

# Die Umsetzung von N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und N-Methyl- $\alpha$ -piperidon mit $\text{LiAlH}_4$ zu den $\omega$ -Methylaminoaldehyden. Synthesen von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin.

Von

F. Galinovsky, A. Wagner und R. Weiser.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Während man bisher bei der Einwirkung von überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  auf Lactame nur die sauerstoff-freien Basen erhalten hatte<sup>1</sup>, haben wir, wie schon in einer kurzen Mitteilung berichtet wurde<sup>2</sup>, bei der Umsetzung von einigen Lactamen mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  gefunden, daß die Reduktion auch bei einer noch sauerstoff-hältigen Zwischenstufe festgehalten werden kann. Diese Umsetzung entspricht der bei der Einwirkung von Grignard-schen Verbindungen auf manche Lactame beobachteten Bildung von tertiären Alkoholen, bzw. von durch Wasserabspaltung daraus entstandenen ungesättigten Verbindungen. So konnten Winterfeld und Petkow<sup>3</sup> bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Lupanin (I) das Carbinol (II) erhalten, das unter Wasserabspaltung leicht in die ungesättigte Verbindung (III) übergeht. Auch bei der Umsetzung von Propylmagnesiumbromid mit N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon<sup>4</sup> und N-Methyl- $\alpha$ -piperidon<sup>5</sup> wurden die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, in  $\alpha$ -Stellung propyl-substituierten Derivate erhalten.

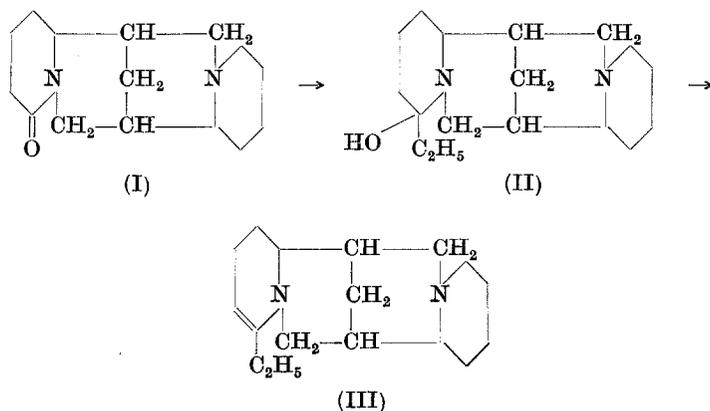
<sup>1</sup> Siehe z. B. P. Karrer und P. Portmann, Helv. chim. Acta **31**, 2088 (1948). — G. R. Clemo, R. Raper und W. S. Short, J. chem. Soc. London **1949**, 663.

<sup>2</sup> F. Galinovsky und R. Weiser, Exper. **6**, 377 (1950).

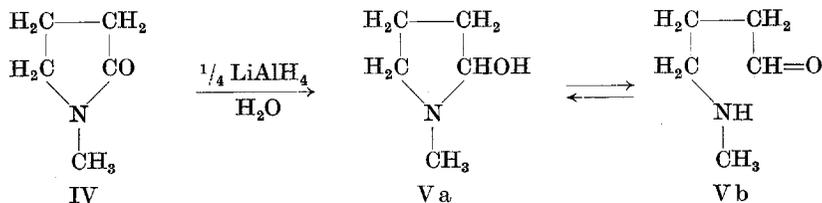
<sup>3</sup> K. Winterfeld und P. Petkow, Chem. Ber. **82**, 156 (1949).

<sup>4</sup> R. Lukeš, Coll. Trav. chim. Tschécoslov. **2**, 531 (1930); Chem. Zbl. **1931 I**, 2476.

<sup>5</sup> R. Lukeš und M. Smetáčková, Coll. Trav. chim. Tschécoslov. **6**, 231 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 1462.



