

biosynthese⁴⁴ et la biodégradation⁴⁵ elles-mêmes du RNA sont placées sous le contrôle des auxines. Et le taux en RNA – pour certains tissus du moins⁴⁶ – varie dans le même sens que l'extension. C'est ainsi que l'actinomycine D, en bloquant l'élaboration de RNA, réduit⁴⁷ dans le même sens l'allongement cellulaire (Figure 17).

Conclusion

La paroi n'est pas cette structure inerte que l'on imaginait. Siège d'un remodelage constant – dont la croissance cellulaire dépend – elle assure une partie de ses propres régulations sous la dépendance de signaux issus du plasmalemma. L'inventaire des réactions qui se déroulent au niveau de l'enveloppe squellettique est loin d'être achevé; bien des mécanismes de contrôle sont encore à revoir ou à préciser. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont imposé une image de la paroi fort différente de celle que suggérait la cytologie classique.

Summary

The ultrastructure of the cell wall and its molecular organization were discussed. The various compounds

(polysaccharides, proteins) which formed the architecture of the wall were first presented. Then the formation of the wall, in relation to the plasmalemma activity, was introduced. The wall extension has to be first related to the short-term plastic and elastic extensibility. Another factor which governs the rate of extension is the turgor pressure, and it was found that this growth rate is proportional to the pressure in excess of a critical pressure. The acid growth effect was then analysed and the role of auxin as an effector of a plasmalemma-bound ATPase hydrogen ion pump was discussed. Such a membrane pump caused the uptake of protons from the cytoplasm into the wall, where they could break the H-bonds joining the cellulose and xyloglucane. Finally, the processes controlling the wall-loosening were briefly analyzed in relation to the enzyme activity or the enzyme induction and to the RNA-protein implications.

⁴⁴ K. V. THIMANN, in *Plant Physiology* (Ed. F. C. STEWARD; Academic Press, New York 1972), vol. 6B, p. 264.

⁴⁵ P. E. PILET, *Experientia* 25, 1036 (1969). – P. E. PILET and R. BRAUN, *Physiologia plant.* 23, 245 (1970).

⁴⁶ A. TREWAVAS, in *Progress in Phytochemistry* (Eds. L. REINHOLD and Y. LIWSCHITZ; Interscience, Publ., London 1968), vol. 1, pp. 114–160.

⁴⁷ J. L. KEY, N. M. BARNETT et C. Y. LIN, *Ann. N.Y. Acad. Sci., USA* 144, 49 (1967).

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.

Lichtinduzierte Reaktionen des 4-*n*-Butyl-1,2-diphenylpyrazolidin-3,5-dion (Phenylbutazon) mit nucleophilen Agentien^{1,2}

Im Gegensatz zu den Pyrazolinonen, deren Lichtbeständigkeit eingehender überprüft worden ist³, wurden bei den Dioxypyrazolidinen bisher nur die nichtphotochemischen Zersetzungsprozesse näher untersucht⁴, obwohl die den Pyrazolinonen verwandte Struktur auch hier lichtinduzierte Abbauwege vermuten liess.

Beim 300 h Belichten einer 0,04 molaren wässrigen 1-Lösung (Na-Salz) mit einem Hg-Niederdruckbrenner (N₂-Begasung; *t* = 20°) bilden sich in ca. 10%iger Ausbeute drei Photoprodukte, die sich zum grössten Teil in dem während des Versuches entstehenden Niederschlag befinden. Die Ausbeute an Photoprodukten kann durch Sensibilisatorzusatz (z.B. Bengalrosa) erhöht werden; chromatographisch (Kiesegel Merck; Fliessmittel: Benzol/Chloroform (90 + 10)) gereinigt, erwiesen sie sich durch ihre analytischen Daten (quantitative Elementaranalyse, MS-, KMR- und IR-Spektren) als **3a** (Schmp. 148–50°, hRF-Wert: 28); **4** (Schmp. 163–5°, hRF-Wert: 20) und **5** (Schmp. 80°, hRF-Wert: 38). In methanolischer Lösung bzw. in Gegenwart von Dimethylamin wird **1** beim Belichten in **3c** (Schmp. 115°) bzw. **3b** (Schmp. 189–93°) umgewandelt.

