

*$\alpha$ -L-Glutamyl-glycyl-L-glutaminsäure-Derivate*

19. *Carbobenzoxy- $\alpha$ -L-glutamyl- $[\gamma$ -methylester]-glycyl-L-glutaminsäure-diäthylester (IX)*: 5.9 g (0.02 Mol) *Carbobenzoxy-L-glutaminsäure- $\gamma$ -methylester*<sup>26)</sup> werden mit 5.9 g (0.02 Mol) *Glycyl-L-glutaminsäure-diäthylester-hydrochlorid (VI)* nach Vorschrift 16. a) verarbeitet. Das krist. Rohprodukt wird durch Lösen in 25 ccm Essigester und Zugeben von 30 ccm Petroläther gereinigt. Ausb. 8.1 g (75% d. Th.) schöne Nadeln (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 3 Vol.-Tln. Essigester, zuletzt aus Essigester-Petroläther 1:1) vom Schmp. 94°.

$$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_{10}\text{N}_3 \text{ (537.5) Ber. C 55.86 H 6.56 N 7.82 Gef. C 55.65 H 6.60 N 7.98}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0.43^\circ \times 2.5/0.1070 \times 1.00 = -10.0^\circ \text{ (96-proz. Äthanol)}$$

20. *Carbobenzoxy- $\alpha$ -L-glutamyl-glycyl-L-glutaminsäure-triäthylester*: 6.2 g *Carbobenzoxy-L-glutaminsäure- $\gamma$ -äthylester*<sup>26)</sup> (0.02 Mol) und 5.9 g (0.02 Mol) *Glycyl-L-glutaminsäure-diäthylester-hydrochlorid (VI)* werden nach 16. a) umgesetzt. Durch Kristallisation aus 40 ccm Essigester werden kugelige Kristalle erhalten. Ausb. 6.25 g (58% d. Th.). Schmp. nach mehrfachem Umkristallisieren 121°.

$$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{N}_3 \text{ (551.6) Ber. N 7.62 Gef. N 7.91}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -0.36^\circ \times 5.0/0.1713 \times 1.00 = -10.5^\circ \text{ (96-proz. Äthanol)}$$

*Di- $[\alpha$ -L-glutamyl]-glycin-Derivat*

21. *Carbobenzoxy-bis- $[\alpha$ -L-glutamyl- $(\gamma$ -methylester)]-glycin-äthylester (X)*: 5.9 g (0.02 Mol) *Carbobenzoxy-L-glutaminsäure- $\gamma$ -methylester*<sup>26)</sup> und 5.7 g  *$\alpha$ -L-Glutamyl- $[\gamma$ -methylester]-glycin-äthylester-hydrochlorid (VIII)* (0.02 Mol) werden nach 16. a) zu einem farblosen Kristallkuchen verarbeitet, der aus Essigester umkristallisiert wird. Ausb. 7.35 g (70% d. Th.) feine, verfilzte Nadeln (nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester und Essigester-Petroläther 2:1) vom Schmp. 140–141°.

$$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{N}_3 \text{ (523.5) Ber. C 55.06 H 6.35 N 8.03 Gef. C 55.64 H 6.52 N 8.13}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0.45^\circ \times 5.00/0.1088 \times 1.00 = -20.6^\circ \text{ (Eisessig)}$$

JAN THESING und ALFRED MÜLLER

## ÜBER EINE NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON $\alpha$ -PYRIDONEN UND DIE SYNTHESE DES NICOTELLINS<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 12. Februar 1957)

Es wird eine Methode beschrieben, die die Darstellung von  $\alpha$ -Pyridonen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen oder Keton-Mannich-Basen und *N*-[Aminoformyl-methyl]-pyridinium-Salzen gestattet. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang erstmalig die Synthese des Tabak-Nebenalkaloids Nicotellin.

Wie wir kürzlich festgestellt haben, reagieren quartäre Salze der Indol-Mannich-Base Gramin (z. B. I) mit *N*-Phenacyl-pyridinium-Salzen(II) schon bei Zimmertemperatur in ausgezeichneter Ausbeute zu Alkylierungsprodukten der Formel III,

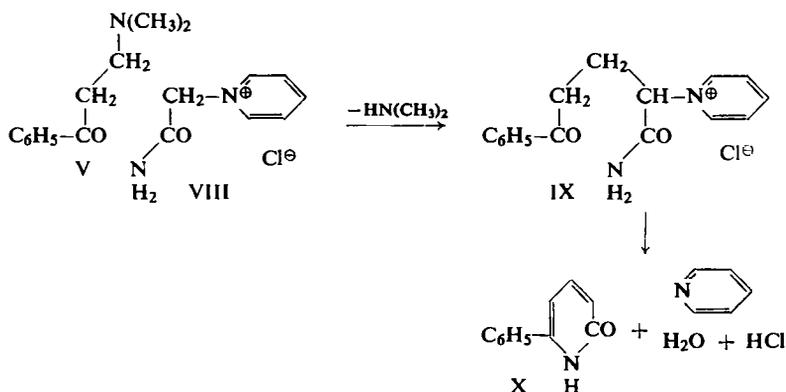
<sup>1)</sup> Der Inhalt der vorliegenden Arbeit stellt einen Teil eines am 20. 10. 1956 bei der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten-Tagung in Karlsruhe gehaltenen Vortrages dar.



1.5-Dicarbonyl-Verbindung vor der Spaltung als Pyridin-Derivat abzufangen, führt ebenfalls in 80-proz. Ausbeute zu VII.

Die beabsichtigte Pyridin-Synthese scheitert also, wenn es nicht gelingt, den Acylrest im Alkylierungsprodukt (z. B. VI) festzuhalten. Nun haben F. KRÖHNKE und W. HEFFE<sup>5)</sup> bereits festgestellt, daß die Geschwindigkeit derartiger solvolytischer Spaltungen u. a. sehr vom Additionsvermögen der Acyl-Gruppe abhängt. Es werden z. B. *p*-Nitrobenzoyl-Reste leichter abhydrolysiert als Benzoyl-Reste, die ja eine gegenüber nucleophilen Agenzien nicht so reaktionsfähige CO-Gruppe besitzen<sup>6)</sup>. Demnach müßte es umgekehrt möglich sein, durch eine Desaktivierung der CO-Gruppe die Hydrolyse zu verhindern. Es lag nahe, diese Desaktivierung des Carbonyls durch die Anfügung einer Amino-Gruppe zum Carbonamid zu bewirken; man hat dann bereits den für die Pyridin-Synthese benötigten Stickstoff im Molekül des Alkylierungsproduktes.