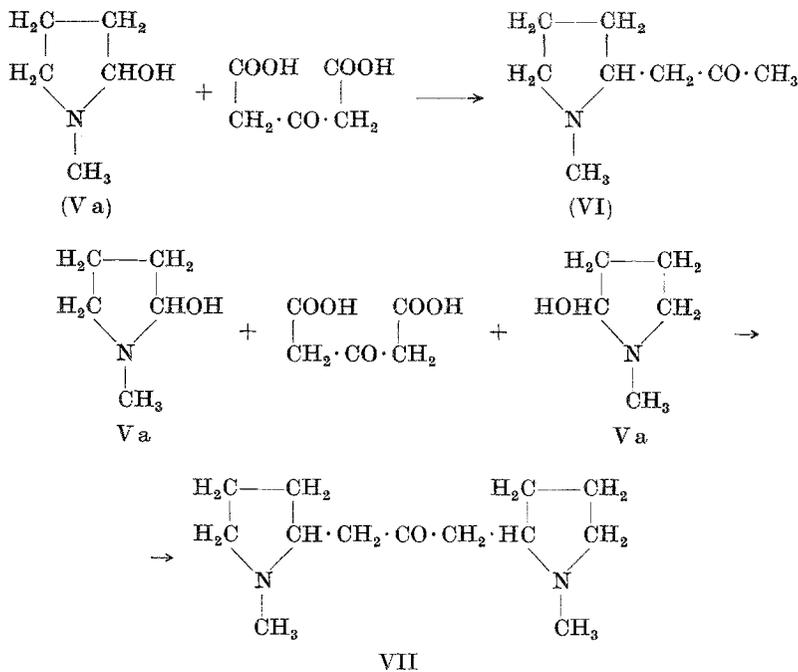
Da sich  $\text{LiAlH}_4$  bei manchen Reaktionen wie eine *Grignard*-Verbindung verhält, wäre bei der Einwirkung von  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  auf ein Lactam der sekundäre Alkohol zu erwarten, der aber die Aldehydammoniakform des entsprechenden  $\omega$ -Amino-aldehyds vorstellt. Am Beispiel des N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidons erläutert, würde also die Umsetzung dieses Lactams (IV) mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  zum  $\gamma$ -Methylamino-butyrinaldehyd (Vb) (Va = Aldehydammoniakform) führen.



Wir führten nun die Umsetzung von N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und dann in gleicher Weise von N-Methyl- $\alpha$ -piperidon mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  so durch, daß wir die absolut-ätherische Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  zu der ätherischen Lösung des Lactams zufließen ließen. Bei der darauffolgenden Hydrolyse wurden Reaktionsprodukte erhalten, deren Eigenschaften denen der zu erwartenden Aminoaldehyde völlig entsprachen. Die  $\omega$ -Aminoaldehyde und ihre am Stickstoff alkylierten Derivate sind, soweit bekannt, unbeständige Substanzen von starkem Reduktionsvermögen, auch ihre Salze sind leicht zersetzlich, von einfachen Derivaten sind nur die Acetale beständig. Die aus N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und N-Methyl- $\alpha$ -piperidon erhaltenen Produkte besaßen das Reduktionsvermögen und die Unbeständigkeit der  $\omega$ -Aminoaldehyde, besonders auch die Tendenz zur Bildung dimerer Kondensationsprodukte. So wurde bei dem Versuch, den aus N-Methyl- $\alpha$ -piperidon erhaltenen

$\delta$ -Methylamino-valeraldehyd mit alkohol. Salzsäure in das Acetal überzuführen, nur ein dimeres, ungesättigtes Kondensationsprodukt erhalten.

Ein weiterer sicherer Beweis dafür, daß bei der Umsetzung der beiden Lactame mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  die am Stickstoff methylierten  $\omega$ -Aminoaldehyde gebildet werden, wurde durch ihr Kondensationsvermögen mit Acetondicarbonsäure gemäß dem zuerst von *R. Robinson*<sup>6</sup> angegebenen Schema einer zellmöglichen Bildung von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin erbracht. Nach *Robinson* kann die zellmögliche Bildung von Hygrin (VI) und Cuskhygrin (VII) durch Kondensation des  $\gamma$ -Methylamino-butyralsaldehyds (Va) mit Acetondicarbonsäure mit nachfolgender Abspaltung von  $\text{CO}_2$  erfolgen. Ebenso wäre die Bildung von Methylisopelletierin (X) aus  $\delta$ -Methylamino-valeraldehyd (IX) und Acetondicarbonsäure (Acetessigsäure) zu erklären.