In Analogie zu verschiedenen Pyrazolinon-Derivaten⁵ dürfte der Abbau von **1** auf der primären Bildung des α -Lactams (Aziridinon) **2** beruhen, das in Gegenwart protonischer, nucleophiler Agentien wie Wasser, Methanol oder Dimethylamin durch Spaltung der Alkyl-Stickstoffbindung in **3a–c** übergeht (vgl.⁶). Während **3b** und **3c** weitgehend photostabil sind, unterliegt **3a** einer Photolyse mit intramolekularer Wasserstoffverschiebung, die zu **5** und **6** führt, das sich unter den gegebenen Bedingungen rasch in **7** umwandelt. Andererseits kann **3a** durch Wasserabspaltung in **4** übergehen. Die Synthese von **3a** gelingt

¹ 30. Mitt.: Photo- und Strahlenchemische Studien. 29. Mitt.: J. REISCH und W. KÖBBERLING, *Pharmazie*, im Druck.

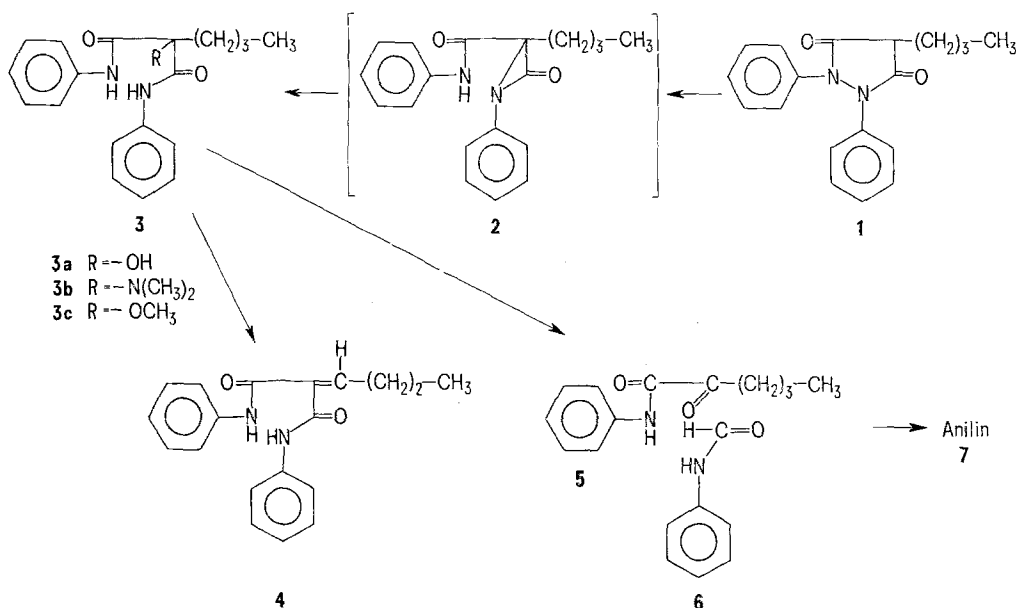
² Aus der in Vorbereitung befindlichen Dissertation J. TRIEBE.

³ J. REISCH und W. F. OSSENKOP, *Pharm. Ztg., Berlin* 116, 1472 (1971); *Arch. Pharmaz.* 306, 155 (1973) und frühere dort zitierte Arbeiten.

⁴ R. W. SCHMID, *Pharm. Ztg., Berlin* 115, 1032 (1970); *Helv. chim. Acta* 53, 2239 (1970).

⁵ J. REISCH, *J. heterocyclic Chem.*, im Druck.

