

The first, chemically defined products of the energy conversion process in photosynthesis proved to be not intermediates of carbon assimilation but ATP and reduced ferredoxin.

Zusammenfassung. Dieser kurze Überblick über das Gebiet der Photosynthese in isolierten Chloroplasten wäre unvollständig, würde nicht die Abhängigkeit des erzielten Fortschrittes von mindestens zwei «verbesserten analytischen Methoden» betont, welche EMIL FISCHERS¹ 60 Jahre zurückliegende Prophezeiung erfüllen. Zur Entdeckung der Photophosphorylierung und der Kohlenhydratsynthese durch isolierte Chloroplasten war die Einführung der Isotopen-Technik in die Biologie durch VON HEVESY¹⁰⁷ und die Entwick-

lung der Papierchromatographie durch MARTIN und SYNGE¹⁰⁸ von besonderer Bedeutung.

Untersuchungen an isolierten Chloroplasten führten zu einer Auffassung der Photosynthese, die sich von der herkömmlichen Ansicht - als eines CO₂-Assimilationsprozesses - unterscheidet: Die Photosynthese scheint im wesentlichen ein Prozess zur Umwandlung der Strahlungsenergie des Sonnenlichtes in chemische Energie zu sein. Diese Umwandlung steht in engerer Beziehung zur Phosphorassimilation und zur Reduktion des Eisenproteids Ferredoxin als zur Kohlen säureassimilation. Die ersten, chemisch definierten Produkte dieser Energieumwandlungsreaktion in der Photosynthese erwiesen sich nicht als Zwischenprodukte der Kohlenstoffassimilation, sondern als ATP und reduziertes Ferredoxin.

SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. - Für die Kurzmitteilungen 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 in the authors' brief reports. - Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. - El responsable de los informes reducidos, está el autor.

Chemical Investigations of *Alangium lamarckii* II. Isolation of Choline from the Leaves

In a recent communication¹, a new crystalline phenolic alkaloid, Ankorine, C₁₉H₂₉O₄N, m.p. 174-176°C, possessing hypotensive action² of prolonged duration, was isolated from the chloroform-soluble tertiary alkaloids obtained from the alcoholic extract of the leaves of *Alangium lamarckii* Thw. (N.O. *Alangiaceae*). On preliminary pharmacological studies carried out by SANYAL et al.³, the total tertiary alkaloidal fraction, a mixture of at least five alkaloids of very close R_f values including ankorine, obtained from the alcoholic extract of the leaves possessed mild adrenolytic, hypotensive, non-specific antispasmodic and anticholinesterase activity. It was previously shown¹ that the aqueous solution left after removal of the tertiary alkaloids by filtration and subsequent repeated extraction with chloroform gave a positive test with Mayer's reagent, indicating the possible presence of some water-soluble quaternary bases. A preliminary pharmacological study⁴ showed that this aqueous solution possessed acetylcholine-like spasmogenic activity. Attempts were therefore made to isolate the water-soluble quaternary bases from the aqueous solution (D)¹ which might constitute the cholinergic principle present in the leaves of the plant. The water-soluble quaternary base was precipitated with ammonium reineckate, and the separated base reineckate was decomposed with silver sulphate. The base sulphate was converted into base

chloride with barium chloride. The quaternary base chloride was dissolved in absolute alcohol and freed from traces of dissolved barium chloride by passage through Brockman aluminium oxide for chromatography. The eluants with absolute alcohol gave on removal of solvent a highly hygroscopic crystalline substance which possessed acetylcholine-like activity, though much less potent quantitatively compared with acetylcholine, when tested pharmacologically⁴. This diminished acetylcholine-like activity of the isolated quaternary base suggested that it might be choline, a decomposition product of acetylcholine, and a much less potent compound than acetylcholine. A paper chromatographic study showed that the isolated quaternary base gave a pink spot (R_f 0.36) on paper similar to choline chloride, and different from the spot of acetylcholine chloride (R_f 0.42) having a yellow shade changing gradually to brown. Paper chromatography was done on Whatman No. 1 paper with a mixture of ethyl acetate:pyridine:water (10:6:3) as the eluant. After drying the paper, Dragendorff's reagent was

¹ B. DASGUPTA, J. Am. Pharm. Ass. 54, 481 (1965).

² A. K. SANYAL, B. DASGUPTA, and P. K. DAS, unpublished report.

³ A. K. SANYAL, B. DASGUPTA, and P. K. DAS, Indian J. med. Res. 53, 1072 (1965).

⁴ A. K. SANYAL, B. DASGUPTA, S. P. SEN, S. S. GAMBHIR, and P. K. DAS, Indian J. Physiol. Pharmac., in press.

sprayed on the paper to detect the quaternary alkaloids. The base was crystallized from alcohol, but could not be filtered as it deliquesced as soon as it came in contact with air, due to its highly hygroscopic nature. The picrate of the base was prepared from an alcoholic solution of the base and alcoholic picric acid. The picrate melted at 242–244 °C and there was no depression in melting point when mixed with the picrate prepared from an authentic sample of choline chloride.