Diese Annahmen konnten aber wegen der Unzugänglichkeit der beiden  $\omega$ -Methylaminoaldehyde experimentell lange Zeit nicht verwirklicht werden. Erst vor kurzem gaben *Anet, Hughes* und *Ritchie*<sup>7</sup> in kurzen Mitteilungen an, daß ihnen die experimentelle Durchführung

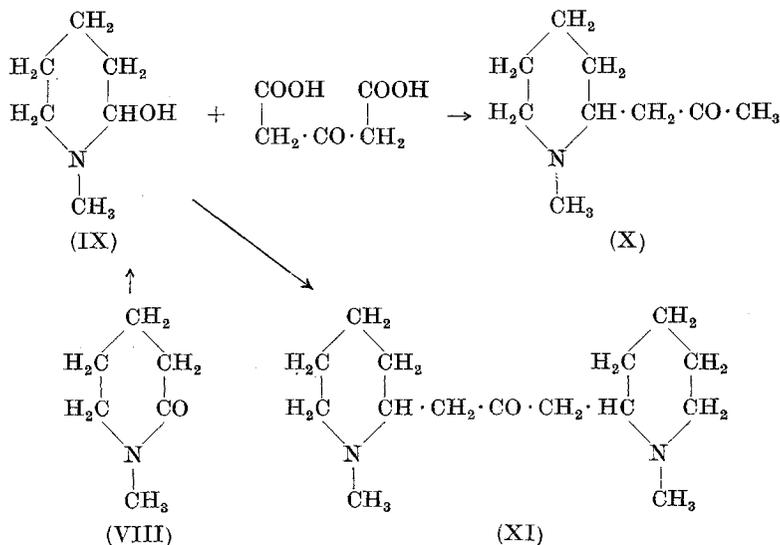
<sup>6</sup> *J. chem. Soc. London* **111**, 876 (1917); **1936**, 1079.

<sup>7</sup> *E. Anet, G. K. Hughes* und *E. Ritchie*, *Nature (London)* **163**, 289 (1949); **164**, 501 (1949).

aller dieser Synthesen gelungen ist. Sie stellten die Aminoaldehyde durch vorsichtige Verseifung der Acetale dar. (Experimentelle Einzelheiten wurden unseres Wissens noch nicht veröffentlicht.)

Zur Synthese von Hygrin und Cuskhygrin haben wir die ätherische Lösung nach Einwirkenlassen von  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  auf N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol Acetondicarbonsäure, die mit Phosphatpuffer auf pH 7 gehalten wurde, versetzt und die vom Äther im Vak. befreite Lösung 40 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und erschöpfender Extraktion der sauren Lösung mit Äther wurde durch Extraktion der alkalisch gemachten Lösung mit Äther ein Basengemisch erhalten, das sich durch Destillation in zwei Verbindungen zerlegen ließ, die nach ihren Eigenschaften und den Schmp. ihrer Salze mit d,l-Hygrin und Cuskhygrin identisch waren. Auf N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon berechnet, betrug die Ausbeute an Hygrin 47%, die an Cuskhygrin 14% d. Th. Bei Verwendung von  $\frac{1}{2}$  Mol Acetondicarbonsäure, aber sonst in gleicher Weise durchgeführter Reaktion wurde als Hauptprodukt Cuskhygrin (39% d. Th.) gewonnen. Man kann also in einem Reaktionsgang von dem leicht zugänglichen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon (IV) aus in guter Ausbeute zu Hygrin (VI) und Cuskhygrin (VII) gelangen.

