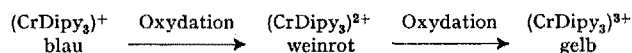


Zum Nachweis des unter Lichteinwirkung entstehenden $(\text{CrDipy}_3)^+$ wurden Proben dieser Substanz mit hochverdünnter Jodlösung sorgfältig unter Luftabschluss oxidiert, wobei die blaue Farbe des $(\text{CrDipy}_3)^+$ in die weinrote Farbe des $(\text{CrDipy}_3)^{2+}$ und mit einem weiteren Äquivalent in die gelbe Farbe des $(\text{CrDipy}_3)^{3+}$ überging:



Wir werden später an anderer Stelle genauere Einzelheiten berichten⁴.

Summary. The effect of light and dark upon comproportionation and disproportionation respectively of chromium tris-bipyridine complexes is described.

U. P. GEIGER und E. CLASS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, 20. Juli 1961.

Herrn Prof. Dr. H. ERLENMEYER danken wir für seine Unterstützung und seine wertvollen Anregungen.

Structure of Morellin

Revision of the molecular formula^{1,2} to $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_7$, favours modification of the structures suggested earlier³ for morellin to (I) (Figure) in light of further experimental data.

Acid and alkali catalyzed (1% $\text{EtOH-H}_2\text{SO}_4$ at 25° , boiling 95% acetic acid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, or 0.02 N EtOH-NaOH) conversion of morellin (I) to isomorellin $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_7$ (II) (red copper complex⁴ $(\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_7)_2\text{Cu}$, m.p. 224° ; negative Gibb's test⁵, cf. ²) occurs with initial addition of the elements of water to an isopropylidene residue to form moreollin^{6,7} $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_8$ (III) isomerizing to isomorellin $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_8$ (IV) followed by their elimination which results in a new disposition of double bonds. Acetylation (boiling $\text{Ac}_2\text{O-C}_5\text{H}_5\text{N}$) of (I) to (IV) produces the same morellin diacetate $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_9$ (V). The isomeric change of morellin monomethyl ether $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_7$ (VI)³ (positive ammonium phosphomolybdic acid and Dimroth tests, negative ferric reaction) to isomorellin methyl ether (VII)³ is apparently similar, although the intermediate methyl ethers of (III)

and (IV) have not been isolated. The lactone ring in (I) opens in contact with 2 N ethanolic NaOH for 18 h, and, with addition of another molecule of water, forms in a yield of 85% an *amorphous acid* $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_9$ (VIII) m.p. $135\text{--}138^\circ$ (*methyl O-methylether* $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_9$ (IX) m.p. $90\text{--}92^\circ$) closely resembling α - and β -guttiferic acids⁷.

Stepwise hydrogenation of (I) with Adam's catalyst leads to *dihydro-I* (X) m.p. $153\text{--}154^\circ$, *tetrahydro-I* (XI)

¹ S. C. L. VERMA, Ph. D. Thesis, University of Bombay (Sept. 1954).

² N. V. BRINGI, K. H. SHAW, and K. VENKATARAMAN, J. sci. industr. Res. 14 [B], 135 (1955).

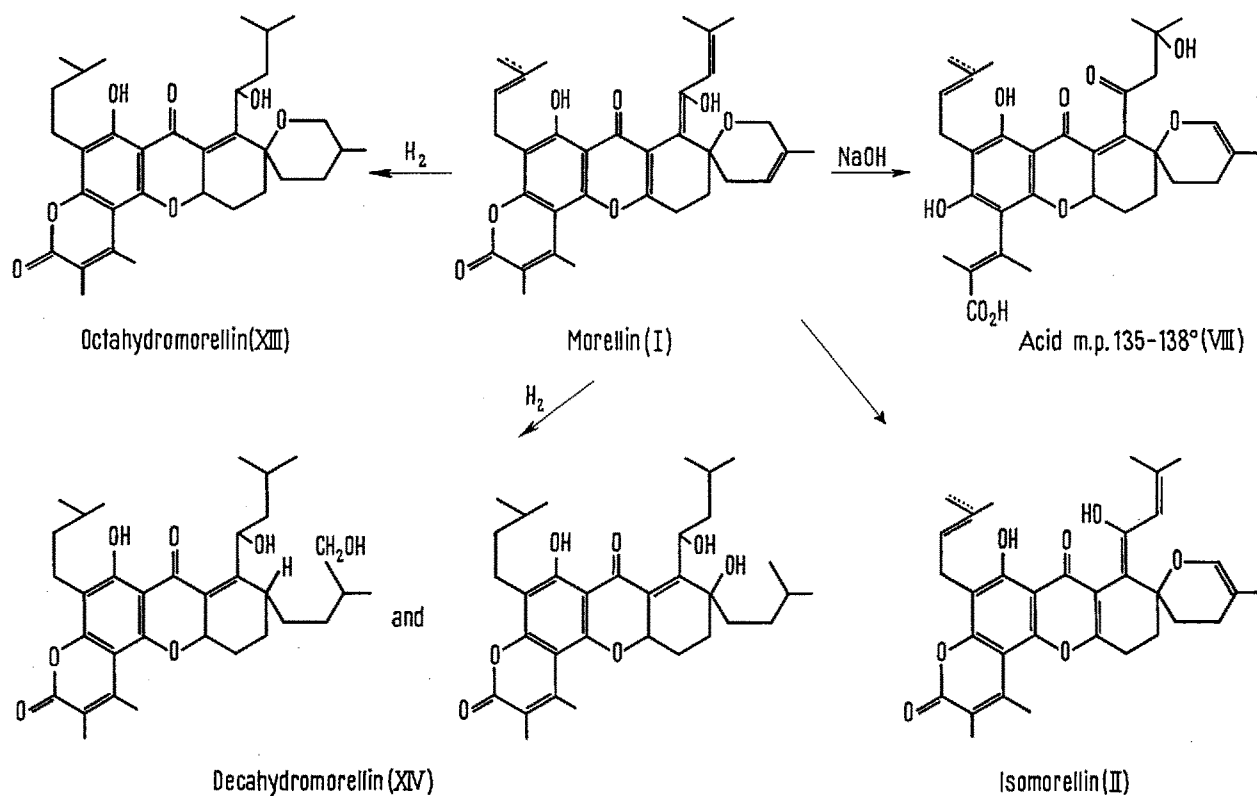
³ P. L. NARASIMHA RAO, D. V. KRISHNA MURTHY, and S. C. L. VERMA, Naturwiss. 41, 66 (1954).

