

Das Styphnat der Base krystallisierte aus Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 184—184,5° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,764 mg Subst. gaben 6,050 mg CO₂ und 1,545 mg H₂O
C₁₃H₁₆O₈N₄ Ber. C 43,82 H 4,53%
Gef. „ 43,87 „ 4,60%

Das Pikrolonat bildete aus Methanol orangefarbene Plättchen vom Smp. 239,5° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,650 mg Subst. gaben 7,274 mg CO₂ und 1,808 mg H₂O
C₁₇H₂₁O₅N₅ Ber. C 54,39 H 5,64%
Gef. „ 54,39 „ 5,54%

Bei einem Hydrierungsversuch unter Einsatz von 80 mg Base in 2,5 cm³ Methanol mit einem vorhydrierten Katalysator aus 20 mg Platinoxid wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

110 mg Base wurde 18 Stunden mit 3 cm³ konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde das Hydrochlorid der Base mit Natriumpikrat in das Pikrat des Ausgangsproduktes übergeführt.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

19. Versuche zur Herstellung von 3-Vinyl-piperidinen

von V. Prelog und E. Moor.

(23. XII. 44.)

Für die Herstellung des Homomerochinens (β -[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-propionsäure), eines Zwischenproduktes für Synthesen in der China-Alkaloid-Reihe¹⁾, sind Reaktionen, welche zu 3-Vinyl-piperidin-Derivaten führen, von Wichtigkeit. Nach Angaben von A. Lipp und E. Widmann²⁾, sowie von H. A. Iddles, E. H. Lang und D. C. Gregg³⁾ sollen die 3-Vinyl-piperidine Ia bzw. Ib leicht durch saure Wasserabspaltungsmittel aus den 3-(α -Oxy-äthyl)-piperidinen IIa bzw. IIb entstehen. Da sowohl die Konstitution als auch die Einheitlichkeit der beschriebenen ungesättigten Basen nicht als bewiesen betrachtet werden kann, untersuchten wir etwas eingehender die ungesättigten Basen, welche aus dem leicht zugänglichen Gemisch der diastereomeren 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidine (IIc)⁴⁾ durch Wasserabspaltung entstehen. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei der

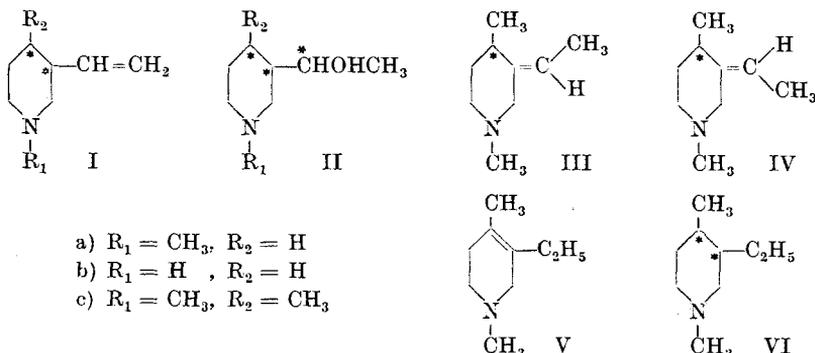
¹⁾ Vgl. M. Prčštnik und V. Prelog, Helv. **26**, 1965 (1943).

²⁾ A. **289**, 173 (1896); **294**, 135, 149 (1897); **409**, 79 (1915).

³⁾ Am. Soc. **59**, 1945 (1937).

⁴⁾ V. Prelog, A. Komzak und E. Moor, Helv. **25**, 1661 (1942).

Frage gewidmet, ob die in reinem Zustand isolierbaren Basen wirklich die Konstitution der 3-Vinyl-piperidine (Ic) besitzen oder nicht.



Die Wasserabspaltung wurde nach drei verschiedenen Verfahren durchgeführt: a) mit Phosphorpentoxyd in Toluol¹⁾, b) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure²⁾, c) durch thermische Spaltung des Xanthogensäure-esters³⁾.