In völlig gleicher Weise konnte der aus dem N-Methyl- $\alpha$ -piperidon (VII) mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  entstandene  $\delta$ -Methylamino-valeraldehyd (IX) mit Acetondicarbonsäure umgesetzt werden, wobei nach der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung wieder ein Basengemisch erhalten wurde, welches aus Methylisopelletierin (X) und der dem Cuskhygrin analogen Verbindung, dem 1,3-Di-[N-methyl- $\alpha$ -piperidyl]-propanon-(2) (XI), bestand.



Es ergeben sich also, ausgehend vom N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und N-Methyl- $\alpha$ -piperidon, sehr einfache Synthesen der Alkaloide Hygrin, Cuskygrin und Methylisopelletierin, für die bisher nur meist schwierigere, mehrstufige Synthesen bekannt waren<sup>8</sup>. Die Ausbeuten an den Basen lassen weiters darauf schließen, daß die Umsetzung der Lactame mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  zu mindestens 60 bis 70% zu den  $\omega$ -Methylaminoaldehyden führt. Die Bildung der sauerstoff-freien Basen, also von N-Methylpyrrolidin und -piperidin, wurde bei diesen Versuchen kaum beobachtet, wohl wurden aber immer geringe Mengen des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Wir versuchten schließlich, die geschilderten Reaktionen auf das  $\alpha$ -Piperidon zu übertragen, um von ihm zum  $\delta$ -Aminovaleraldehyd und dann zum Isopelletierin und anderen Alkaloiden, deren zellmögliche Synthese von diesem Aminoaldehyd ausgehen kann, zu kommen. Während bei der Reaktion von  $\alpha$ -Piperidon mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  entsprechend der primären Reaktion des  $\text{LiAlH}_4$  mit der NH-Gruppe des  $\alpha$ -Piperidons nach der Hydrolyse nur Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, konnte aus dem Reaktionsprodukt des Lactams mit  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{LiAlH}_4$  durch Kondensation mit Acetondicarbonsäure Isopelletierin wohl in geringer Menge erhalten werden, als Hauptprodukt entstand aber Piperidin. Die Umsetzung der berechneten Menge  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\alpha$ -Piperidon bleibt also im Gegensatz zu der mit N-Methyl- $\alpha$ -piperidon nicht bei der Stufe des Aminoaldehyds stehen, sondern geht großteils unter Bildung der sauerstoff-freien Base weiter und ist daher für eine praktische Herstellung des  $\delta$ -Aminovaleraldehyds (zumindest bei den hier angewendeten Reaktionsbedingungen) nicht brauchbar.

### Experimenteller Teil.

#### Synthesen von Hygrin, Cuskygrin und Methylisopelletierin.

*Allgemeine Vorschrift:* Die als Ausgangsstoffe verwendeten Lactame wurden frisch destilliert und im Vakuumexsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufgehoben. — Zu einer Lösung des Lactams in absol. Äther (zirka 20 ml pro g Lactam) wurde bei Zimmertemp. unter Schütteln oder mechanischer Rührung eine Lösung der berechneten Menge  $\text{LiAlH}_4$  + 20% Überschuß (das  $\text{LiAlH}_4$  war zirka 90%ig; ein 20%iger Überschuß erwies sich zur Erzielung einer guten Ausbeute am zweckmäßigsten) langsam zugefügt. Hierbei entstand ein dichter weißer Niederschlag. Nach beendeter Zugabe der  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung wurde 1 Std. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung eine Lösung der berechneten Menge Acetondicarbonsäure (bei der Synthese von Hygrin und Methylisopelletierin noch dazu 20% Über-

<sup>8</sup> *Th. A. Henry*, The Plant Alkaloids, 4. Aufl. London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. S. 102 (Hygrin), 57/58 (Methylisopelletierin). — *H.-G. Bött*, Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933. Berlin: Akademie-Verlag. 1950. S. 21 (Hygrin), 21/22 (Cuskygrin), 54, 402 (Methylisopelletierin).