⁴ D. V. KRISHNA MURTHY, Report to the Government of India (July 1956).

⁵ F. E. KING, J. J. KING, and L. C. MANNING, J. chem. Soc. 1957, 563.

⁶ D. V. KRISHNA MURTHY and P. L. NARASIMHA RAO, J. sci. industr. Res. 12 [B], 565 (1953).

⁷ K. V. NAGESWARA RAO and P. L. NARASIMHA RAO, Exper., 17, 213, (1961).



m.p. 162–163°, *hexahydro-I* (XII) m.p. 158–159°, and *octahydromorellin* (XIII) m.p. 151–152°. Uptake of hydrogen by (I) in glacial acetic acid above 4M is slow and indefinite but an amorphous *decahydromorellin* (XIV) could be recovered from the reaction product. A stable crystalline *decahydromorellin* (XV) m.p. 125–126° (cf. m.p. 110–111° given by BRINGI et al.²) different from (XIV) results by drastic reduction with Raney nickel in ethanol according to the method of MOZINGO et al.⁸. Treatment of (XIV) with nickel under similar conditions gives a *dodecahydromorellin* $C_{33}H_{48}O_7$ (XVI) m.p. 107°. Reduction of the *bromocompound* $C_{33}H_{45}O_6Br$ (XVII) m.p. 125–130° (decomposed) resulting from interaction of (XV) and PBr_3 yields a *deoxydecahydromorellin* $C_{33}H_{46}O_6$ (XVIII) m.p. 141–142° different from the *deoxy compound* $C_{32-33}H_{44-46}O_6$ (XIX) m.p. 174° formed on treatment of (I), (II), (XIII) or (XIV) with Raney nickel in boiling phenol or cyclohexanol. While (XIV), on alkaline permanganate oxidation, yields acetic (0.33 to 0.4M), *isovaleric* (0.42M) and *isocaproic* (0.48M) acids and a volatile lactone $C_6H_{10}O_2$ (b.p. 90–95°/30–35 mm, 0.1M) besides α -methylglutaric acid and other unidentified acids (XV) and (XVIII) form acetic (0.16M) and *isocaproic* (0.46M) acids and only traces of *isovaleric* acid but none of the volatile lactone. Formation of nearly 1M of the combined *isocaproic* and *isovaleric* acids indicates the presence in (XIV) of two distinct aliphatic side chains in contrast to (XV), where the moiety yielding *isovaleric* acid has apparently re-

arranged during the MOZINGO treatment. An *acidic phenol* $C_{16}H_{22}O_4$ (XX) m.p. 159° (*dimethyl ether* $C_{18}H_{26}O_4$ (XXI) m.p. 159°), isolated from products of alkali fusion of (XIV) at 290° for 20 min, reacts with semicarbazide and periodic acid, and, on oxidation with alkaline permanganate, splits into α -hydroxy-*isobutyric* acid. In addition to (XX), a second, neutral *phenol* $C_{24}H_{30}O_5$ (XXII) m.p. 161° results from (XV) on treatment with ethanolic KOH at 180° for 2 h.

Apart from their similar biological properties, the close structural relationship of morellin to guttiferins⁷ is borne out from the formula (I).

Zusammenfassung. In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Strukturformel (I) für Morellin vorgeschlagen, die mit der Summenformel $C_{33}H_{38-38}O_7$ übereinstimmt. Neben der strukturellen Ähnlichkeit zeigen auch biologische Eigenschaften des Morellins (I) dessen Verwandtschaft mit Guttiferin.

