

Vincadifformin und Minovin, zwei weitere racemische Alkaloide aus *Vinca minor* L.¹

In einer vorangegangenen Mitteilung beschrieben wir die Isolierung des racemischen Alkaloides Vincanorin² aus *Vinca minor* L. und dessen Strukturaufklärung^{1,3,4}. Aus der schwach basischen Fraktion T³ der Alkaloide aus *Vinca minor* L. erhielten wir durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd (Benzol-Petroläther 1:1) ausser Vincaminorein^{5,6} auch das racemische Vincadifformin, welches vor kurzem von JANOT et al.⁷ aus *Vinca difformis* Pourr. isoliert⁸ und in seiner Struktur erkannt wurde⁹.

Beim Vergleich der Werte des Vincadifformins mit einem anderen α -Methylenindolinalkaloid Minovin¹⁰ zeigte sich, dass letzteres das ind-N-Methylderivat des ersteren ist. Hierauf wiesen die Bruttoformel, die Verschiebung des Ultraviolettspektrums und die Abwesenheit der NH-Bande im Infrarotspektrum sowie der Nullwert der spezifischen Drehung. Durch Methylierung von Vincadifformin mit Methyljodid in flüssigem Ammoniak erhielten wir eine Verbindung, Smp. 120–122° (sintert ab 98°), $[\alpha]_D = 0^\circ$ (Chloroform, Äthanol), für $C_{22}H_{28}N_2O_2$ (352,5) ber. C 74,96; H 8,01; N 7,95%; gef. C 74,81; H 7,93; N 8,07%, deren UV- und IR-Spektren mit denen des Minovins identisch sind. Die Identität beider Stoffe ergab sich durch direkten Vergleich. Vincadifformin und Minovin stehen zueinander im selben Verhältnis wie Vincadin und Vincaminorein⁶. Einen zusätzlichen Beweis liefert das Massenspektrogramm¹¹ des Minovins; es zeigt ein Molekulargewicht von 352, also 14 mehr als Vincadifformin (Mol.-gew. 338⁹), während sich der einzige sehr intensive Bruchstück-peak wie im Spektrum von Vincadifformin bei m/e 124 befindet. Das zusätzliche Kohlenstoffatom des Minovins muss sich daher im Indolinsystem befinden, was durch den Peak bei 3,30 δ (Singlett, drei Wasserstoffatome) im NMR-Spektrum belegt wird.

Racemische Alkaloide wurden in der grossen Gruppe der Indolalkaloide verhältnismässig selten^{9,12,13} gefunden. Dass in *Vinca minor* L. gleich drei racemische Alkaloide, deren pentacyclische Skelette die Möglichkeit einer Race-

misation ausschliessen, gefunden wurden, legt die Vermutung nahe, dass die Entstehung im Schema ihrer Biogenese zu suchen ist. Wir glauben, dass diese Pflanzen-gattung für Versuche in dieser Richtung geeignet ist.

Summary. From *Vinca minor* L. two additional racemic alkaloids of the α -methylenindoline type were obtained: vincadifformine (previously known from *Vinca difformis* Pourr.) and minovine which is shown to be its ind-N-methyl derivative.

J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ,
L. DÚBRAVKOVÁ und P. ŠEFČOVIČ

ČSAV, Abteilung der Alkaloidchemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava (Tschechoslowakei), 4. Januar 1963.

¹ Teilweise vorgetragen auf dem II. Internationalen Symposium der Chemie der Naturstoffe (IUPAC), Prag (August 1962).

² J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ, O. BAUEROVÁ, J. TOMKO und Š. BAUER, Exper. 17, 354 (1961).

³ J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ und P. ŠEFČOVIČ, Tetrahedron Letters 1962, 433.

⁴ J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ, P. ŠEFČOVIČ und Š. BAUER, Coll. Czech. Chem. Comm., im Druck.

⁵ J. TROJÁNEK, O. ŠTROUF, K. KAVKOVÁ und Z. ČEKAN, Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 2045 (1960).

⁶ J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ, L. DÚBRAVKOVÁ und P. ŠEFČOVIČ, Tetrahedron Letters, im Druck.

⁷ J. GOSSET, J. LE MEN und M. M. JANOT, Ann. Pharm. France 20, 448 (1962).

⁸ Prof. M. M. JANOT danken wir für den Vergleich unseres Vincadiformins mit der authentischen Probe.

⁹ C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, J. GOSSET, J. LE MEN und M. M. JANOT, Tetrahedron Letters 1962, 235.

¹⁰ J. MOKRY, L. DÚBRAVKOVÁ und P. ŠEFČOVIČ, Exper. 18, 564 (1962).

¹¹ Prof. K. BIEMANN und Herrn H. K. SCHNOES danken wir für die Aufnahme der Massen- und NMR-Spektren und deren Interpretierung.

¹² G. M. BADGER, J. W. COOK und P. A. ONGLEY, J. chem. Soc. 1950, 867.

¹³ P. N. EDWARDS und G. F. SMITH, Proc. chem. Soc. 1960, 215.

Influence of Nutritional Conditions on the Cellular RNA Metabolism *in vivo* and *in vitro*

Three types of ribonucleic acid have been recognized in living cells: soluble, ribosomal and messenger RNA¹. Soluble and ribosomal RNA can be separated by column chromatography on methyl-esterified serum albumin^{2,3}. On applying this method, a further RNA fraction could be identified which probably plays the role of messenger RNA in virus-infected and uninfected human amnion cells⁴. Further studies concerning the influence of unfavourable growth conditions on RNA metabolism in mammalian cells provided evidence for the synthesis of another highly polymerized RNA. Some representative results are reported here.

Two separate primary cultures of embryonal mouse fibroblasts were incubated in a pH-stat at 36°C in Eagle's medium supplemented with ^{32}P -orthophosphate: the first, containing 5×10^6 cells/ml ('concentrated' cell suspension), was incubated for 16 h with 17 μC $^{32}\text{P}/\text{ml}$; the second, containing 1.7×10^6 cells/ml ('diluted' cell suspension), was incubated for 6.5 h with 2.5 μC $^{32}\text{P}/\text{ml}$ (after further incubation of the 'diluted' cell suspension messenger RNA

proportionally no longer contained more ^{32}P than ribosomal RNA and was, therefore, no longer recognizable on the elution diagram).

As another system, tumor cells from Ehrlich ascites carcinoma bearing mice were taken out on the 3rd ('early') and on the 11th ('late') day after passage. 6 h before collecting the cells 200 μC of ^{32}P were injected subcutaneously into each mouse. RNA from these four cell suspensions was isolated and subsequently chromatographed as previously described⁵, except that the column was washed after loading with 100 ml of solution of the initial salt concentration in order to remove inorganic ^{32}P , nucleotides and highly labelled low polymerized nucleic acids (e.g. soluble RNA). UV-absorbancy and ^{32}P content of the eluting RNA were determined as described⁶.

¹ F. JACOB and J. MONOD, J. mol. Biol. 3, 318 (1961).

² J. D. MANDELL and A. D. HERSEY, Anal. Biochem. 1, 66 (1960).

³ L. PHILIPSON, J. gen. Physiol. 44, 899 (1961).

⁴ H. KUBINSKI and G. KOCH, J. mol. Biol., in press (1963).

⁵ H. KUBINSKI, G. KOCH, and O. DREES, Biochim. biophys. Acta 61, 332 (1962).