Aus beiden nach a) und b) erhaltenen Produkten wurden über die kristallisierten Salze mit Pikrolonsäure bzw. Pikrinsäure in reinem Zustand zwei isomere ungesättigte Basen $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ isoliert, während nach c) eine dritte Base von derselben Zusammensetzung erhalten werden konnte. Alle drei isomeren Verbindungen gingen durch katalytische Hydrierung in eine und dieselbe gesättigte Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ über, welche wohl die Konstitution eines 1,4-Dimethyl-3-äthyl-piperidins (VI) besitzt⁴⁾.

Über die Lage der Doppelbindung in den nach a) und b) erhaltenen ungesättigten Verbindungen gaben die Ergebnisse der quantitativen Oxydation mit Chromsäure nach *Kuhn-Roth*⁵⁾ Auskunft. Die beiden ungesättigten Basen gaben dabei 2 Mol Essigsäure. 1 Mol Essigsäure verdankt seine Bildung der Methyl-Gruppe am Kohlenstoffatom 4 des Piperidin-Ringes. Dies konnte durch die Oxydation des gesättigten 1,4-Dimethyl-3-äthyl-piperidins (VI) bestätigt werden, welches unter gleichen Bedingungen 1 Mol Essigsäure liefert. Die Bildung eines zweiten Mols Essigsäure bei der Oxydation der ungesättigten Basen lässt sich nur durch die Anwesenheit einer Äthyliden-Gruppe in der Molekel ungezwungen erklären⁶⁾. Es bilden sich dem-

¹⁾ Vgl. *R. Merchant* und *C. S. Marvel*, *Am. Soc.* **50**, 1197 (1928).

²⁾ Vgl. *A.* **294**, 135, 149 (1897).

³⁾ Vgl. *L. Tschugaeff*, *B.* **32**, 3332 (1899); **42**, 4631 (1909); *A.* **375**, 288 (1910).

⁴⁾ Da bei der Hydrierung die Bildung von *cis*-Derivaten bevorzugt wird, handelt es sich wahrscheinlich um die *cis*-Form. ⁵⁾ *B.* **66**, 1274 (1933).

⁶⁾ *T. A. Henry*, *W. Solomon* und *E. M. Gibbs*, *Soc.* **1937**, 592, erhielten in der China-Alkaloid-Reihe nach *Kuhn-Roth* aus Verbindungen mit einer Äthyliden-Gruppe 1 Mol Essigsäure, während sich aus den Isomeren mit der Doppelbindung in anderen Lagen keine Essigsäure bildete.

nach durch saure Wasserabspaltungsmittel aus den 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidinen (IIc) hauptsächlich die beiden stereoisomeren 1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidine III und IV. Es muss allerdings erwähnt werden, dass nur etwa $\frac{1}{3}$ der entstandenen ungesättigten Basen in Form reiner, krystallisierter Derivate erfasst werden konnte, da sowohl das Gemisch der Wasserabspaltungsprodukte als auch die reinen isolierten Basen schon nach kurzem Stehen an der Luft in dunkel gefärbte, harzige Produkte übergehen, was eine quantitativere Durchführung der Trennungsoperation verunmöglichte.

Die dritte, durch thermische Spaltung des Xanthogensäureesters erhaltene, isomere ungesättigte Base $C_9H_{17}N$ konnte durch Vergleich mit einer nach V. Prelog und A. Komzak¹⁾ hergestellten Verbindung als 1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (V) identifiziert werden. Die Doppelbindung ist hier nach der Entstehung in den Piperidin-Ring gewandert. Erwartungsgemäss erhielten wir aus dieser Base durch Oxydation mit Chromsäure nur 1 Mol Essigsäure.

Es wurden also in keinem der untersuchten Fälle Derivate des 3-Vinyl-piperidins isoliert. Die Wasserabspaltung aus 3-(α -Oxy-äthyl)-piperidinen eignet sich demnach nach unseren Erfahrungen, im Gegensatz zu älteren Literaturangaben, nicht zur Herstellung solcher Verbindungen. Im Zusammenhang damit soll erwähnt werden, dass es in der allerletzten Zeit R. B. Woodward und W. E. Doering²⁾ gelungen ist, die für die Synthese der China-Alkaloide wichtige β -[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-propionsäure aus dem entsprechenden 3-(α -Amino-äthyl)-piperidin-Derivat durch erschöpfende Methylierung herzustellen.

