duponol. Si è trovato che nelle soluzioni ipotoniche il rigonfiamento dei mitocondri è notevolmente maggiore per quelli preparati da uova vergini che per quelli preparati da uova fecondate. Anche al trattamento con Duponol sono più sensibili i mitocondri delle uova vergini.

Zur Biochemie des Gewächshaustabaks

Im Gewächshaus gezogene Tabakpflanzen weichen morphologisch stets vom Freilandtabak der gleichen Rasse erheblich ab. Besonders auffallend ist dies bei der Schweizer Sorte *Mont Calme brun*, deren sich entwickelnde Spitzenblätter im Freien pelzig behaart sind, während vergleichbare gleich hoch inserierte Blätter im Gewächshaus nur vereinzelte Haare tragen¹ und dadurch einen juvenilen Eindruck machen. Ferner sieht der Freilandtabak, verglichen mit Gewächshauspflanzen, stets etwas gedrungener aus, weil er grössere Blätter bildet; dadurch scheinen die Internodien relativ kürzer zu sein. Trotz optimaler Temperatur, Befeuchtung und Belüftung sowie zusätzlicher Belichtung² gelingt es nicht, diese Verschiedenheit völlig zum Verschwinden zu bringen, auch wenn der Gewächshaus- und der Freilandtabak in genau gleicher Erde stocken.

Der Unterschied bezieht sich indessen nicht nur auf die äussere Morphologie, sondern auch auf den Blattchemismus. Dies äussert sich bei der Aufarbeitung der geernteten Blätter, indem Gewächshaustabak wohl schön vergilbt, jedoch nur unvollkommen oder überhaupt nicht verbräunt, selbst wenn er von normalerweise sich stark bräunenden Rassen stammt. Hieraus folgt, dass in Gewächshausblättern entweder das bräunende Fermentsystem oder dann das zugehörige Substrat in ungenügender Menge entwickelt wird. KÜNZLI³ wies nach, dass eine mangelhafte Substratbildung vorliegt. Ähnlich wie in Freilandblättern der gelben Sorte *Mont Calme jaune*, werden Blatthomogenate bei Zusatz von Catechol braun, so dass also die notwendigen Polyphenolase vorhanden sind.

Eine nähere Charakterisierung des Verbräunungssystems ergibt, dass als Fermente eine Polyphenoloxydase vom Typus der Laccase, die also Monophenole wie das Tyrosin nicht zu oxydieren vermag⁴, und eine Peroxydase vorliegen, während als Substrate Chlorogensäure (Depsid der Kaffeesäure mit Chinasäure) und Rutin (Glukorhamnosid des Quercetins) auftreten⁵. Im Gewächshaustabak fehlt nun das Glukosid Rutin vollständig und die Chlorogensäure wird in unzureichendem Masse erzeugt. Ähnliche Feststellungen wurden gleichzeitig auch von DAWSON und WADA⁶ gemacht; ferner fanden diese Autoren, dass die papierchromatographisch erfassbare Chlorogensäuremenge bei Freilandtabak von der Tageslänge abhängt.

Dies bestätigt die Vermutung, dass die Belichtung im Gewächshaus den Minimumfaktor vorstellt, der die Substratbildung beschränkt. Weil die Steigerung der Lichtmenge (Intensität \times Belichtungsdauer) im Gewächshaus nicht viel ändert, wurde geprüft, ob vielleicht die Lichtqualität ein massgebender Faktor für die Substratbildung sei. Da die ultraviolette Strahlung im Gewächshaus durch die Verglasung wegfiltriert wird, unternahmen wir orientierende Versuche mit einer zusätzlichen UV-Bestrahlung. Zuerst erhielten die Gewächshauspflanzen dreimal täglich während 30 min eine Zusatzbelichtung mit einer Quecksilberdampflampe. In einer weiteren Versuchsserie wurde die Bestrahlungszeit auf 8 h je Tag ausgedehnt.

Es scheint also erwiesen zu sein, dass kurzwelliges Licht die Bildung dieses Depsides zu stimulieren vermag.



Abb. 1. Links mit UV bestrahlte, rechts unbestrahlte Pflanze der Sorte *Mont Calme brun*, im Gewächshaus gezogen.

Trotz dieser Massnahme blieb die Rutinbildung völlig aus. Dagegen gelang es, die Menge der Chlorogensäure erheblich zu steigern, wie folgende Analysenzahlen zeigen (je zehntes Blatt der Rasse *Mont Calme brun*).

	Freiland	Gewächshaus ohne UV	Gewächshaus mit 1 1/2 h UV/Tag	Gewächshaus mit 8 h UV/Tag
Chlorogensäure	2,72 %	0,41 %	1,72 %	2,52 %

Bei achtstündiger Belichtung mit UV trat neben diesen chemischen Veränderungen ein auffallender Unterschied des Phänotypus im Vergleich zu unbestrahlten Pflanzen auf. Die mit UV belichteten Pflanzen wuchsen schneller und bildeten viel grössere Blätter aus als die unbestrahlten Pflanzen (Abb. 1 und 2). Aber nicht nur die Grösse, sondern auch die Beschaffenheit der Blätter ist verschie-

¹ E. EICHENBERGER, Diss. ETH. Zürich 1952, S. 124.
² P. WALTZ, Diss. ETH. Zürich 1957.
³ S. KÜNZLI, Diplomarbeit ETH. Zürich 1952 (unveröffentlicht).
⁴ M. SHIROYA, T. SHIROYA und S. HATTERI, *Physiol. Plantarum* 8, 594 (1955).
⁵ S. BÄBLER, Diss. ETH. Zürich (im Druck).
⁶ R. F. DAWSON und E. WADA, *Tobacco* 144, 18 (1957).

