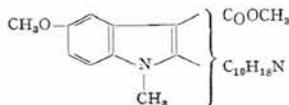


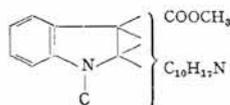
to the higher wave-lengths may be caused by substitution on the nitrogen of indole moiety.

The absence of a free NH group is proved also by the infrared spectrum (in tetrachlormethane and in KBr). The presence of an unconjugated ester group is given from the band at 1730 cm^{-1} , the band at 800 cm^{-1} shows the 1,2,4-trisubstituted benzene ring. In accordance with analytical values the presence of the methoxy-group can be assumed. The negative colour-reaction⁵ for 11-methoxy- β -carboline alkaloids coupled with the similarity with infrared spectra of lochneridine and sarpagine⁶ in the region $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ suggests for substitution in the position 10. The partial structure for vincaminoridine (I) results from the above mentioned.



The presence of the N-CH_3 group, the character of UV spectrum as well as the total formula prove that vincaminoridine has not the eburnamonine-like skeleton as vincamine³,⁷,⁸ and vincanorine⁸, which as the only alkaloids of *Vinca minor* L. have a known structure. It is, however, allowed to propose for it the fundamental tetracyclic skeleton.

Vincoridine was obtained from the fraction eluted by benzene-methanol (99:1), up to now, except vincorine, the only dihydroindole alkaloid isolated from this plant. M.p. $159\text{--}160^\circ$ (from heptane) $[\alpha]_D^{20} -158^\circ$ ($c=0.87$; CHCl_3). Found C 71.20, H 6.82, N 7.95; M.w. 349.5 (water-free titration). $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ requires C 71.57, H 6.86, N 7.95; M.w. 352.4. According to the spectrum in ultraviolet light $[\lambda_{\text{max}} 258$ ($\log \epsilon = 4.06$) and $312\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.55$), $\lambda_{\text{min}} 234$ ($\log \epsilon = 3.57$) and $280\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.03$)] and to the positive reaction with Ce^{IV} -sulphate we are counting them to dihydroindole alkaloids substituted on the $\text{N}_{(6)}$. The infrared spectrum (in tetrachlormethane and in KBr) of vincoridine shows characteristic bands at 1730 cm^{-1} (unconjugated ester) and at 743 cm^{-1} (1,2-disubstituted benzene ring) and contains no bands either for OH or for NH groups. Thus for vincoridine follows the partial structure II:



The authors are indebted to Ing. J. SUCHÝ and Ing. C. PEČIAR (Physical-chemical and Analytical Departments of this Institute) for the spectra and for the microanalysis.

ČSAV, Department of Alkaloids, Chemical Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava

JOZEF MOKRÝ and IVAN KOMPIŠ

Eingegangen am 24. August 1962

¹) MOKRÝ, J., L. DUBRAVKOVÁ and P. ŠEFCOVIČ: *Experientia* [Basel], in press (1962). — ²) MOKRÝ, J., I. KOMPIŠ, P. ŠEFCOVIČ and S. BAUER: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, in press (1962). — ³) MOKRÝ, J., I. KOMPIŠ, J. SUCHÝ, P. ŠEFCOVIČ and Z. VOTICKÝ: *Chem. zvesti*, in press (1962). — ⁴) TROJÁNEK, J., O. ŠTROUF, K. KAVROVÁ and Z. ČEKAN: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **24**, 526 (1959). — ⁵) HAYCOCK, R.P., and W. J. MADER: *J. Amer. Pharmac. Assoc., Sci. Ed.* **46**, 744 (1957). — ⁶) *Physical Data of Indole and Dihydroindole Alkaloids*. Indianapolis, Indiana: Eli Lilly & Co. 1960. — ⁷) TROJÁNEK, J., O. ŠTROUF, J. HOLUBEK and Z. ČEKAN: *Tetrahedron Letters* 702 (1961). — ⁸) MOKRÝ, J., I. KOMPIŠ and P. ŠEFCOVIČ: *Tetrahedron Letters* 433 (1962).

Die Isolierung von N-Methyltryptamin, 5-Methoxy-N-methyltryptamin und 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin aus der Rinde von *Piptadenia peregrina* Benth.