schuß) in Phosphatpuffer vom pH 7 (zirka 75 ml pro g Acetondicarbon- säure) und die zur Neutralisation der Acetondicarbon- säure nötige Menge n-NaOH (abzüglich der Menge, die dem bei der Hydrolyse gebildeten LiOH entspricht) langsam zugefügt, der Äther im Vak. entfernt und das Gemisch 40 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde mit 2 n-HCl deutlich kongosauer gemacht und die Lösung auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung erwärmt. Die nunmehr völlig klare Lösung wurde im Vak. eingeeengt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherlösung hinterließ jeweils ein gelbliches Öl, das sich zum Großteil als Ausgangs- material erwies. Dann wurde die wäßr. Lösung stark alkalisch gemacht und wieder erschöpfend ausgeäthert. Die so gewonnenen Rohbasen wurden durch fraktionierte Vakuumdestillation getrennt.

In der Tabelle 1 sind die bei den einzelnen Versuchen verwendeten Mengen an Ausgangsmaterial bzw. an Reagenzien sowie die erzielten Ausbeuten an den synthetischen Produkten angeführt.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Lactam	g Lactam	g LiAlH <sub>4</sub> (Mole)	g Acetondicarbon- (Mole)	ml Pufferlösung	ml n-NaOH	g saurer Extrakt	g bas. Extrakt	g Hauptprodukt	% Ausbeute	g Nebenprodukt	% Ausbeute
1	N-Methyl- α-pyrrolidon	1,22	0,16 ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	2,05 (1)	150	24	0,17	1,05	0,82 Hygrin	47	0,19 Cusk- hygrin	14
2	N-Methyl- α-pyrrolidon	1,28	0,16 ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,90 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	80	8	0,10	0,94	0,57 Cusk- hygrin	39	0,33 Hygrin	18
3	N-Methyl- α-piperidon	2,15	0,23 ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	3,10 (1)	200	37	0,39	1,64	1,20 Methyl- isopel- letierin	43	0,32 (XI)	13
4	N-Methyl- α-piperidon	1,30	0,11 ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,85 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	100	9	0,20	0,90	0,60 (XI)	44	0,25 Methyl- isopel- letierin	14
5	α-Piperidon	0,75	0,19 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	1,25 (1)	100	12	0,11	0,42	0,04 Isopel- letierin	4	0,32 Piperi- din	50

## Vers. 1 — Hygrin.

Die Rohbasen wurden im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert, wobei als 1. Fraktion ein farbloses Öl bei 80 bis 90° Luftbadtemp. überging, während die 2. Fraktion bei 150 bis 160° destillierte. Der tiefer siedende Anteil erwies sich als Hygrin (VI).

*Pikrat.* Dieses wurde in ätherischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. lag bei 149 bis 151°. Keine Erniedrigung im Gemisch mit dem Pikrat des d,l-Hygrins.

$C_{14}H_{18}O_8N_4$ . Ber. C 45,38, H 4,90. Gef. C 45,56, H 4,91.

*Oxim.* Dieses wurde, wie bei *Späth* und *Kittel*<sup>9</sup> beschrieben, gewonnen, 2mal im Hochvak. destilliert und aus Äther umgelöst. Schmp. 123 bis 124°. Der Mischschmp. mit Hygrinoxim lag bei der gleichen Temp.

*Oximpikrat.* Die ätherische Lösung des reinen Oxims wurde mit ätherischer Pikrinsäure versetzt und das ausfallende Pikrat aus wenig heißem Alkohol umgelöst. Schmp. 158 bis 159°. Im Gemisch mit Hygrinoxim-pikrat keine Erniedrigung des Schmp.

Die zweite Fraktion war Cuskhygrin (VII). Die Identifizierung ist bei Vers. 2 beschrieben.

#### Vers. 2 — Cuskhygrin.

Die Aufarbeitung des basischen Extraktes erfolgte wie bei Vers. 1 beschrieben. Von der höher siedenden Fraktion wurden folgende Derivate hergestellt:

*Dipikrat.* In ätherischer Lösung gefällt und aus heißem Wasser umgelöst. Schmp. (u. Zers.) 211 bis 212°. Der Mischschmp. lag bei der gleichen Temp.