den: Während die unbestrahlten Blätter sehr fein und durchscheinend sind, sehen die bestrahlten kräftig grün aus und sind viel dicker. Der unter Glas mit ultravio-

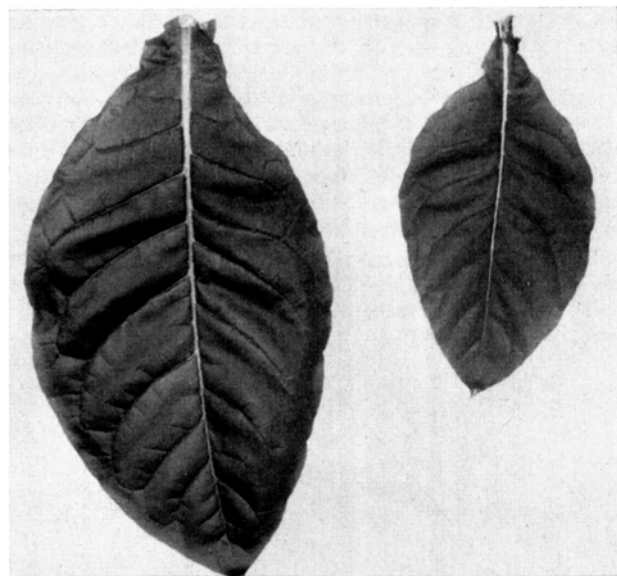


Abb. 2. Links 10. Blatt der mit UV bestrahlten, rechts 10. Blatt der unbestrahlten Pflanze.

lettem Licht bestrahlte Tabak steht somit in seiner Erscheinungsform dem Freilandtabak viel näher als den üblichen Gewächshaustabaken.

A. FREY-WYSSLING und S. BÄBLER

Institut für Allgemeine Botanik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 25. Juni 1957.

Summary

Tobacco, cultivated under glass, does not produce any rutin and only about a seventh of the normal amount of chlorogenic acid. UV-treatment increases the formation of chlorogenic acid up to the normal level, while the synthesis of rutin cannot be stimulated. In addition there is a conspicuous morphogenetic influence in the UV-treated plants.

Synthese basisch substituierter, analgetisch wirksamer Benzimidazol-Derivate¹

Im Verlaufe unserer synthetischen Arbeiten stellten wir schon vor einigen Jahren 1-(β -Diäthylamino-äthyl)-2-benzyl-benzimidazol (I) her, für das eine gewisse analgetische Wirksamkeit gefunden wurde. Bei Abwandlung und Einführung weiterer Substituenten liess sich nun überraschenderweise durch eine zusätzliche Nitrogruppe in 5-Stellung des Benzimidazolkerns eine entscheidende Verstärkung der analgetischen Aktivität erzielen. Besonders markant war dieser Effekt, wenn auch in den Benzylrest weitere Substituenten, wie Halogen-, Alkyl- oder Alkoxygruppen, eingeführt wurden, wie aus der nachstehenden Mitteilung zu entnehmen ist².

Für die Synthese solcher Benzimidazol-Derivate haben sich vor allem die beiden Wege a) und b) bewährt (s. Formeln).

o-Phenylendiamin I ($R_4 = H$) lässt sich durch Reaktion mit dem Iminoäther-hydrochlorid der Phenyllessigsäure II ($R_3 = H$) in Dioxan oder Chloroform bei Temperaturen unter 50° in sehr schonender Weise in 2-Benzyl-benzimidazol III ($R_3 = R_4 = H$) überführen³. Sofern III im Benzimidazolkern keine weiteren Substituenten mehr aufweist ($R_4 = H$), oder wenn dieser in 4,7- oder 5,6-Stellung zwei gleiche Substituenten besitzt, kann bei der Alkylierung mit Chloräthyläthylamin in Gegenwart von $NaNH_2$ nur ein Produkt der Strukturen 1-14 entstehen. Geht man dagegen von einem 2-Benzyl-benzimidazol aus, das im Benzimidazolkern nur einen zusätzlichen Substituenten aufweist, so erhält man ein Gemisch zweier Isomeren. Solche asymmetrisch substituierte Benzimidazole werden also in beiden möglichen tautomeren Formen alkyliert. So erhält man zum Beispiel aus 2-Benzyl-5(6)-nitro-benzimidazol III ($R_3 = H$, $R_4 = 5[6]-NO_2$) auf diese Weise zwei isomere, basisch alkylierte Produkte nebeneinander. Aus dem Gemisch lässt sich eine Base A mit Smp. 96–98°, $\lambda_{max} = 310 m\mu$ ($\epsilon = 12000$) und $\lambda_{max} = 240 m\mu$ ($\epsilon = 17700$) und eine Base B mit Smp. 87–89°, $\lambda_{max} = 310 m\mu$ ($\epsilon = 10200$) und $\lambda_{max} = 242 m\mu$ ($\epsilon = 28000$) isolieren.

Andererseits kann durch Umsetzung von 2,4-Dinitrochlor-benzol mit β -Diäthylamino-äthylamin zu N-(β -Diäthylamino-äthyl)-2,4-dinitroanilin, partielle Reduktion mit Ammoniumsulfid zu IV ($R_1 = C_2H_5$, $R_4 = NO_2$)⁴ und Kondensation mit V ($R_2 = R_3 = H$) auf eindeutige Weise 1-(β -Diäthylamino-äthyl)-2-benzyl-5-nitro-

¹ Auszugsweise vorgetragen am XVI. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie vom 18. bis 24. Juli 1957 in Paris.

² F. GROSS und H. TURRIAN, Exper. 13, 101 (1957).

³ Vgl. F. E. KING und R. M. ACHESON, J. chem. Soc. 1949, 1396.

⁴ H. HIPPECHEN, Ber. chem. Ges. 80, 263 (1947).