In den Samen von *Piptadenia peregrina* Benth., die von einigen südamerikanischen Indianerstämmen zur Gewinnung eines Rausch erzeugenden Schnupfpulvers verwendet werden, konnten FISH u. Mitarb.¹) N,N-Dimethyltryptamin, 5-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin (Bufotenin) und die entsprechenden N-Oxide nachweisen. Sie fanden noch ein weiteres Alkaloid, das sie auf Grund seiner optischen Eigenschaften als 5-Hydroxy-tryptaminderivat ansprachen, jedoch nicht näher identifizierten.

Während die Autoren nur in den Samen organische Basen nachweisen konnten, fanden wir auch in der Rinde²) relativ

große Mengen von Indolbasen. Methanolextraktion der Rinde ergab nach Verteilung des eingeengten Extraktes zwischen Chloroform und 5%iger K_2CO_3 -Lösung bzw. 5%iger Weinsäure 0,3% chloroformlösliche Rohbasen. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung (Kieselgel-G., Merck, Chloroform/5% Methanol ges. mit Ammoniak oder Äthylacetat/Methanol/25% wäßriges Ammoniak 88:10:2) zeigte zwei Hauptkomponenten I und II, Spuren von Bufotenin und einige schwache Flecke, die mit Dimethylaminobenzaldehyd/Salzsäure im Gegensatz zu der blau- und rotviolettten Farbreaktion der Indolderivate eine Gelbfärbung zeigten. I und II waren mit den oben erwähnten Verbindungen nicht identisch; I verhielt sich bei der Dünnschichtchromatographie fast wie Dimethyltryptamin, zeigte jedoch beim Einsprühen eine etwas andere Farbe. Eine geringe Menge von I und II wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert und papierchromatographisch in den Systemen tert. Butanol/Wasser/Ameisensäure 21:9:0,6 und 21:3:0,6 untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß I noch eine Spur N,N-Dimethyltryptamin enthielt, während II aus zwei in etwa gleicher Menge vorhandenen Verbindungen IIa und IIb bestand mit $R_F = 0,71$ und $0,65$ im erstgenannten System.

Die Auftrennung einer größeren Menge des Rohbasengemisches erfolgte durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid „Woelm“, neutral, das durch Zusatz von 6% konz. Ammoniak desaktiviert worden war. Elution mit Benzol/Chloroform 5:1 bis 5:3 bzw. Chloroform mit 1 bis 2% Methanol ergab (bezogen auf Rohbasen) 32% der Komponente I und 41% II. Zwischen I und II wurden zu etwa 2% zwei Verbindungen eluiert, die nur schwach basisch waren und mit Dimethylaminobenzaldehyd gelb reagierten. Sie wurden zunächst nicht weiter untersucht.

I ergab nach Reinigung über das Oxalat und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan farblose, kurze Prismen, Schmp. $67\text{ bis }68^\circ$. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 218,3): C 71,5%; H 8,31%; N 12,85%; gef.: C 72,3%; H 8,55%; N 12,96%. Oxalat-Schmp. $172\text{ bis }175^\circ$, Methojodid-Schmp. $186\text{ bis }188^\circ$, Pikrat-Schmp. $173\text{ bis }175^\circ$. Die Analysenwerte sowie die Schmelzpunkte der freien Base³), des Methojodids³) und des Pikrats³) sprachen dafür, daß es sich bei I um 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin handeln könnte. Das aus Bufotenin mit Diazomethan hergestellte Methylierungsprodukt ergab mit I keine Depression des Schmelzpunkts, IR- und UV-Spektren waren identisch. In der Natur ist 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin bisher nur in der brasilianischen Rutacee *Dictyoloma incandescens* D.C. gefunden worden³).