Diese Überlegungen ließen uns *N*-[Aminoformyl-methyl]-pyridinium-Salze (VIII) als Reaktionspartner für die Keto-Mannich-Basen verwenden. Das bei den nachstehend beschriebenen Versuchen von uns verwandte Chlorid VIII ist aus Chloracetamid und Pyridin leicht zugänglich<sup>7)</sup>. Wir konnten dieses Pyridiniumsalz ohne Schwierigkeit durch einfaches Erwärmen mit  $\omega$ -Dimethylamino-propiofenon (V) in alkoholischer Lösung zu IX alkylieren, in dem jetzt ein neues  $\alpha$ -Pyridon-System vorgebildet ist.



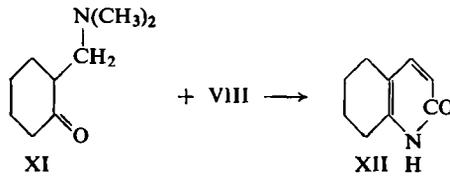
Tatsächlich braucht man das Pyridiniumsalz IX nur über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, dann spaltet es Wasser und Pyridin-hydrochlorid ab, und man erhält in 50-proz. Ausbeute das 6-Phenyl-pyridon-(2) (X). Etwas schonender kann man die Cyclisierung von IX zu X durchführen, wenn man IX in Formamid auf etwa 190° erhitzt. Man arbeitet dann einfach so auf, daß man das abgekühlte Reaktionsgemisch mit Chloroform ausschüttelt. Die letztgenannte Arbeitsweise hat sich gegenüber dem einfachen Schmelzen, z. B. bei der entsprechenden Darstellung des 5.6.7.8-

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 864 [1937].

<sup>6)</sup> Über den Mechanismus dieser, der alkalischen Esterhydrolyse ähnlichen Spaltung vgl. R. G. PEARSON und A. C. SANDY, J. Amer. chem. Soc. 73, 931 [1951], dort weitere Lit.

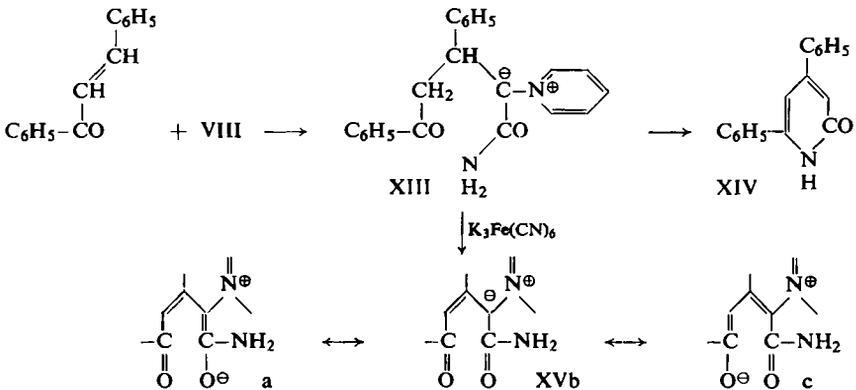
<sup>7)</sup> A. H. COOK, J. DOWNER und B. HORNING, J. chem. Soc. [London] 1941, 506; O. ALBRECHT, J. FREI und R. SALLMANN, Helv. chim. Acta 24, 241 E [1941].

Tetrahydro-carbostyryls (XII) aus 2-Dimethylaminomethyl-cyclohexanon-(1)(XI)<sup>8)</sup> als vorteilhaft erwiesen.



Was nun den Mechanismus der Alkylierung von VIII<sup>9)</sup> mit den Mannich-Basen V oder XI angeht, so muß man annehmen, daß diese Umsetzungen nach dem schon von C. MANNICH<sup>10)</sup> vorgeschlagenen Eliminierungs-Additions-Mechanismus ablaufen<sup>11)</sup>; d. h. die Mannich-Base spaltet zuerst unter dem Einfluß eines basischen Katalysators Amin zum entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton ab, das dann den nucleophilen Partner<sup>9)</sup> im Sinne einer Michael-Addition aufnimmt. Wenn dies richtig ist, so muß man erwarten, daß die beschriebene  $\alpha$ -Pyridon-Synthese auch mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen gelingt.

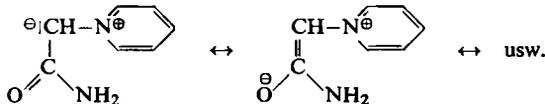
Wir haben dies zuerst am Beispiel der Umsetzung von Benzal-acetophenon mit *N*-[Aminoformyl-methyl]-pyridinium-chlorid (VIII) geprüft: Versetzt man eine me-



thanolische Lösung äquimolarer Mengen dieser beiden Reaktionspartner bei Zimmertemperatur mit der äquimolaren Menge wäßriger Natronlauge, dann kristal-

<sup>8)</sup> C. MANNICH und R. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1874 [1920].

<sup>9)</sup> VIII dürfte im alkalischen Milieu zumindest teilweise als mesomerie-stabilisiertes Betain



vorliegen, das den eigentlichen nucleophilen Partner der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung darstellt; vgl. hierzu F. KRÖHNKE, Angew. Chem. 65, 606 [1953].

<sup>10)</sup> C. MANNICH, W. KOCH und F. BORKOWSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 355 [1937]; Diskussion der Reaktionsmechanismen von Alkylierungen mit Mannich-Basen bei H. HELLMANN, Angew. Chem. 65, 473 [1953].

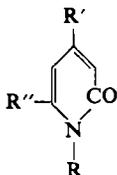
<sup>11)</sup> Dieser Mechanismus wird durch die Beobachtung von H. R. SNYDER und J. H. BREWSTER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1061 [1949], gestützt, daß tertiäre Mannich-Basen aus Ketonen, die nicht in  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone übergehen können, z. B. das  $\beta$ -Dimethylamino-pivalophenon, nicht alkylierend wirken.

liert rasch eine hellgelbe Substanz aus, die nach dem Ergebnis der Analyse das betainartige Michael-Additionsprodukt XIII<sup>12)</sup> ist.

Das in über 90-proz. Ausbeute erhaltliche Betain XIII braucht nun lediglich, am besten unter Zugabe von etwas Eisessig, in alkoholischer Lösung erwärmt zu werden, um es in 85-proz. Ausbeute unter Wasser- und Pyridin-Abspaltung in das entsprechende 4.6-Diphenyl-pyridon-(2) (XIV) zu verwandeln.