Experimenteller Teil³⁾.

(Mitbearbeitet von A. Komzak und P. Meister.)

a) Wasserabspaltung aus den 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidinen mit Phosphorpentoxyd in Toluol.

12,2 g des 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidin-Gemisches⁴⁾ wurden in 80 cm³ trockenem Toluol gelöst und während 30 Minuten in eine siedende Mischung von 85 cm³ Toluol und 85 g Phosphorpentoxyd unter Feuchtigkeitsausschluss eingetroppt. Nach weiteren 30 Minuten destillierte man das Toluol ab und erhitzte den Rückstand 2 Stunden auf 140—150° und dann noch 30 Minuten auf 180—190°. Nach dem Abkühlen wurde die zerstoßene Schmelze mit 500 g Eis zersetzt. Das restliche Toluol entfernte man mit Wasserdampf, worauf die stark gekühlte Lösung mit 30-proz. Kalilauge vorsichtig alkalisch gemacht wurde. Die freigesetzten Basen destillierte man mit Wasserdampf. Aus den Destillaten erhielt man durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln mit

¹⁾ B. 74, 1705 (1941).

²⁾ Am. Soc. 66, 849 (1944).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die festen Verbindungen wurden zur Analyse meistens bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

⁴⁾ Helv. 25, 1661 (1942).

Äther und Destillation die rohen ungesättigten Basen. Bei 12 mm gingen zwischen 61—69° 8,51 g (78,8% der Theorie) des farblosen, eigentümlich riechenden, öligen Basengemisches über.

3,775 mg Subst. gaben 10,722 mg CO₂ und 3,989 mg H₂O
 $C_9H_{17}N$ Ber. C 77,63 H 12,31%
 Gef. „ 77,51 „ 11,82%

Bei einem zweiten Ansatz erhielten wir aus 10,6 g Ausgangsprodukt 8,36 g (76,4% der Theorie) an ungesättigten Basen.

14,4 g des Gemisches der ungesättigten Basen wurden mit wenig Methanol verdünnt und mit einer heissen Lösung von 33 g Pikrinsäure in 100 cm³ Methanol versetzt. Über Nacht schied sich ein gelbes Pikrat aus, und eine weitere Menge erhielt man durch Eindampfen der Mutterlaugen. Diese Pikrate wurden nach dem Dreieckschema aus Methanol umgelöst, wodurch 3,1 g einer konstant bei 140—141° schmelzenden Verbindung gewonnen werden konnten. Aus den Mutterlaugen fielen durch Verdünnen mit $\frac{1}{4}$ Volumen Wasser etwa 11 g eines zähflüssigen Produktes aus, welches mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung gespalten wurde. Die durch Destillation mit Wasserdampf und Extraktion mit Äther daraus auf übliche Weise regenerierte Base (2,8 g) wurde in 10 cm³ Aceton gelöst und mit einer Lösung von 5,83 g Pikrolonsäure in Aceton versetzt. Über Nacht schieden sich 3,2 g eines Pikrolonates vom Smp. 198—202° aus, welches nach dem Dreieckschema bis zu dem konstanten Smp. 205—206° umgelöst wurde. Aus den Mutterlaugen wurde wieder die freie Base regeneriert und mit Pikrinsäure gefällt, wodurch weitere Mengen des Pikrates vom Smp. 140—141° abgeschieden wurden. Das gleiche Verfahren wurde mit allen Mutterlaugen noch einige Male wiederholt, bis sich schliesslich keine krystallisierten Produkte mehr abtrennen liessen. Insgesamt wurden so 5,0 g des Pikrolonates vom Smp. 205—206° (s. weiter bei α -1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin) und 5,8 g des Pikrates vom Smp. 140—141° (s. weiter bei β -1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin) isoliert, was ungefähr 30% der Theorie an Ausgangsprodukt entspricht.