Aus dem Gemisch von IIa und IIb ließ sich ein Teil der Verbindung IIb durch Kristallisation aus Benzol abtrennen. Nach Umkristallisieren aus Benzol wurden farblose Prismen vom Schmp. $99\text{ bis }102^\circ$ erhalten. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 204,3): C 70,72%; H 7,91%; N 13,73%; gef.: C 70,96%; H 7,98%; N 13,64%; O-CH₃ ber. für 1 O-CH₃: 15,2%; gef.: 14,1%; (N)-CH₃ ber. für 1 (N)-CH₃: 7,3%; gef.: 6,15%. Hydrochlorid Schmp. $164\text{ bis }166^\circ$, Oxalat Schmp. $223\text{ bis }226^\circ$, Pikrat Schmp. $216\text{ bis }220^\circ$, p-Toluolsulfamid Schmp. $116\text{ bis }118$. Die Lage der Absorptionsmaxima war die gleiche wie beim 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin. Analysenwerte, UV-Spektrum, Schmelzpunkte des Hydrochlorids⁴), Pikrats⁴) und p-Toluol-sulfonamids⁴) sprachen dafür, daß es sich bei Verbindung IIb um 5-Methoxy-N-methyltryptamin handelt. Das durch Umsetzung von IIb mit überschüssigem Methyljodid erhaltene quartäre Salz kristallisierte im Gegensatz zum Methojodid von I (kurze Bipyramiden) in langen Nadeln, die bei $176\text{ bis }183^\circ$ schmolzen. Die beiden Derivate verhielten sich papierchromatographisch gleich und hatten gleiche UV- und sehr ähnliche IR-Spektren (KBr-Preßlinge). Durch Impfen mit dem nadelförmigen Methylierungsprodukt von IIb konnte auch das Methojodid von I in dieser Modifikation erhalten werden. In der Natur ist 5-Methoxy-N-methyltryptamin bisher nur in dem Gras *Phalaris arundinacea* L. gefunden worden⁴).

Während der Säulenchromatographie war festgestellt worden, daß die Verbindung IIa in den ersten Fraktionen der Komponente II angereichert wurde, wobei das UV-Spektrum auf ein im Kern nicht substituiertes Tryptaminderivat hindeutete. Da sich IIa dünnschichtchromatographisch nicht von IIb unterschied, wurde das Gemisch in die p-Toluol-sulfonylamide übergeführt, die durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel gut mit Chloroform oder Benzol/2% Aceton getrennt werden konnten. Die präparative Trennung erfolgte an einer Kieselgelsäule (Gebr. Herrmann, Köln, $63\text{ bis }90\text{ }\mu$) mit Benzol/20 bis 40% Chloroform. Das p-Toluol-sulfonylderivat von IIa wurde nach Umkristallisieren aus

Benzol in Form farbloser Prismen vom Schmp. 117 bis 118,5 erhalten. Der Schmelzpunkt mit authentischem *N*-Methyl-*N*-*p*-toluolsulfonyltryptamin zeigte keine Depression. Chromatographisches Verhalten sowie UV- und IR-Spektren waren gleich. Es handelt sich also bei IIa um *N*-Methyltryptamin. In der Natur wurde diese Verbindung schon häufiger gefunden⁵⁾.

Für die biochemischen Beziehungen zwischen den verschiedenen von uns und von FISH u. Mitarb.¹⁾ in *Piptadenia peregrina* gefundenen Tryptaminderivaten ist von Interesse, daß Dimethyl-tryptamin-*N*-oxide durch Eisen(III)-ionen zu den *N*-Methylolverbindungen umgelagert werden, die dann in Mono-methyltryptamin und Formaldehyd zerfallen⁶⁾. Eine entsprechende enzymatische Reaktion wird von FISH u. Mitarb.⁶⁾ diskutiert, und es ist denkbar, daß die von uns gefundenen Monomethylverbindungen auf diese Weise gebildet werden. Eine andere Möglichkeit ist, daß die *N*-Oxidumlagerung in der Zelle reversibel ist und die Monomethylverbindungen direkte Vorläufer der Dimethylderivate sind.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Bonn

GÜNTER LEGLER und RUDOLF TSCHESCHE

Eingegangen am 3. Oktober 1962

¹⁾ FISH, M.S., N.M. JOHNSON u. E.C. HORNING: J. Amer. Chem. Soc. 77, 5892 (1955). — ²⁾ Wir möchten Herrn Professor Dr. R. WASCICKY, Santa Maria, Brasilien, auch an dieser Stelle vielmals für die Beschaffung der Rinde danken. — ³⁾ PACHTER, I. J., D.E. ZACHARIAS u. O. RIBEIRO: J. Org. Chemistry 24, 1285 (1959). — ⁴⁾ WILKINSON, S.: J. Chem. Soc. [London] 1958, 2079. — ⁵⁾ KARRER, W.: Konstitution und Vorkommen organischer Pflanzenstoffe. Basel: Birkhäuser 1958. — ⁶⁾ FISH, M.S., N.M. JOHNSON u. E.C. HORNING: J. Amer. Chem. Soc. 78, 3668 (1956).