Erhitzt man das gelbe Betain XIII hingegen ohne Lösungsmittel auf 150°, so entsteht neben amorphen Reaktionsprodukten ein um H<sub>2</sub>-Atome ärmeres, orange-farbenes Betain, das man in besserer Ausbeute durch Dehydrierung von XIII mit natriumcarbonatalkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung erhalten kann. Während sich im UV-Spektrum von XIII ein Maximum bei 240 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.1) findet, das dem Benzoyl-Rest zugeordnet werden kann<sup>13)</sup>, ist dieses Maximum im Dehydrierungsprodukt verschwunden; wir finden statt dessen eine Verschiebung des zweiten Maximums von 310 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.6) nach 343 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.2). Der in XIII isolierte Benzoyl-Chromophor ist also offenbar bei der Dehydrierung in Konjugation zu den anderen Chromophoren des Moleküls getreten, was in gutem Einklang mit der Formulierung XV a  $\leftrightarrow$  b  $\leftrightarrow$  c für das Dehydrierungsprodukt steht. Das Betain XV zeigt auch beim längeren Erhitzen keine Neigung, unter Wasserabspaltung den vorgebildeten  $\alpha$ -Pyridon-Ring zu schließen, sondern bildet lediglich harzige Zersetzungsprodukte.

Wir haben die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen  $\alpha$ -Pyridon-Synthese an einer Reihe von Beispielen zeigen können: So erhielten wir aus Benzal-acetophenon und *N*-[Methylaminoformyl-methyl]-pyridinium-chlorid das 1-Methyl-4.6-diphenyl-pyridon-(2) (XVI); die Methode eignet sich also auch zur Herstellung 1-substituierter  $\alpha$ -Pyridone. Aus Zimtaldehyd und VIII bekamen wir das 4-Phenyl-pyridon-(2) (XVII) sowie aus Benzalacetone und VIII das 4-Phenyl-6-methyl-pyridon-(2) (XVIII)<sup>14)</sup>.



XVI: R = CH<sub>3</sub>, R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XVII: R = R'' = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XVIII: R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>

Wir haben weiterhin die beschriebene neue Methode zur Herstellung von  $\alpha$ -Pyridonen zur Synthese des Tabak-Nebenalkaloids *Nicotellin* (XXV) herangezogen<sup>15)</sup>. *Nicotellin* wurde erstmalig vor 56 Jahren von A. PICTET und A. ROTSCHY<sup>16)</sup> in geringen Mengen aus einem technischen Tabakextrakt isoliert. Man hielt es lange

<sup>12)</sup> Die anderen mesomeren Grenzstrukturen<sup>9)</sup> für dieses Betain sind zur Vereinfachung weggelassen.

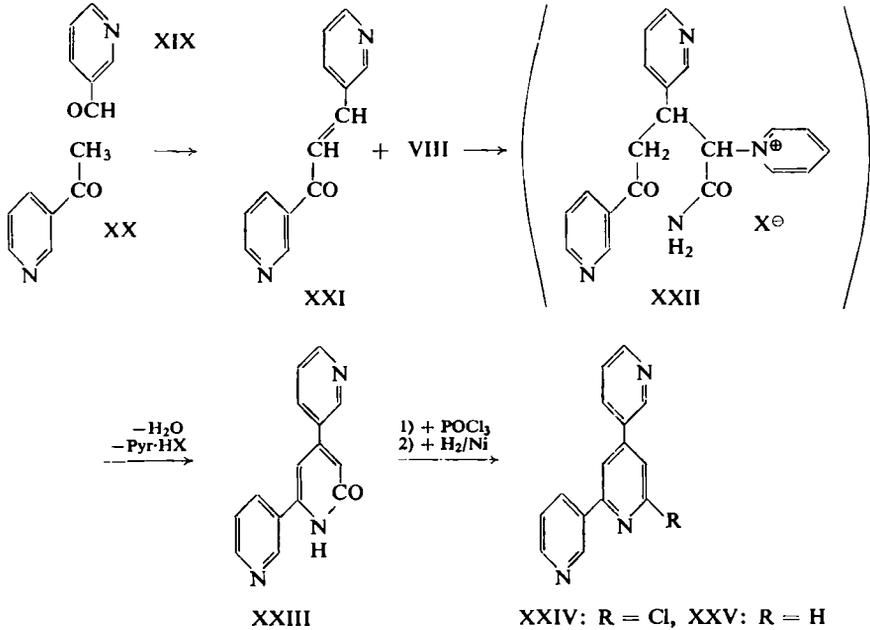
<sup>13)</sup> Das vergleichbare Acetophenon absorbiert bei etwa 240 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.15); vgl. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 3/2 (Thieme Verlag, Stuttgart 1955), S. 695.

<sup>14)</sup> Über weitere Beispiele werden wir später berichten.

<sup>15)</sup> Vgl. J. THESING und A. MÜLLER, *Angew. Chem.* **68**, 577 [1956].

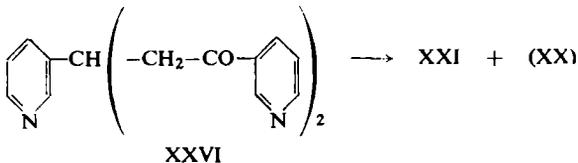
<sup>16)</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 696 [1901]; A. PICTET, *Arch. Pharmaz.* **244**, 388 [1906].

Zeit für ein Dipyridyl, bis kürzlich F. KUFFNER und E. KAISER<sup>17)</sup> zeigen konnten, daß es sich um ein Terpyridyl handelt. KUFFNER<sup>18)</sup> hat dann durch oxydativen Abbau des Nicotellins zu Nicotinsäure und Pyridin-dicarbonsäure-(2.4) die Konstitution eines 2.4-Di-[pyridyl-(3)]-pyridins (XXV) ableiten können. Eine Synthese des Alkaloids stand noch aus<sup>19)</sup>.



Wir sind bei der Synthese des Terpyridyls XXV von 3-Acetyl-pyridin (XX) und Nicotinaldehyd (XIX) ausgegangen, die wir in etwa 0.5-proz. natriumcarbonat-alkalischer Lösung zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton XXI kondensierten.

Mit 10-proz. Natronlauge<sup>20)</sup> erhielten wir dagegen das aus 2 Moll. XX und 1 Mol. XIX gebildete Aldolkondensationsprodukt XXVI. Dieses ließ sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wiederum in XXI und in das unter den Bedingungen allerdings verharzende 3-Acetyl-pyridin (XX) thermisch spalten.



