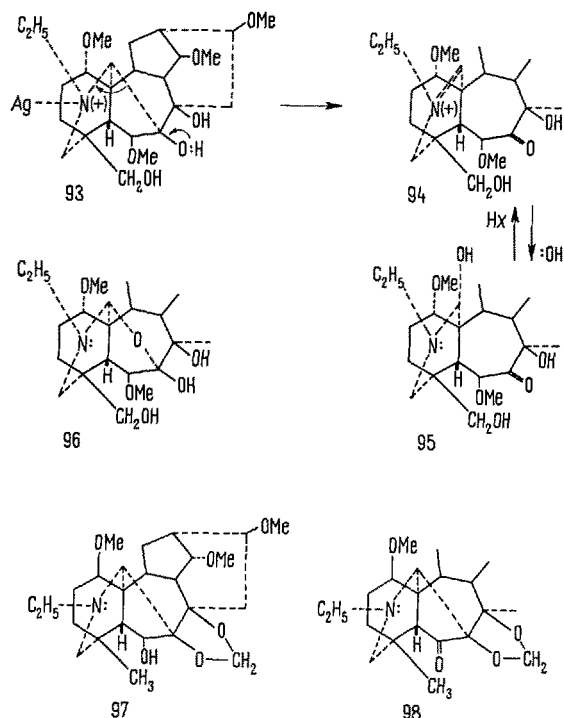


groups. Also the ultraviolet spectrum shows a maximum at 320 m μ (ϵ 70). Recently, further elegant work has confirmed this interpretation⁴⁴.



It is interesting to compare the behavior of the related alkaloid, delpheline (97), in which the necessary hydroxyl is blocked, toward silver oxide. The corresponding hydroxydelpheline is not formed. Instead the secondary alcohol group in ring B is oxidized to a ketone (98)⁴⁵.

The foregoing reactions have served to demonstrate the existence in Nature of some very interesting and otherwise rather inaccessible systems which are uniquely fitted for use as substrates for the study of unusual reactions and stereochemical effects⁴⁶.

Zusammenfassung. Aconitum- und Delphinium-Alkaloide gehen teilweise ungewöhnliche chemische Reaktionen ein, deren Ursache in der polycyclischen Struktur, im besonderen in deren hohem Grad von Brückenbildungen zu suchen ist.

Einige dieser Reaktionen, speziell solche der Imine und Imminiumsalze der Diterpenalkaloide Atisin und Veatchin werden diskutiert.

⁴⁴ O. E. EDWARDS, M. LOS, and L. MARION, *Canad. J. Chem.* **37**, 1996 (1959).—*Proc. Chem. Soc.* **1959**, 192.

⁴⁵ R. C. COOKSON and M. E. TREVETT, *J. chem. Soc.* **1956**, 2689.

⁴⁶ *Acknowledgment.* The author wishes to express appreciation to his colleagues, Drs. R. ANEJA and P. C. PARTHASARATHY for checking the manuscript and making several helpful suggestions. The author's work described herein was supported by Public Health Service Research Grants GM 05807-05 and GM 10921-01.

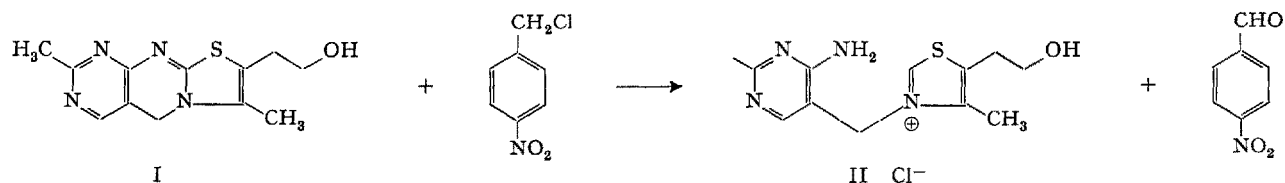
Brèves communications – Kurze Mitteilungen – Brevi comunicazioni – Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

A Novel Reduction of Thiochrome

In recent years, the chemistry of thiamine and related compounds has been the subject of several investigations¹⁻⁴. The chemistry of thiochrome and other biologically inactive derivatives of thiamine, on the other hand, has not been extensively studied^{5,6}. In the course

of investigating the reactions of thiochrome, a most interesting reduction was noted. In an attempt to alkylate thiochrome with *p*-nitrobenzyl chloride under mild conditions, it was discovered that thiochrome (I) was reduced to thiamine (II) and the halide was oxidized to *p*-nitrobenzaldehyde. The reaction may be formulated in this manner:



¹ F. LIPMANN and G. PERLMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2574 (1938).

² O. ZIMA and R. R. WILLIAMS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **73**, 941 (1940).

³ S. MIZUHARA and P. HANDLER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 571 (1954).

⁴ R. BRESLOW, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3719 (1958).

⁵ F. BERGEL and A. R. TODD, *J. chem. Soc.* **1937**, 1504.

⁶ J. FINKELSTEIN and R. C. ELDERFIELD, *J. org. Chem.* **4**, 365 (1939).