The soluble carbohydrates of some Indian legumes

As no published data on the sugar contents of Indian legumes were available, it was considered of some importance and utility to make a comparative qualitative analysis of the soluble sugars of some edible common Indian legumes as well as some non-edible widely growing ones rich in protein contents, by paper partition chromatography of CONSDEN et al.¹⁾ using different solvents. The total water soluble carbohydrate contents of these legumes were also estimated.

Three common Indian edible legumes viz. *Cajanus indicus*, *Cicer arietinum* und *Phaseolus mungo* and three wild ones viz. *Cassia occidentalis*, *Cassia obtusifolia* und *Crotalaria medicaginea* were analysed qualitatively for their soluble carbohydrate contents by paper chromatography following PARTRIDGE's method²⁾. As a result it was found that glucose and sucrose were present in all the six legumes, but in case of *Cassia occidentalis* und *Cassia obtusifolia* the presence of three more sugars viz. maltose, lactose und raffinose was also observed. The total soluble carbohydrate contents of these legumes were also estimated quantitatively by following the method of TREVELYN und HARRISON³⁾. We used the following mixtures of solvents:

I. Pyridine-isoamyl alcohol-water-aq. 20% (v/v) ammonia solution (80:40:40:10). — II. Pyridine-isoamyl alcohol-water (80:40:70). — III. Butanol-ethanol-water (40:40:50). — IV. Butanol-acetic acid-water (40:10:50).

The amount of total soluble carbohydrates estimated in different legumes has been shown in the Table.

Table

No.	Legumes	Total soluble carbohydrates g. 100 g.
1.	<i>Cajanus indicus</i>	8.0
2.	<i>Cicer arietinum</i>	6.7
3.	<i>Phaseolus mungo</i>	6.55
4.	<i>Crotalaria medicaginea</i>	7.4
5.	<i>Cassia obtusifolia</i>	5.56
6.	<i>Cassia occidentalis</i>	5.52

This work was supported by grant and a research fellowship to A. S. KAPUR by the Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, India, to whom our thanks are due.

Biochemistry Section, The University, Allahabad, India

RADHA PANT and A. S. KAPUR

Eingegangen am 1. Juni 1962

¹⁾ CONSDEN, R., A.H. GORDON und A. J.P. MARTIN: Biochem. J. 38, 224 (1944). — ²⁾ PARTRIDGE, S.M.: Nature [London] a) 158, 270 (1946); b) 164, 443 (1949); — c) Biochem. J. 42, 251 (1948). — ³⁾ TREVELYN, W.E., und J.S. HARRISON: Biochem. J. 50, 298 (1952).

Wirkung von Cytosin und Adenin
auf die Desoxyribonukleinsäuresynthese in *Solanum nigrum*

In Mikroorganismen und tierischen Zellen wurde die Wirkung von Pyrimidin- und Purinbasen auf die Desoxyribonukleinsäuresynthese untersucht; es wurden recht unterschiedliche Resultate erhalten. An *E. coli* wurde beobachtet, daß Uracil oder Cytosin die Bildung der Orotsäure de novo verhindern, wodurch die Produktion der Nukleinsäurevorstufen mengenmäßig der DNS-Synthese angepaßt wird¹⁾. Weiter konnte gezeigt werden, daß in verschiedenen Rattenorganen

Tabelle. ¹⁴C-Aktivität der DNS in *Solanum nigrum* nach Behandlung mit Cytosin und Adenin und anschließender Radiophotosynthese

	Basenkonzentration 10 ⁻² Mol/Liter		Basenkonzentration 10 ⁻³ Mol/Liter	
	Imp./min	Imp./min/μg DNS	Imp./min	Imp./min/μg DNS
Kontrolle	5,700	36,8	5,020	25,4
Cytosin	10,690	103,0	10,400	69,5
Adenin	4,730	31,3	5,740	28,2

die durch Strahleneinwirkung gehemmte DNS-Synthese durch Pyrimidinverbindungen stimuliert werden konnte, während bei Purinverbindungen keine signifikanten Veränderungen wahrnehmbar waren²⁾. Dagegen wurde in einer früheren Arbeit gefunden, daß die DNS-Synthese auch durch Adenin gefördert wird³⁾. Die vorliegende Untersuchung wurde in Zusammenhang mit Bestrahlungsversuchen an *Nicotiana tabacum* und *Solanum nigrum* durchgeführt.