⁶ I. LENGUEL und J. C. SHEEHAN, *Angew. Chem.* 80, 27 (1968).



durch Oxydation von Butylmalonsäuredianilid mit Kaliumpermanganat (analog 7). Andere arzneilich verwendete Dioxypyrazolidine wie Oxyphenbutazon, Monophenylbutazon, Isoprenozolidin werden im wesentlichen nach dem gleichen Zerfallsmechanismus abgebaut².

Summary. The light-induced fragmentation of 4-n-butyl-1,2-diphenyl-pyrazolidindione-3,5 is described. In the presence of protonic, nucleophilic agents, the C-N bond of the intermediate aziridinone is split and **3a-c** resp. **4**, **6** and **7** are formed.

J. REISCH, K. G. WEIDMANN und J. TRIEBE⁸

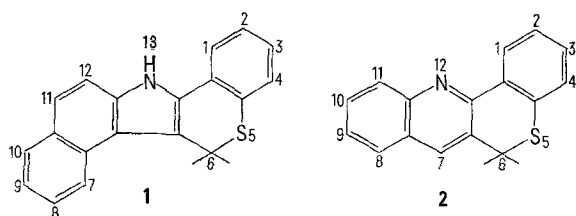
⁷ S. ESKOLA und V. MUOTINEN, Suomen Kemistilehti 20B, 16 (1947); ref. CA 42, 122 (1948).

⁸ Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, D-44 Münster/Westf. (BR Deutschland), und Bundeswehrapotheke Detmold (BR Deutschland), 20. Dezember 1973.

Dérivés trifluorométhylés des [I]benzothiopyrano[4,3-b]indoles et des 6H-[I]benzothiopyrano-[4,3-b]quinoléines

Il y a quelques années nous avons montré que plusieurs benzologues des [I]benzothiopyrano [4,3-b]indoles possédaient une forte activité cancérigène¹. C'est particulièrement le cas du dihydro-6,13[I]benzothiopyrano[4,3-b]benzo[e]indole **1**. Nous avons alors constaté que l'introduction en position 2 de la molécule d'un groupement fortement électro-négatif comme un atome de chlore diminuait considérablement l'activité oncogène. Partant de cette observation nous avons cherché à utiliser un substituant plus électro-négatif; ainsi, dans un travail récent nous avons étendu nos investigations à différents dérivés fluorés des [I] benzothiopyrano [4,3-b]indoles du type **1** et des 6H[I]benzothiopyrano[4,3-b]quinoléines du type **2**².



Un certain nombre de composés de cette dernière famille, dont nous avons décrit la synthèse par ailleurs³

ont présenté un intérêt biologique certain. En effet la molécule de base **2** analogue à la benzo[c]acridine semble être douée d'une activité néoplasique importante⁴ de même que le dérivé fluoré en position 2. Cette activité qui apparaît plus rapidement et avec plus d'intensité dans le cas où l'atome de fluor est fixé sur le sommet 4 semble disparaître totalement dans le cas du composé substitué en 3.

Ces premiers résultats nous ont incités à préparer des dérivés de **1** et **2** porteurs d'autres groupements très électro-négatifs fixés particulièrement sur les sommets 3 ou 4 qui semblent jouer un rôle opposé quant à l'activité oncogène en série fluorée; dans cette optique le groupement trifluorométhyle est apparu digne d'intérêt.

La synthèse des trifluorométhyl-8 et trifluorométhyl-7 thiochromanones-4 (respectivement **5a** et **5b**) qui sont

¹ F. ZAJDELA, N. P. BUU-HOI, P. JACQUIGNON, A. CROISY et F. PÉRIN, J. Nat. Cancer Inst. 46, 1257 (1971).

² A. CROISY, P. JACQUIGNON et A. FRAVOLINI, J. het. Chem. 10, sous presse (1973).

³ P. JACQUIGNON, A. CROISY, A. RICCI et D. BALUCANI, Colln. Czech. chim. Commun. 38, 3862 (1973).

⁴ Les essais biologiques de cette série ainsi que ceux des dérivés fluorés correspondants sont actuellement en cours au laboratoire du Dr F. ZAJDELA. Les résultats cités ne sont que partiels.