D. V. KRISHNA MURTHY and P. L. NARASIMHA RAO

Antibiotics Laboratory, Department of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (India), March 13, 1961.

⁸ R. MOZINGO, C. SPENCER, and K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. 66, 1859 (1944).

Über den Einbau ^{14}C -markierter Aminosäuren in Zellkernfraktionen aus Meerschweinchenleberzellen *in vitro*

Wie schon früher berichtet wurde¹, besitzen isolierte Zellkerne aus der Thymusdrüse und Leber der Ratte die Fähigkeit, in Anwesenheit von Glucose radioaktive Aminosäuren in Proteine einzubauen. Dass Aminosäuren auch *in vitro* in verschiedene durch Desoxycholan und Lubrol erhaltene Zellkernfraktionen eingebaut werden, wurde unlängst von RENDI festgestellt².

In dieser Mitteilung berichten wir über den Einbau markierter Aminosäuren in einzelne Zellkernfraktionen, die nach Aufschliessung der Kerne durch fraktioniertes Zentrifugieren erhalten wurden. Der Einbau von ^{14}C -markierten Aminosäuren in diese Fraktionen wurde *in vitro* durchgeführt bei Verwendung intakter Zellkerne, ihrer Homogenate sowie isolierter Zellkernfraktionen. Die Darstellung der Zellkerne erfolgte nach HOGEBOOM et al.³. Das Verfahren verlangte zusätzlich ein 5 min langes Zentrifugieren bei 60 g, um die noch vorhandenen intakten Zellen zu entfernen. Das Zellkernpräparat liess mikroskopisch nicht mehr als 2–3% ganze Zellen erkennen.

Die Leberzellkerne wurden mit radioaktiven Aminosäuren, bei Zusatz von gepufferter Glucose als Energiequelle, inkubiert¹ und nach 30 min in einem Glashomogenisator bei 1500 U/min und 0° 4 min lang homogenisiert. Das Homogenat wurde nachher mit einer gekühlten Zentrifuge in 3 Fraktionen zerlegt. Die erste Fraktion bestand aus unzerstörten Zellen und grösseren Zellbestandteilen, die zweite aus im Mikroskop gut sichtbaren und bei 40000 g während 1,5 h sedimentierenden Partikeln. Die Analyse von Ribonucleinsäure (RNS)⁴ und Eiweiss⁵ in diesen Partikeln ergab ein Verhältnis (RNS zu Eiweiss) von 0,22. Weder durch Extraktion mit heisser Trichloroessigsäure noch durch die Feulgensche Nuclealreaktion konnte die Anwesenheit von Desoxyribonucleinsäure

nachgewiesen werden. Diese Zellkernteilchen nennen wir Ribonukleoproteid-Partikel (RNP). Der Sedimentüberstand stellte Fraktion 3 dar. Durch Resuspendierung der zwei ersten Fraktionen in Wasser und Zufügen von Trichloroessigsäure zu sämtlichen Fraktionen bis zum Erreichen einer Endkonzentration von 5% konnten die Proteine abgeschieden und nachher mit den üblichen Methoden⁶ gereinigt werden. Ihre Menge wurde bestimmt und die Radioaktivität in einer unendlich dünnen Schicht mit einem Geiger-Müller-Fensterzählrohr gemessen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle I A aufgeführt.

Tab. I. Einbau ^{14}C -markierter Aminosäuren in Zellkernfraktionen aus intakten und zerstörten Zellkernen *in vitro*

Nr.	Fraktion	Impulse/h/mg Protein	
		(A) Inkubierung intakter Kerne	(B) Inkubierung zerstörter Kerne
1	Sediment bei 600 g	70	962
2	Sediment bei 40000 g	254	1973
3	Überstand	680	2753

1 ml der Inkubationsmischung hatte folgende Zusammensetzung: 0,5 ml einer Suspension von Zellkernen (intakte oder zerstörte) in 0,25 M Rohrzuckerlösung, die aus 0,5 g Lebergewebe erhalten wurden, 0,25 ml 0,1 M Phosphatpuffer, pH 7,3 in 0,25 M Rohrzuckerlösung, 0,2 ml 0,1 M Glucose mit 0,75 mg NaCl, 0,05 ml ^{14}C -markierte Aminosäuren (0,675 μ C). Inkubiert wurde 30 min bei 37° in offenen Reagenzgläsern.

¹ V. G. ALLFREY, A. E. MIRSKY und S. OSAWA, J. gen. Physiol. 40, 451 (1951).

² R. RENDI, Exp. Cell Res. 19, 489 (1960).

³ G. H. HOGEBOOM, W. C. SCHNEIDER und M. J. STRIEBICH, J. biol. Chem. 196, 111 (1952).

⁴ M. OGUR und G. ROSEN, Arch. Biochem. 25, 262 (1950).

⁵ O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR und R. J. RANDALL, J. biol. Chem. 193, 265 (1951).

⁶ J. L. SIMKIN und T. S. WORK, Biochem. J. 65, 307 (1957).