Die Blätter der Pflanzen wurden bei Kurztagzeit innerhalb von 24 Std zweimal mit je 0,5 ml Basenlösung (s. Tabelle) bepinselt und 30 min nach der letzten Behandlung einer vierstündigen Radiophotosynthese mit ¹⁴CO₂ unterworfen⁴⁾. Nach Abtrennung der Wurzeln wurden die Versuchspflanzen in 60%igem Äthanol homogenisiert und mit Alkohol-Äther (3:1) entfärbt. Die Nukleinsäuren wurden mit 1,5 molarer Ammoniumatlösung in der Hitze herausgelöst⁴⁾ und durch Zugabe von Äthanol in der Kälte gefällt. Nachdem die Ribonukleinsäure nach SCHMIDT und THANNHAUSER⁵⁾ entfernt worden war, wurde die DNS nach OGUR und ROSEN⁶⁾ mit 0,5 n HClO₄ bei 70° hydrolysiert. Die DNS-Konzentrationen wurden durch Vergleich der Extinktionsdifferenzen bei 260 und 290 mμ mit einer Standardkurve bestimmt und die Radioaktivitäten der Proben nach nasser Verbrennung⁷⁾ in einem Gaszählrohr⁸⁾ gemessen.

Es ergibt sich, daß in *Solanum nigrum* durch Cytosingabe die DNS-Synthese stark gesteigert wurde, während die Behandlung mit Adenin keine wesentliche Veränderung in der DNS-Synthese erkennen ließ. Schon nach Behandlung mit einer 10⁻³ molaren Cytosinlösung zeigt sich durch den Anstieg der in der Desoxyribonukleinsäure gemessenen Radioaktivität auf den fast dreifachen Wert gegenüber der Kontrolle eine Stimulierung der DNS-Synthese. Durch eine Erhöhung der Basenkonzentration auf 10⁻² Mol/Liter konnte keine wesentliche Steigerung des DNS-Aufbaus erreicht werden.

Institut für Biologie und Landwirtschaft des Reaktorzentrum
Seibersdorf (Leiter: Dozent Dr. K. KAINDL), Wien

HANS ALTMANN und GERHARD STEHLIK

Eingegangen am 27. September 1962

¹⁾ YATES, R.A., u. A.B. PARDEE: J. Biol. Chem. 221, 757 (1956). ²⁾ BENEŠ, L., u. J. SOŠKA: IAEA Symp. on Biol. Effects of Ionizing Radiation at the Molecular Level. SM-28/23. BRNO 1962. — ³⁾ FÜRST, S.S., u. G.B. BROWN: J. Biol. Chem. 191, 239 (1951). — ⁴⁾ ALTMANN, H., u. G. STEHLIK: Atompraxis (im Druck). — ⁵⁾ SCHMIDT, G., u. S. J. THANNHAUSER: J. Biol. Chem. 161, 83 (1945). — ⁶⁾ OGUR, M., u. G. ROSEN: Arch. Biochem. 25, 262 (1950). — ⁷⁾ SLYKE, D.D. VAN, u. J. FOLCH: J. Biol. Chem. 136, 509 (1940). — ⁸⁾ BRODA, E., u. G. ROHRINGER: Z. Elektrochem. 58, 634 (1954).

Über DNS in den Chloroplasten von *Nicotiana rustica*

RENNER (1934)¹⁾ hat für *Oenothera* gezeigt, daß den Plastiden der Blätter eine genetische Autonomie zukommt. Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, die chemische Natur des Trägers der genetischen Information dieses Plastoms aufzuklären, insbesondere DNS als Bestandteil der Plastiden nachzuweisen. Sowohl mit cytochemischen Methoden als auch durch Analyse von Homogenatfraktionen kamen verschiedene Forscher bald zu positiven²⁻⁶⁾, bald zu negativen Ergebnissen⁷⁻⁹⁾. Die Schwierigkeiten und Fehlerquellen des färbereichen Nachweises der DNS sind ebenso oft betont worden