*Dipikrolonat*<sup>10</sup>. Die Base wurde in methylalkohol. Lösung mit der berechneten Menge Pikrolonsäure versetzt und das ausgeschiedene Salz aus  $CH_3OH$  umgelöst. Schmp. 217 bis 218° (u. Zers.), keine Depression im Gemisch mit Cuskhygrin-dipikrolonat.

*Distyphnat*<sup>10</sup>. Die Base wurde mit der berechneten Menge Styphninsäure in heißem Alkohol zur Reaktion gebracht. Der an der Wand haftende Niederschlag wurde aus Alkohol-Aceton (1:1) umgelöst. Schmp. 206° (u. Zers.), auch im Gemisch mit Cuskhygrin-distyphnat.

#### Vers. 3 — Methylisopelletierin.

Das Basengemisch wurde in 2 Fraktionen zerlegt. Die 1. ging im Wasserstrahlvak. bei 110 bis 120° (Luftbad) über, die 2. bei derselben Temp. bei 0,1 Torr. Beide Fraktionen waren farblose Öle. — Der tiefer siedende Anteil war Methylisopelletierin (X) und lieferte folgende Derivate:

*Pikrat.* In ätherischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 157 bis 158°, ebenso der Mischschmp.

$C_{15}H_{20}O_8N_4$ . Ber. C 46,85, H 5,22. Gef. C 46,93, H 5,23.

*Hydrochlorid.* Die Base wurde in Aceton gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge konz. HCl versetzt. Die Lösung wurde im Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit Aceton angeriechen. Das Kristallinat schmolz bei 158°. Der Mischschmp. mit der Vergleichssubstanz lag bei 157 bis 158°.

*Goldsalz.* Die Base wurde in salzsaurer Lösung mit einer 10%igen Lösung von  $HAuCl_4$  bis zur vollständigen Fällung versetzt. Das Goldsalz wurde aus wenig Wasser umgelöst. Schmp. 113°, der Mischschmp. lag bei der gleichen Temp.

<sup>9</sup> *E. Späth* und *F. Kittel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 942 (1943).

<sup>10</sup> *E. Späth* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. **79**, 126 (1948).

Die höhere Fraktion wurde, wie bei Vers. 4 beschrieben, als Dipikrat charakterisiert.

*Vers. 4.*

Trennung des Basengemisches wie bei Vers. 3. — Die höher siedende Fraktion, das 1,3-Di-[N-methyl- $\alpha$ -piperidyl]-propanon-(2) (XI), gab mit Pikrinsäure ein Dipikrat.

*Dipikrat.* Die Base wurde in ätherischer Lösung mit überschüssiger Pikrinsäure gefällt und das Salz aus Wasser umgelöst. Schmp. 206 bis 207° (u. Zers.).

$C_{27}H_{34}O_{15}N_8$ . Ber. C 45,60, H 4,82, N 15,77. Gef. C 45,52, H 4,89, N 15,86.

*Vers. 5.*

Das stark nach Piperidin riechende Basengemisch wurde zunächst bei Normaldruck auf 120° (Luftbad) erhitzt, wobei das Piperidin überging. Es blieb nur ein geringer Rückstand, der im Wasserstrahlvak. bei 90 bis 100° destillierte und als Isopelletierin identifiziert werden konnte.

*Pikrat.* In ätherischer Lösung gefällt und mehrmals aus Alkohol umgelöst. Schmp. 149°, der Mischschmp. mit dem Pikrat von auf anderem Wege synthetisch erhaltenen d,l-Isopelletierin lag bei 148 bis 149°.

$C_{14}H_{18}O_8N_4$ . Ber. C 45,38, H 4,90. Gef. C 45,38, H 4,89.