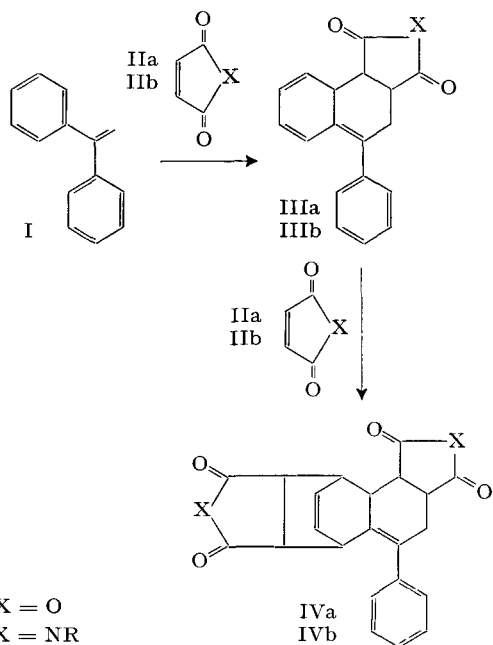
Zusammenfassung. Nachweis des Cholinchlorid als Substanz, welche für die cholinergische Wirkung wässriger Extrakte der Blätter von *Alangium lamarchii* verantwortlich ist.

B. DASGUPTA

Department of Medicinal Chemistry, Research and Post Graduate Institute of Indian Medicine, Banaras Hindu University, Varanasi (India), November 2, 1965.

Heilmittelchemische Studien mit Dien-Additionsprodukten V¹: Über die coronar-dilatierenden Eigenschaften einer neuen Klasse von Aminen

Maleinsäureanhydrid (IIa) reagiert mit asymmetrischem Diphenyläthylen (I)² und dessen Kern-Substitutionsprodukten³ in unerwarteter Weise, indem in erster Stufe eine *Dien-Addition unter Mitwirkung einer Doppelbindung des aromatischen Kernes* erfolgt; das nicht isolierbare Zwischenprodukt IIIa lagert dann in normaler Weise ein zweites Molekül IIa, unter Bildung von IVa an:

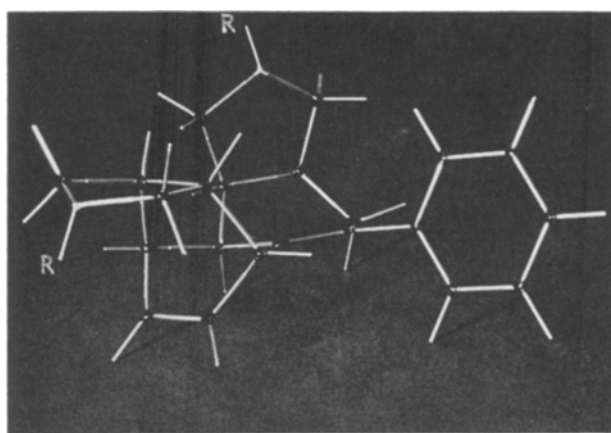
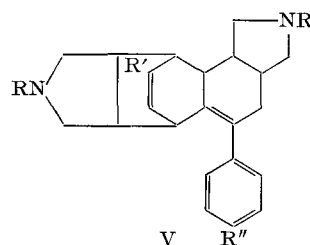


Ein ähnlicher Reaktionstypus tritt auch bei der Umsetzung von Styrol und verwandten Substanzen mit Dienophilen in Erscheinung⁴. In anderen Fällen findet die Umsetzung nach der ersten Stufe (1:1-Addition) ihren Stillstand und das Produkt vom Typus III stabilisiert sich unter Verschiebung einer Doppelbindung und Aromatisierung, z. B. bei der Dimerisation des Atropanitrils⁵ oder des Apotatropins zum Belladonin⁶ bei den Additionen von Dienophilen an Vinyl-substituierte aromatische und heterozyklische Verbindungen oder an Methylenanthrone und Methylenfluorene⁷.

Wir haben bei der oben angeschriebenen Reaktion das Maleinsäureanhydrid durch N-Alkylmaleinimide (IIb) ersetzt, wobei die Imide der Struktur IVb entstehen sollten. Tatsächlich wurden in den untersuchten Fällen 2 Mole der Imide IIb an ein Mol eines asymmetrischen Diphenyläthylens addiert⁸.

Die Strukturformel IV enthält 7 asymmetrische C-Atome, so dass Stereoisomere zu erwarten sind. Meistens konnten wir neben dem Hauptprodukt noch eine damit isomere Verbindung isolieren.

Die erhaltenen Imide und ihre Kernsubstitutionsprodukte liessen sich mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Aminen der mutmasslichen Struktur V reduzieren. Den räumlichen Aufbau derartiger Moleküle bringt das Dreidring-Modell (Figur) zum Ausdruck.



Von einem dieser Amine, nämlich dem vom asymmetrischen *p,p'*-Dichlordiphenyläthylen abgeleiteten, mit R = Butyl (D 1026 der Tabelle) wurde ein Kernresonanz-Spektrum aufgenommen; dieses steht mit der angenommenen Strukturformel im Einklang⁹.

Die Mehrzahl der erhaltenen Amine zeigt am isolierten, nach Langendorff präparierten Meerschweinchenherzen