The conditions for this reaction are as follows: Thiochrome (200 mg, 0.76 mole and *p*-nitrobenzyl chloride (130 mg, 0.76 mmole) were suspended in water (5 ml). This suspension was then dissolved by the gradual addition of 95% ethyl alcohol (20 ml). After complete miscibility was attained, sodium hydroxide (90 mg in 2 ml of water) was added, and the mixture was heated in an oil bath for a period of 5 h at a temperature of 50°C. At the end of this time, an aliquot (1 ml) was acidified to a pH of 2 and analyzed by means of paper chromatography. This analysis disclosed the presence of thiamine hydrochloride, thiochrome hydrochloride, and *p*-nitrobenzaldehyde (Rf, 1:1:1, water, *n*-butyl alcohol, acetic acid; 0.75, 0.71, 1.0, respectively). The aldehyde was identified by Schiff and ferrous hydroxide reagents.

At the present time, the reaction mechanism and biological significance of this reaction are being investigated.

Zusammenfassung. Es wird die Reduktionsarbeit des Thiochroms beschrieben.

G. E. RISINGER⁷ and P. N. PARKER

Department of Chemistry, Louisiana Polytechnic Institute, Ruston (La., U. S. A.), September 9, 1963.

⁷ Present address: Department of Biochemistry, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Baton Rouge (La., U.S.A.).

Orientierte Kristallabscheidung (Epitaxie) auf pflanzlichen Zellwänden

In früheren Mitteilungen¹ wurde über die orientierte Aufwachsung (Epitaxie) von Kristallnadeln des Pentachlorphenols auf den Chitinsehnern von *Paralithodes camtschatica* mit den Nadellängsachsen parallel der Faserrichtung des Chitins berichtet und darauf hingewiesen, dass sich damit eine Möglichkeit abzeichnet, biogene Makromoleküle in den Oberflächen natürlicher Objekte auf Orientierung zu untersuchen.

Am angeführten Ort wurde zur Erklärung dieser Orientierung eine eindimensionale Strukturanalogie herangezogen, nämlich: 2 b Pentachlorphenol (stabil)=9,94 Å und b Chitin=10,46 Å.

Da für Cellulose I der Wert für b mit 10,3 Å dem Wert für 2 b Pentachlorphenol noch näher kommt, eröffnete sich die Aussicht, entsprechende Orientierungen auch auf Cellulose I zu erhalten. Als Celluloseunterlage für solche Orientierungen erwiesen sich die Zellwände von Parenchymzellen in Stengelorganen besonders geeignet. Aufgrund von polarisationsmikroskopischen Untersuchungen kommt CZAJA² zu dem Ergebnis, dass in den Längswänden dieser Zellen die Richtung des grösseren Brechungsvermögens γ und damit auch die Achse der Cellulosefadenmoleküle quer zur Längsachse der Zelle und des ganzen Organs liegen und dass es sich hier im übrigen um die von FREY-WYSSLING³ als Röhrenstruktur bezeichnete Streuungsstruktur handelt.

Im Hinblick auf die erwähnten Untersuchungen an Chitinsehnern konnte also mit einer Orientierung von Kristallnadeln des Pentachlorphenols auf den Längswänden der Parenchymzellen mit der Nadelachse quer zur Längsachse der Zellen bei einer der Röhrenstruktur entsprechenden Streuung gerechnet werden. Die vorliegende Untersuchung ergab, dass eine solche Verwachsung leicht durch Aufdampfen von Pentachlorphenol auf Parenchymlängsschnitte erhalten werden kann. Mit Hilfe dieser Aufwachsung lässt sich also auf lichtmikroskopischem Wege mit geringem experimentellem Aufwand ein Überblick über die Orientierungsverhältnisse der Cellulosemikrofibrillen auf der Oberfläche der Zellwände erhalten.

Die Schnitte werden vor der Bedampfung durch Kochen mit Chloralhydratlösung nach CZAJA von dem Zellinhalt befreit und anschliessend auf dem Heiztisch getrocknet. Die Parenchymzellen im Blattstiel des gebräuchlichen Rhabarbers (*Rheum undulatum*) erwiesen sich wie bei den Untersuchungen von CZAJA auch hier als

Schulbeispiel (Figur). Die gleichen Ergebnisse wurden gewonnen an den Längswänden der Parenchymzellen von zufällig zur Verfügung stehenden Blattstengeln von *Beta vulgaris* L., *Brassica rapa* L., *Lappa officinalis* Allioni und *Petasites officinalis* Moench, sowie Stengeln von *Mercurialis annua* L.



Rheum undulatum, Blattstiel, Längsschnitt, Längsachse der Zellen ↑.

Summary. Oriented overgrowth (epitaxy) of the needle-like crystals of pentachlorophenol on the surface of the cell walls of parenchyma is described. By means of this epitaxy it is possible to obtain an insight into the orientation of the cellulose microfibrils on the wall surface of plant cells.

J. WILLEMS

Krefeld (Deutschland), Tiergartenstrasse 21, 24. September 1963.

¹ J. WILLEMS, Exper. 13, 276 (1957); Faraday Soc. Discuss. No. 25, 111 (1958).

² A. TH. CZAJA, Planta 51, 329 (1957).

³ A. FREY-WYSSLING, Die pflanzliche Zellwand (Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959).