17) Mh. Chem. **85**, 896 [1954]. 18) F. KUFFNER und N. FADERL, Mh. Chem. **87**, 71 [1956].

19) Wie KUFFNER und FADERL<sup>18)</sup> festgestellt haben, ist die von KUFFNER und KAISER<sup>17)</sup> dargestellte Substanz der angeblichen Konstitution XXV ein Gemisch verschiedener Pyridinderivate.

20) J. KLOSA, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **289**, 185 [1956], hat unter den gleichen Bedingungen XIX mit z. B. Acetophenon zum entspr.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton kondensiert.

Aus XXI entstand durch Umsetzung mit *N*-[Aminoformyl-methyl]-pyridiniumchlorid (VIII) bei Zimmertemperatur in methanolisch-alkalischer Lösung das Michael-Additionsprodukt XXII, das nicht in Substanz isoliert, sondern unmittelbar durch gelindes Erwärmen zum Pyridon XXIII cyclisiert wurde. Das so in 80-proz. Ausbeute zugängliche 4.6-Di-[pyridyl-(3)]-pyridon-(2) (XXIII), das bereits das ganze Kohlenstoffgerüst des Nicotellins enthält, ließ sich nun nach bekannten Methoden in XXV überführen: Hierzu wurde es durch 5 stdg. Erhitzen mit Phosphoroxchlorid auf 160° in das Chlornicotellin (XXIV) verwandelt, das bei der Hydrierung mit Raney-Nickel bei 50° und 100 at Wasserstoffdruck in Anwesenheit von Natriumalkoholat<sup>21)</sup> das Terpyridyl XXV vom Schmp. 147.5–148.5° lieferte. Diese Substanz erwies sich sowohl nach Schmp. und Mischprobe der Base und des bei 216–217° schmelzenden Pikrats als auch bei einem Vergleich der IR-Spektren<sup>22)</sup> mit authentischem Nicotellin<sup>23)</sup> von E. NOGA<sup>24)</sup> identisch. Es kann also kein Zweifel mehr bestehen, daß dieses Alkaloid die Konstitution des 2.4-Di-[pyridyl-(3)]-pyridins (XXV) mit der in anderen Naturstoffen noch nicht beobachteten 3.4'-Verknüpfung zweier Pyridinkerne besitzt.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sowie Herrn Prof. CL. SCHÖPF sind wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>25)</sup>

### Pyridiniumsalze

*N*-[3-Benzoyl-propyl]-pyridinium-jodid (VII): Zur siedend heißen Lösung von 0.88 g (5 mMol)  $\omega$ -Dimethylamino-propiofenon (V)<sup>26)</sup> und 0.41 g (5 mMol) wasserfreiem Natriumacetat in 25 ccm absol. Alkohol ließ man eine heiße Lösung von 1.39 g (5 mMol) *N*-Phenacylpyridinium-bromid<sup>27)</sup> in 25 ccm absol. Alkohol zufließen. Das tiefrote Reaktionsgemisch wurde anschließend ½ Stde. zum Sieden erhitzt, der Alkohol i. Vak. bei 40° abdestilliert, der gelbe krist. Rückstand in 10 ccm Wasser gelöst und durch Zugabe von 0.83 g Kaliumjodid das Jodid VII gefällt. Wir erhielten 1.52 g (86% d. Th.) blaßgelber Blättchen vom Schmp. 178 bis 179°. Eine Umkristallisation aus absol. Äthanol veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ONJ (353.2) Ber. C 51.00 H 4.57 N 3.97 J 35.93  
Gef. C 51.30 H 4.73 N 4.09 J 35.58

<sup>21)</sup> Analog haben R. GREWE und A. MONDON, Chem. Ber. **81**, 284 [1948], das 1.3-Dichlor-5.6.7.8-tetrahydro-isochinolin zu 5.6.7.8-Tetrahydro-isochinolin reduziert.

<sup>22)</sup> Für die Überlassung des IR-Spektrums von natürlichem Nicotellin danken wir Herrn Dr. E. KAISER, Urfahr bei Linz.

<sup>23)</sup> Wir verdanken dieses Präparat Herrn Prof. Dr. CL. SCHÖPF, der es seinerseits von Herrn Prof. Dr. F. KUFFNER, Wien, zum Vergleich mit einem von Fri. IRMGARD HAGEL (Dissertation Darmstadt 1949) dargestellten Isomeren des Nicotellins, dem 2.6-Di-[pyridyl-(3)]-pyridin, erhalten hatte. Dieses Isomere des Nicotellins schmilzt bei 82–83°, das Dipikrat bei 263–268° und das Quecksilberchlorid-Doppelsalz bei 235–236°.

<sup>24)</sup> Fachl. Mitt. österr. Tabakregie 1914, Heft 1; zitiert nach C. 1915 I, 434.

<sup>25)</sup> Alle Schmelzpunkte unkorrigiert. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktionen wurden alle in wäßrigem Alkohol durchgeführt. Die UV-Spektren wurden mit einem Unicam-Spektrophotometer SP 500 in Methanol aufgenommen.

<sup>26)</sup> Die nach C. MANNICH und G. HEILNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 359 [1922], Org. Synthesen **23**, 30 [1943], dargestellte Mannich-Base wurde aus ihrem Hydrochlorid mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und wegen ihrer Zersetzlichkeit ohne Destillation verwandt.

<sup>27)</sup> E. BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 3344 [1887]; F. KRÖHNKE, ebenda **66**, 607 [1933].

Ohne Natriumacetat oder bei Zugabe der auf V ber. äquimolaren Menge Eisessig statt Natriumacetat erhielten wir unter den gleichen Versuchsbedingungen 80% d. Th. an VII. Auch beim Versuch, durch 1 stdg. Erhitzen einer wäbr. Lösung äquimolarer Mengen V und II mit wäbr. Ammoniak 2.6-Diphenyl-pyridin zu synthetisieren, erhielten wir 80% d. Th. an VII. Ohne Zusatz von Ammoniak oder eines anderen basischen Katalysators reagiert das Hydrochlorid von V bei 1 stdg. Erhitzen in Alkohol nicht mit II.