b) Wasserabspaltung aus den 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidinen mit konz. Salzsäure,

7 g des 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidin-Gemisches erhitzte man mit 17,5 cm³ konz. Salzsäure 2 Stunden im Einschliessrohr auf 100°. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und die Basen auf übliche Weise isoliert. Durch Fraktionierung erhielt man daraus 2,85 g (46% der Theorie) ungesättigte Basen vom Sdp. 12 mm 70—80°. Das Gemisch wurde mit der berechneten Menge Pikrolonsäure in Methanol versetzt. Aus der Lösung krystallisierte zuerst das Pikrolonat vom Smp. 205—206° (s. weiter bei α -1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin), während aus den Mutterlaugen nach längerem Stehen ein zweites Pikrolonat vom Smp. 173° erhalten werden konnte (s. weiter bei β -1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin).

c) Wasserabspaltung aus den 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidinen durch thermische Spaltung des Xanthogensäure-esters.

4,3 g Kalium wurden in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von 14 g des 1,4-Dimethyl-3-(α -oxy-äthyl)-piperidin-Gemisches in 10 cm³ trockenem Toluol eingetragen. Die vom überschüssigen Kalium abgegossene und mit 35 cm³ absolutem Äther verdünnte Lösung wurde zuerst mit 6,8 g frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff und dann mit 13,0 g Methyl-jodid versetzt, worauf man das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmte und zuletzt bei gewöhnlichem Druck destillierte. Das Destillat wurde im Vakuum fraktioniert und die Fraktion Sdp. 12 mm 56—87° (5,8 g) mit 1 g Natrium 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Die so gereinigte Base destillierte man nochmals, wodurch 2,1 g (17% der Theorie) eines farblosen Öls vom Sdp. 11 mm 56—59° erhalten wurden. Die ölige Base gab ein Pikrolonat, welches nach Umlösen aus Aceton bei 193—194° schmolz (s. weiter bei 1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin).

α -1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin (III oder IV).

Das Pikrolonat vom Smp. 205—206°, welches aus dem Basengemisch bei den Wasserabspaltungsversuchen nach a) und b) erhalten wurde, gab folgende Analysenwerte:

4,074 mg Subst. gaben 8,420 mg CO₂ und 2,240 mg H₂O
 5,247 mg Subst. gaben 0,806 cm³ N₂ (24,5°, 757 mm)
 C₁₉H₂₅O₅N₅ Ber. C 56,56 H 6,25 N 17,37%
 Gef. „ 56,40 „ 6,15 „ 17,56%

Es handelt sich demnach um das Pikrolonat einer ungesättigten Base C₉H₁₇N.

Die freie Base wurde aus dem Pikrolonat durch Zersetzen mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung und Destillation mit Wasserdampf auf übliche Weise gewonnen. Aus 5 g Pikrolonat erhielt man 1,42 g (82,5% der Theorie) eines farblosen basisch riechenden Öls vom Sdp. 11 mm 59—60°, das sich an der Luft bald braun färbte. Die frisch destillierte Flüssigkeit zeigte folgende Konstanten:

$$d_4^{20} = 0,8619; n_D^{20} = 1,4666; r_D^{20} = 1,4697; n_\beta^{20} = 1,4776; n_\gamma^{20} = 1,4838$$

Mol. Refraktion	M _α	M _D	M _γ - M _α
Ber. C ₉ H ₁₇ N ^{-(C)} = . . .	44,78	45,03	1,384
Gef.	44,77	45,02	1,405
EM	- 0,01	- 0,01	+ 0,021
ΣM	- 0,01	- 0,01	+ 1,5%

3,432 mg Subst. gaben 9,777 mg CO₂ und 3,720 mg H₂O
 C₉H₁₇N Ber. C 77,63 H 12,31%
 Gef. „ 77,73 „ 12,13%

Oxydation mit Chromsäure nach *Kuhn-Roth*:

40,5; 41,3 mg Subst. verbr. 15,3; 15,6 cm³ 0,0333-n. NaOH
 Gef. 1,75; 1,75 Äqu. CH₃COOH

Das Pikrat kristallisierte aus Methanol-Wasser in langen, gekrümmten Nadeln mit dem Smp. 105—107°.