*N*-[1-Aminoformyl-3-benzoyl-propyl]-pyridinium-chlorid (IX): Die Lösung von 5.43 g (0.0307 Mol)  $\omega$ -Dimethylamino-propiofenon<sup>25)</sup> (V) und 5.3 g (0.0307 Mol) *N*-[Aminoformyl-methyl]-pyridinium-chlorid (VIII)<sup>7)</sup> in 90 ccm Methanol wurde 3 Stdn. auf 65° erwärmt. Um das hierbei entstehende Dimethylamin zu entfernen, leitete man einen heftigen Stickstoffstrom durch das sich allmählich tiefrot färbende Reaktionsgemisch, der zugleich das Lösungsmittel weitgehend mitnahm. Die letzten Reste Alkohol wurden i. Vak. bei 65° abgedampft und der rotbraune, harzige Rückstand (9.85 g) mit wenig absol. Alkohol angerieben. Man erhielt so 4.34 g (46.4% d. Th.) Kristalle vom unscharfen Schmp. 80—140°; aus absol. Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 187—188°.

$C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$  (304.8) Ber. C 63.05 H 5.62 N 9.19 Cl 11.63  
Gef. C 62.95 H 5.48 N 9.26 Cl 11.66

#### Pyridiniumbetaine

*Betain XIII*: 1.9 g (9.1 mMol) Benzal-acetophenon und 1.57 g (9.1 mMol) *N*-[Aminoformyl-methyl]-pyridinium-chlorid (VIII)<sup>7)</sup> wurden unter gelindem Erwärmen in 27 ccm Methanol gelöst, wieder auf Zimmertemp. abgekühlt und mit 9.1 ccm 1 *n* NaOH versetzt. Hierbei erwärmte sich das Reaktionsgemisch ein wenig, und nach etwa 1 Min. schied sich das leuchtend gelbe *Betain XIII* ab. Nach insgesamt 10 Min.<sup>28)</sup> wurde abgesaugt und 2.96 g (94% d. Th.) an XIII vom Schmp. 147—148° erhalten, der sich beim Umkristallisieren aus Aceton nicht mehr änderte. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 249 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.1$ );  $\lambda_{\max} = 310 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.61$ ).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$  (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13 Gef. C 77.01 H 5.80 N 8.04

Beim 2 stdg. Erhitzen einer alkohol. Lösung äquimolarer Mengen Benzal-acetophenon und VIII ohne Alkali erfolgte keine Umsetzung; die Ausgangssubstanzen wurden unverändert zurückgewonnen.

#### *Betain XV*

a) *Durch Dehydrierung von XIII mit Kaliumhexacyanoferrat (III)*: Die Lösung von 344 mg (1 mMol) XIII in 15 ccm Chloroform wurde 30 Min. mit einer Lösung von 2 mMol Kaliumhexacyanoferrat(III) in 7 ccm Wasser geschüttelt. Dann trennte man die tiefrote Chloroformschicht ab, schüttelte die wäßrige Phase mit Chloroform aus und dampfte das über Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel ab. Als Rückstand erhielten wir eine rote Schmiere, aus der beim Anreiben mit Aceton 130 mg (38% d. Th.) orangefarbiger Nadeln vom Schmp. 217 bis 224° gewonnen wurden. Aus Aceton Nadeln vom Schmp. 229—230°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 343 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.18$ );  $\lambda_{\max} = 428 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.05$ ).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$  (342.4) Ber. C 77.19 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.32 H 5.43 N 7.98

Durch 4 stdg. Erhitzen einer Suspension von XV in Benzol zum Sieden konnte keine Wasserabspaltung erreicht werden, das *Betain XV* blieb unverändert. Auch beim Schmelzen läßt sich keine Wasserabspaltung beobachten, man erhält nur amorphe Zersetzungsprodukte.

b) *Durch Erhitzen von XIII*: Durch 10 Min. langes Erhitzen des *Betains XIII* auf 150°, Auskochen mit Aceton und Einengen des Acetons kann man XV neben amorphen Reaktions-

<sup>28)</sup> Es erwies sich als ungünstig, das Reaktionsgemisch länger aufzubewahren.

produkten in 10-proz. Ausbeute gewinnen. Erhitzt man das Betain 3 Min. auf 200°, so erhält man nur harzige Zersetzungsprodukte.

### *α*-Pyridone

#### 6-Phenyl-pyridon-(2) (X)

a) *Aus IX*: 1.0 g IX wurden im Metallbade gerade geschmolzen, die rote, nach Pyridin riechende Schmelze nach dem Abkühlen mit Wasser angerieben und die dabei erhaltenen Kristalle abgesaugt. Es waren 0.24 g (43% d. Th.) bräunlicher Nadeln vom Schmp. 193–196°; aus Benzol erhielt man 0.2 g reines 6-Phenyl-pyridon-(2) (X) in farblosen Nadeln vom Schmp. 196–197° (Lit.<sup>29)</sup>: Schmp. 197°). Die Substanz kann auch durch Sublimation i. Vak. gereinigt werden.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.10 H 5.27 N 8.08

X gibt in alkohol. Lösung eine rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion<sup>30</sup>).

b) *Aus V und VIII*: Die Lösung von 1.77 g (0.01 Mol) V<sup>26)</sup> und 1.72 g (0.01 Mol) VIII<sup>7)</sup> in 40 ccm Methanol wurde unter Durchleiten eines Stickstoffstromes auf 65° erwärmt. Nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels gab man noch zweimal je 10 ccm Methanol zu dem Reaktionsgemisch und dampfte wieder zur Trockne ein. Nach insgesamt 3 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen; es waren bis dahin 76% d. Th. Dimethylamin aus dem Reaktionsgemisch entwichen. Die letzten Spuren Lösungsmittel wurden nun bei 65° i. Vak. entfernt und das zurückbleibende rote Harz 10 Min. auf 210–220° erhitzt. Anschließend kochte man die nach Pyridin riechende Schmelze dreimal mit je 50 ccm Benzol aus und erhielt beim Abkühlen und Einengen des Benzols 0.85 g (49.6% d. Th.) an X vom Schmp. 186–194°. Aus Benzol 0.72 g (42% d. Th.) reines 6-Phenyl-pyridon-(2) vom Schmp. 196–197°.

In einem anderen Versuch wurde das harzige, rote Reaktionsprodukt nicht auf 210–220° ohne Lösungsmittel, sondern mit 2 ccm Eisessig und 20 ccm Formamid 2 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen schüttelte man die Formamidlösung viermal mit je 20 ccm Chloroform aus und trocknete den Auszug über Natriumsulfat. Das Chloroform wurde abdestilliert, geringe Mengen Formamid i. Vak. bei 170° entfernt und der Rückstand mit wenig Wasser angerieben. Ausb.: 0.95 g (55.5%) X vom Rohschmp. 170–180°; aus Benzol Schmp. 196–197°.