3,185 mg Subst. gaben 0,429 cm³ N₂ (21°, 760 mm)
 C₁₅H₂₀O₇N₄ Ber. N 15,22 Gef. N 15,64%

Das Chloroplatinat bildet orangefarbene Nadeln vom Smp. 176—177°.

3,942 mg Subst. gaben 1,129 mg Pt
 C₁₈H₃₆N₂Cl₆Pt Ber. Pt 28,37 Gef. Pt 28,64%

β -1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin (III oder IV).

Aus 5,8 g Pikrat vom Smp. 140—141°, welches aus dem Basengemisch nach dem Wasserabspaltungsversuch a) isoliert wurde, erhielt man 1,60 g (85% der Theorie) eines farblosen Öls vom Sdp. 12 mm 58—59° mit folgenden Konstanten:

$$d_4^{20} = 0,8583; n_D^{20} = 1,4658; r_D^{20} = 1,4685; n_\beta^{20} = 1,4763; n_\gamma^{20} = 1,4824$$

Mol. Refraktion	M _α	M _D	M _γ - M _α
Ber. C ₉ H ₁₇ N ^{-(C)} = . . .	44,78	45,03	1,384
Gef.	44,88	45,10	1,370
EM	+ 0,10	+ 0,07	- 0,014
ΣM	+ 0,07	+ 0,05	- 1%

3,720 mg Subst. gaben 10,609 mg CO₂ und 3,976 mg H₂O
 C₉H₁₇N Ber. C 77,63 H 12,31%
 Gef. „ 77,82 „ 11,96%

Oxydation mit Chromsäure nach *Kuhn-Roth*:

34,8; 48,4 mg Subst. verbr. 14,1; 19,5 cm³ 0,0333-n. NaOH
 Gef. 1,88; 1,87 Äqu. CH₃COOH

Das Pikrolonat bildete aus Methanol gelbbraune, rhombenförmige Krystalle mit dem Smp. 173°. Es war identisch mit dem bei dem Wasserabspaltungsversuch b) direkt erhaltenen Produkt.

3,910 mg Subst. gaben 8,151 mg CO₂ und 2,064 mg H₂O
 3,445 mg Subst. gaben 0,527 cm³ N₂ (24°, 760 mm)
 C₁₉H₂₃O₅N₅ Ber. C 56,56 H 6,25 N 17,37%
 Gef. „ 56,89 „ 5,90 „ 17,58%

1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (V).

Das Pikrolonat vom Smp. 193—194°, welches bei dem Wasserabspaltungsversuch c) erhalten wurde, gab mit dem früher beschriebenen¹⁾ 1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-pikrolonat keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,862 mg Subst. gaben 7,994 mg CO₂ und 2,181 mg H₂O
 C₁₉H₂₅O₅N₅ Ber. C 56,56 H 6,25%
 Gef. „ 56,49 „ 6,32%

Oxydation der freien Base mit Chromsäure nach *Kuhn-Roth*.

33,5; 120,2 mg Subst. verbr. 8,0; 26,0 cm³ 0,0333-n. NaOH
 84,0; 127,2 mg eines Vergleichspräparates verbr. 18,0; 29,1 cm³ 0,0333-n. NaOH
 Gef. 1,09; 0,98; 0,99; 1,05 Äqu. CH₃COOH

1,4-Dimethyl-3-äthyl-piperidin (VI).

500 mg 1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin wurden in 20 cm³ Eisessig und 3 Tropfen 48-proz. Bromwasserstoffsäure mit 50 mg vorreduziertem Platin-oxyd-Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (ber. 80,5 cm³, gef. 83 cm³; 0°, 760 mm) war in drei Stunden beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung dampfte man zur Trockne ein, der Rückstand wurde in 10 cm³ Methanol gelöst und mit einer Lösung von 900 mg Natriumpikrat in 10 cm³ Methanol gefällt. Das so erhaltene Pikrat schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 139°.