5.6.7.8-Tetrahydro-chinolon-(2) (XII): Die Lösung von 1.55 g (0.01 Mol) frisch destilliertem 2-Dimethylaminomethyl-cyclohexanon-(1) (XI)<sup>8)</sup> und 1.72 g (0.01 Mol) VIII<sup>7)</sup> in 40 ccm Methanol wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 2 ccm Eisessig und 20 ccm Formamid 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Man arbeitete, wie im vorigen Versuch beschrieben, auf und erhielt durch Auskochen des Chloroform-Rückstandes mit Wasser 0.43 g XII (28.8% d. Th.) vom Schmp. 190–200°; aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 202–203° (Lit.<sup>31)</sup>: 202–203°). Die Substanz gab die in der Lit.<sup>31)</sup> beschriebene rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in alkoholischer Lösung.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON (149.2) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39 Gef. C 72.24 H 7.64 N 9.27

Bei einem Versuch, bei dem der Pyridon-Ringschluß durch einfaches Schmelzen durchgeführt wurde, erhielten wir nur 21.5% d. Th. an XII.

#### 4.6-Diphenyl-pyridon-(2) (XIV)

a) *Aus Benzal-acetophenon und VIII*: 2.08 g (0.01 Mol) Benzal-acetophenon und 1.72 g (0.01 Mol) VIII<sup>7)</sup> wurden warm in 30 ccm Methanol gelöst, nach dem Erkalten mit 10 ccm

<sup>29)</sup> J. A. LEBEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1673 [1896].

<sup>30)</sup> C. BARAT, J. Indian chem. Soc. **8**, 810 [1931] (zit. nach C. 1932 I, 3404).

<sup>31)</sup> H. K. SEN GUPTA, J. chem. Soc. [London] **107**, 1357 [1915].

1 *n* NaOH versetzt und das ausfallende Betain nach insgesamt 10 Min.<sup>28)</sup> langem Aufbewahren durch Zugabe von 20 ccm Eisessig wieder gelöst. Die grüne Reaktionslösung wurde nun i. Vak. auf dem Wasserbad innerhalb von 2 Stdn. langsam eingedampft, der nach Pyridin riechende Rückstand mit wenig Wasser angerieben und abgesaugt. Ausb.: 2.02 g (82% d. Th.) 4.6-Diphenyl-pyridon-(2) vom Schmp. 195–205°; aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 210–211° (Lit.<sup>32)</sup>: 208°).

$C_{17}H_{13}ON$  (247.3) Ber. C 82.57 H 5.30 N 5.66 Gef. C 82.44 H 5.36 N 5.81

XIV gibt eine rote  $FeCl_3$ -Reaktion.

b) *Aus dem Betain XIII*: Völlig analog erhält man XIV, wenn man die Suspension von 1.0 g XIII in 150 ccm Methanol durch Zugabe von 20 ccm Eisessig in Lösung bringt und auf dem Wasserbad i. Vak. zur Trockne eindampft. XIV wurde, wie unter a) beschrieben, isoliert und in 85-proz. Ausbeute mit dem Rohschmp. 205–208° erhalten; Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Präparat ohne Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Arbeitet man ohne Eisessig oder ohne Methanol, so sinkt die Ausbeute an XIV beträchtlich ab (42–46% d. Th.).

4-Phenyl-pyridon-(2) (XVII): Zur gelben Lösung von 2.58 g (0.015 Mol) VIII<sup>7)</sup> und 15 ccm 1 *n* NaOH in 30 ccm Methanol gab man bei Zimmertemperatur die Lösung von 1.32 g (0.010 Mol) Zimtaldehyd in 10 ccm Methanol, versetzte nach 10 Min. das rote Reaktionsgemisch mit 30 ccm Eisessig und dampfte i. Vak. ein. Der ölige, rote Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Wasser, und man erhielt 0.81 g (47.3% d. Th.) farbloses 4-Phenyl-pyridon-(2) vom Schmp. 215–220°. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 227–228°, die eine rote  $FeCl_3$ -Reaktion gaben.

$C_{11}H_9ON$  (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.20 H 5.59 N 8.37

Bei Verwendung äquimolarer Mengen Zimtaldehyd und VIII ist die Ausbeute an XVII etwas geringer (41.5%), der Reinheitsgrad des Rohprodukts jedoch etwas besser (Rohschmp. 220–225°).

4-Phenyl-6-methyl-pyridon-(2) (XVIII): Zur Lösung von 1.72 g (0.01 Mol) VIII<sup>7)</sup> in 20 ccm Methanol gab man zuerst 10 ccm 1 *n* NaOH und anschließend die Lösung von 1.46 g (0.01 Mol) Benzalaceton in 10 ccm Methanol. Nach 10 Min. Reaktionsdauer säuerte man die rote Lösung mit 10 ccm Eisessig an, wobei die Farbe nach Grün umschlug. Nun wurde das Lösungsmittel innerhalb von 2 Stdn. i. Vak. abdestilliert und der nach Pyridin riechende krist. Rückstand mit 10 ccm Wasser angerieben, wobei 1.1 g (59.5% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 195–200° erhalten wurden. Aus Aceton Schmp. 204–205° (Lit.<sup>33)</sup>: 207–208°. Die Substanz gibt eine rote  $FeCl_3$ -Reaktion.

$C_{12}H_{11}ON$  (185.2) Ber. C 77.82 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.55 H 5.83 N 7.67

Bei der Durchführung des gleichen Versuchs mit einem Überschuß an VIII (0.015 statt 0.010 Mol) erhielten wir nur 44.5% an XVIII.

1-Methyl-4.6-diphenyl-pyridon-(2) (XVI): Das benötigte *N*-[Methylaminoformyl-methyl]-pyridinium-chlorid wurde durch kurzes Erhitzen äquimolarer Mengen *N*-Methyl-chloracetamid<sup>34)</sup> mit Pyridin auf 80° hergestellt. Durch Umfällen aus Alkohol/Aceton erhielt man die hygroskopische Substanz mit dem Schmp. 191–192°, die zur Analyse bei 100° i. Hochvak. getrocknet wurde, wobei ein Gewichtsverlust von 9.0% auftrat (Ber. für 1  $H_2O$ : 8.8%).

$C_8H_{11}ON_2Cl$  (186.6) Ber. C 51.47 H 5.94 Gef. C 51.37 H 6.00

<sup>32)</sup> E. v. MEYER, J. prakt. Chem. (2) 90, 46 [1914].

<sup>33)</sup> S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] 75, 413 [1899]; J. C. BARDHAN, ebenda 1929, 2229.

<sup>34)</sup> W. A. JACOBS, M. HEIDELBERGER und J. P. ROLF, J. Amer. chem. Soc. 41, 458 [1919].

Zur Darstellung von XVI versetzte man die Lösung von 0.93 g (5 mMol) *N*-[Methylaminoformyl-methyl]-pyridinium-chlorid und 1.04 g (5 mMol) Benzal-acetophenon in 15 ccm Methanol mit 0.35 g (2.5 mMol) 33-proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung und kochte  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß. Dann destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhitzte den harzigen, roten Rückstand 7 Min. auf 205°. Die Schmelze wurde mit zweimal 100 ccm Petroläther ausgekocht und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand kristallisierte nach 2 Tagen; es waren 0.74 g (57% d.Th.) an XVI vom Schmp. 88–98°. Aus Petroläther: Schmp. 102–103°.

$C_{18}H_{15}ON$  (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 82.80 H 5.88 N 5.58

### Nicotellin

#### 1.3-Di-[pyridyl-(3)]-propenon (XXI) aus XIX und XX

a) *In natriumcarbonatalkalischer Lösung*: Die Lösung von 12.1 g (0.1 Mol) 3-Acetyl-pyridin (XX)<sup>35</sup> und 10.7 g (0.1 Mol) Nicotinaldehyd (XIX) in 300 ccm Wasser wurde mit 20 ccm 10-proz. wäßriger Natriumcarbonatlösung versetzt, der nach etwa 20 Min. ausgeschiedene farblose, voluminöse Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Es waren 8.86 g (42.2% d. Th.) vom Schmp. 100–120°. Durch Aussalzen mit Natriumchlorid wurden nochmals 5.87 g (28%) XXI vom Schmp. 90–120° gewonnen. Aus Wasser erhält man verfilzte Nadeln vom Schmp. 143°.

$C_{13}H_{10}ON_2$  (210.2) Ber. C 74.27 H 4.79 N 13.33 Gef. C 74.61 H 5.06 N 13.10

Noch bessere Ergebnisse wurden in konzentrierterer Lösung erhalten. So lieferte ein Ansatz, bei dem je 0.05 Mol XIX und XX in insgesamt 3 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung versetzt wurde, 95% d. Th. an rohem XXI vom Schmp. 80–115°.

b) *In natronalkalischer Lösung*: Die Lösung von 1.63 g (0.0135 Mol) XX und 2.5 g (0.0234 Mol) XIX in 41 ccm Wasser wurde mit 5.5 ccm 1 *n* NaOH versetzt und das nach kurzer Zeit abgeschiedene XXI abgesaugt; Ausb.: 1.51 g (53% d. Th.) vom Schmp. 141–143°.

c) *Ohne Alkali*: Aus einer Lösung von je 0.01 Mol XIX und XX in 30 ccm Wasser schied sich nach 1 Stde. 1.49 g (71%) rohes XXI vom Schmp. 105–120° ab.

d) *Durch thermische Spaltung von XXVI*: 1.15 g XXVI wurden gerade geschmolzen, die Schmelze mit Wasser angerieben und die erhaltenen Kristalle abgesaugt. Es waren 0.70 g (96% d. Th.) XXI vom Schmp. 110–130°; aus Wasser erhielt man 0.3 g XXI vom Schmp. 135–140°; keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit aus XIX und XX dargestelltem XXI vom Schmp. 143°.

Aus der Mutterlauge ließ sich das als Nebenprodukt primär gebildete 3-Acetyl-pyridin (XX) nicht mehr als Quecksilberchlorid-Additionsprodukt vom Schmp. 158<sup>36</sup>) isolieren. Statt dessen entstand bei der Zugabe von HgCl<sub>2</sub> eine höher schmelzende Substanz, Schmp. 210–220°, die wir nicht weiter untersucht haben.

1.3.5-Tri-[pyridyl-(3)]-pentandion-(1.5) (XXVI): Zur Mischung von je 0.01 Mol XIX und XX ließ man unter Rühren und Kühlen mit Eis innerhalb von 10 Min. 10 ccm 10-proz. wäßrige Natronlauge zutropfen<sup>20</sup>). Schon nach Zugabe des ersten Tropfens erwärmte sich das Gemisch stark, und es schied sich ein dunkles Harz ab, das nach 8 Tagen kristallisierte. Es wurde abgesaugt und mit Wasser farblos gewaschen. Ausb.: 1.30 g (78.5% d. Th.) vom Schmp. 225–232° (Zers.). Nach dem Umfällen aus absol. Alkohol/Cyclohexan stieg der

<sup>35</sup>) Die Substanz wurde nach F. B. LAFORGE, J. Amer. chem. Soc. 50, 2477 [1928], aus 3-Cyan-pyridin und Methylmagnesiumjodid hergestellt.

<sup>36</sup>) C. ENGLER und W. KIBY, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 597 [1889].

Schmelzpunkt auf 248–258°. Die Substanz schmilzt offenbar so unscharf, weil sie beim Erhitzen in XXI und XX zerfällt (s. o.).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$  (331.3) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.68 Gef. C 72.67 H 5.16 N 12.44

4.6-Di-[pyridyl-(3)]-pyridon-(2) (XXIII): Die Lösung von 1.05 g (5 mMol) XXI und 0.86 g (5 mMol) VIII<sup>7)</sup> in 25 ccm absol. Methanol wurde mit 6.25 ccm 0.8 *n* absol. methanolischer NaOH versetzt, die tiefrote Reaktionslösung 30 Min. bei Zimmertemp. aufbewahrt und mit 20 ccm Eisessig angesäuert, wobei Farbumschlag nach Gelb eintrat. Nun dampfte man i. Vak. ein und sublimierte den Rückstand bei 20 Torr und einer Badtemp. von etwa 330°. Ausb.: 1.0 g (80% d. Th.) XXIII vom Schmp. 270–280°. Aus Wasser oder Dioxan farblose Nadeln vom Schmp. 282°.

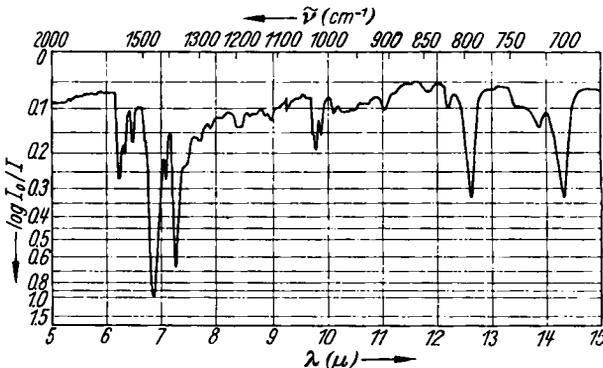
$C_{15}H_{11}ON_3$  (249.3) Ber. C 72.27 H 4.45 N 16.86 Gef. C 72.14 H 4.56 N 16.79

Das Pyridon gibt eine rote  $FeCl_3$ -Reaktion.