3,822 mg Subst. gaben 6,820 mg CO₂ und 2,055 mg H₂O
 C₁₅H₂₂O₇N₄ Ber. C 48,64 H 5,99%
 Gef. „ 48,70 „ 6,02%

300 mg α-1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin wurden in 10 cm³ Feinsprit mit 50 mg vorreduziertem Platinoxid-Katalysator hydriert. Nach 60 Stunden betrug die Wasserstoffaufnahme 39,2 cm³; ber. 48,4 (0°, 760 mm). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde der Feinsprit bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion Sdp._{11 mm} 58° (200 mg) gab mit Pikrinsäure ein Pikrat, welches nach Umlösen bei 139° schmolz und mit der früher erhaltenen Verbindung keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

3,594 mg Subst. gaben 0,475 cm³ N₂ (25,5°, 758 mm)
 C₁₅H₂₂O₇N₄ Ber. N 15,14 Gef. 15,17%

140 mg β-1,4-Dimethyl-3-äthyliden-piperidin wurden in 10 cm³ Feinsprit mit 50 mg vorreduziertem Platinoxid-Katalysator hydriert. Nach 10 Stunden wurden 26,0 cm³, ber. 22,6 cm³ (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen. Das Pikrat der so erhaltenen hydrierten Base vom Smp. 138—139° war mit der früher erhaltenen Verbindung identisch.

¹⁾ B. 74, 1705 (1941).

Die freie Base gab bei der Oxydation mit Chromsäure nach *Kuhn-Roth* folgende Werte:

148,1; 101,2 mg Subst. verbr. 32,6; 21,5 cm³ 0,0333-n. NaOH
Gef. 1,03; 0,98 Mol Äqu. CH₃COOH

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

20. Über ein Welke erzeugendes Stoffwechselprodukt von *Fusarium lycopersici* *Sacc.*

von *Pl. A. Plattner* und *N. Clauson-Kaas*.

(23. XII. 44.)

Einleitung

Gewisse Pilze, die als Parasiten auf Pflanzen leben, haben die Fähigkeit, ihre Wirtspflanze zum Welken und zum Absterben zu bringen. Solche Welkekrankheiten werden u. a. auch von Pilzen der Gattung *Fusarium* hervorgerufen (*Fusariosen*) und sind vor allem an wertvollen Kulturpflanzen untersucht worden, da die wirtschaftlichen Schäden, welche durch den Pilzbefall entstehen, sehr erheblich sind¹⁾.

Dass der Pilzbefall die primäre Ursache der Welkekrankheiten ist, ist heute unbestritten. Dagegen herrscht über die Art und Weise, in welcher die schädigende Wirkung der Pilze zustande kommt, noch keineswegs Klarheit. Die von vielen Forschern vertretene Ansicht, dass in erster Linie toxische Stoffwechselprodukte der Pilze für das Welken der Pflanzen verantwortlich sind, ist noch nicht sichergestellt, und auch nicht allgemein anerkannt²⁾. Diese Frage wird sich erst mit Aussicht auf Erfolg bearbeiten lassen, wenn es gelingt, die giftigen Stoffwechselprodukte der Parasiten zu isolieren und für phytopathologische Versuche zur Verfügung zu stellen.

Die Toxin-Theorie der Welkekrankheiten fusst vor allem auf der Beobachtung, dass Filtrate von Kulturen pathogener Pilze, die auf künstlichen Nährböden gezüchtet wurden, imstande sind, gesunde Pflanzen zum Welken zu bringen. Da es wahrscheinlich ist, dass die in solchen Kulturfiltraten vorhandenen Toxine mit den bei parasitärem Wachstum gebildeten identisch sind, bieten die Filtrate ein

¹⁾ Vgl. z. B. *Wollenweber-Reinking*, Die Fusarien, Berlin 1935.

²⁾ Eine umfassendere Diskussion des Problems findet sich bei *H. A. Harris*, *Phytopathology*, **30**, 625 (1940).