2-Chlor-4.6-di-[pyridyl-(3)]-pyridin (XXIV): 5.0 g XXIII wurden mit 35 ccm Phosphoroxychlorid übergossen, wobei sich das Gemisch stark erwärmte, und 5 Stdn. in der Bombe auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen machte man das schwarze Reaktionsgemisch mit 110 ccm 2 *n* NaOH alkalisch und schüttelte zehnmal mit je 100 ccm Äther aus. Als Ätherrückstand blieben 1.5 g (28% d. Th.) bräunlicher Nadeln vom Schmp. 199–202°. Zur Reinigung behandelte man die methanol. Lösung von XXIV mit Aktivkohle, filtrierte ab und engte das Lösungsmittel ein, wobei XXIV in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 206° auskristallisierte. Eine Umkristallisation aus Dioxan veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_{15}H_{10}N_3Cl$  (267.7) Ber. C 67.29 H 3.76 N 15.70 Cl 13.24  
Gef. C 66.90 H 3.99 N 15.80 Cl 13.32

Nicotellin (XXV): 0.35 g reines XXIV wurden in 50 ccm absol. Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol versetzt. Dann gab man etwa 5 g Raney-Nickel zu und hydrierte 3 Stdn. bei 50° und 100 at Wasserstoffdruck<sup>21)</sup>. Nach dem Erkalten saugte man vom Katalysator ab und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit 2 *n* NaOH durchgerieben, um etwa gebildetes Pyridon XXIII abzutrennen, und abgesaugt. Den Filterrückstand (0.30 g vom Schmp. 115–130°) kristallisierte man dreimal aus Wasser um und erhielt 0.14 g reines Nicotellin (XXV) vom Schmp. 147.5–148.5°. Die



IR-Spektrum des Nicotellins (synthet. Präparat) in Nujol-Emulsion

so erhaltene Substanz gab mit natürlichem Nicotellin vom Schmp. 147–148<sup>23)</sup> keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, ihr in Nujol aufgenommenes IR-Spektrum (Abbild.) stimmte mit dem IR-Spektrum eines authent. Präparats<sup>22)</sup> sehr gut überein.

$C_{15}H_{11}N_3$  (233.3) Ber. C 77.23 H 4.75 N 18.02 Gef. C 76.88 H 4.91 N 17.66

Das *Pikrat von XXV* fiel, wie von KUFFNER und KAISER<sup>17)</sup> beschrieben, aus Methanol als hellgelbes Gel, das beim Erwärmen auf dem Wasserbad kristallisierte. Aus Methanol schmolz die Substanz konstant bei 216–217° (Zers.) (Lit.<sup>17)</sup>: 219°). Sie gab mit authent. Nicotellin-pikrat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

HANS-G. BOIT und LIESELOTTE PAUL

## ÜBER IMPERIALIN, II<sup>1)</sup>

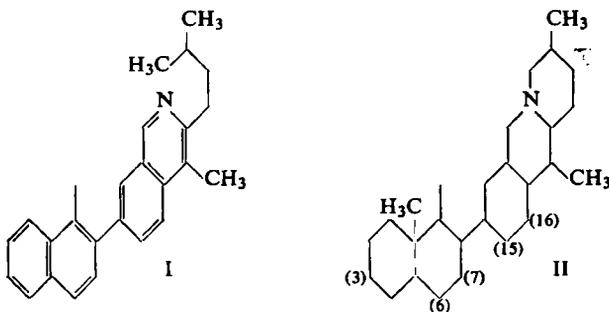
Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 18. Februar 1957)

Sipeimin erweist sich als identisch mit Imperialin. Das Alkaloid enthält eine sek. alkoholische und eine Keto-Gruppe, die zwei verschiedenen sechsgliedrigen Ringen des Cevan-Gerüsts angehören, sowie eine tert. Hydroxy-Gruppe.

In der I. Mittel.<sup>1)</sup> wurde über die Isolierung eines Alkaloids  $C_{27}H_{43}O_3N$ , Schmp. 267°,  $[\alpha]_D$ :  $-38.5^\circ$ , aus Zwiebeln von *Fritillaria imperialis* berichtet, bei dem es sich zweifellos um das von K. FRAGNER<sup>2)</sup> in der gleichen Pflanze entdeckte Imperialin handelte<sup>3)</sup>. Kürzlich haben nun T.-T. CHU und J.-Y. LOH<sup>4)</sup> in der aus einer *Fritillaria*-Art bereiteten chinesischen Droge Si-Pei-Mu ein vermeintlich neues, als Sipeimin bezeichnetes Alkaloid  $C_{27}H_{43}O_3N$ , Schmp. 269°,  $[\alpha]_D$ :  $-33.8^\circ$ , aufgefunden, das in seinen Eigenschaften eine auffallende Übereinstimmung mit dem Imperialin zeigte. Da uns Hr. Prof. CHU freundlicherweise Proben von Sipeimin und Sipeimin-oxim zur Verfügung stellte, konnten wir diese mit Imperialin bzw. Imperialin-oxim direkt vergleichen, wobei die vermutete Identität durch die Misch-Schmelzpunkte und die völlige Übereinstimmung der IR-Spektren bestätigt wurde.

Imperialin ist als gesättigte tertiäre Base mit einer sek. alkoholischen und einer Keto-Gruppe sowie 3 C-CH<sub>3</sub>-Gruppen beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die chinesischen



1) I. Mittel.: H.-G. BOIT, Chem. Ber. 87, 472 [1954].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 3284 [1888].

3) Nach einer Privatmittel. von Dr. J. STANĚK (Prag) sind die Imperialin-Präparate von FRAGNER in Verlust geraten, so daß ein unmittelbarer Vergleich nicht mehr vorgenommen werden kann. Da jedoch das fragliche Alkaloid im Schmp. und in der spezif. Drehung mit Imperialin befriedigend übereinstimmt und überdies wie Imperialin als einziges Alkaloid aus dem Basengemisch von *Fritillaria imperialis* leicht isoliert werden kann, dürfte an der Identität nicht zu zweifeln sein.

4) Acta chim. sinica 21, 241 [1955] (C. 1956, 12566).