*Pikrolonat.* In methylalkohol. Lösung hergestellt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 185 bis 186°; der Mischschmp. mit Isopelletierin-pikrolonat lag bei der gleichen Temp.

Eine Erhöhung der Ausbeute an Isopelletierin gelang weder durch Anwendung von weniger oder mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol  $LiAlH_4$  noch durch Kondensation mit Acetondicarbonsäure bei pH 11.

*Versuch zur Isolierung des  $\delta$ -Methylamino-valeraldehyds.*

1,10 g N-Methyl- $\alpha$ -piperidon wurden, wie oben beschrieben, mit 0,12 g  $LiAlH_4$  umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 g Eiswasser zersetzt und die ätherische Lösung abgegossen.

Ein Teil der ätherischen Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Äther im Vak. entfernt. Die wäßrige Lösung entfärbte  $KMnO_4$  beim Zusatz von Schwefelsäure und reduzierte eine ammoniakalische  $AgNO_3$ -Lösung schon bei Zimmertemp., rascher in der Hitze, sowie auch *Fehlingsche* Lösung.

Ein weiterer Teil der Ätherlösung wurde mit Pikrinsäure versetzt. Das entstandene Pikrat war zum Großteil ölig und konnte auch bei Umlösungsversuchen nicht kristallisiert erhalten werden.

Aus dem 3. Teil der Ätherlösung wurde durch Abdampfen des Äthers ein Öl erhalten, das bei 10 Torr und 100 bis 105° (Luftbad) überging. Es färbte sich nach kurzem Stehen bräunlich. Die destillierte Verbindung zeigte keinerlei Kondensationsvermögen mehr gegen Acetondicarbonsäure. Nach den Eigenschaften handelte es sich um ein dimeres Kondensationsprodukt. Eine weitere Untersuchung der Verbindung wurde nicht durchgeführt.

*Versuch zur Darstellung des  $\delta$ -Methylamino-valeraldehyd-diäthylacetals.*

1,46 g N-Methyl- $\alpha$ -piperidon wurden in der üblichen Weise mit 0,15 g  $LiAlH_4$  umgesetzt. Dann wurde unter Kühlung mit alkohol. HCl zersetzt

und analog der Vorschrift von *Harries* und *Düvel*<sup>11</sup> weitergearbeitet. Das so erhaltene Öl (0,63 g) ging im Wasserstrahlvak. bei 95 bis 100° Luftbadtemp. über, während 0,19 g zähes Harz zurückblieben. Die Äthoxylbestimmung verlief völlig negativ. Das Destillat zeigte basische Eigenschaften, entfärbte schwefelsaure  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und reduzierte ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. In methyllalkohol. Lösung konnte ein zunächst öliges Pikrolonat erhalten werden, das nach längerem Stehen kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigte es einen Schmp. von 155 bis 156°. Die Analyse des Pikrolonates wies darauf hin, daß die Base sauerstoff-frei ist und die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$  oder die doppelte Formel besitzt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_8$ . Ber. C 53,18, H 5,30. Gef. C 53,21, H 5,39.

Bei der katalytischen Hydrierung erwies sich die Verbindung als ungesättigt. 0,385 g Base wurden in  $n/10$  HCl gelöst und in Gegenwart von 0,4 g 10%iger Pd-Tierkohle hydriert. Nach 20 Min. war die Wasserstoffaufnahme beendet, der Verbrauch betrug 44 ml (0°, 760 Torr). Für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2$  und 1 Doppelbindung läßt sich ein Verbrauch von 42,5 ml  $\text{H}_2$  berechnen. Nach diesen Ergebnissen, auch dem Sdp. der Base, lag also ein dimeres Kondensationsprodukt mit einer durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung entstandenen Doppelbindung vor. Eine weitere Untersuchung der Verbindung und ihres Hydrierungsproduktes wurde nicht durchgeführt.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

## Pflanzliche Stoffwechselprodukte als Mitosegifte.

I. Mitosehemmende und -störende Substanzen in wäßrigen Auszügen aus *Allium cepa* (Speisezwiebel).

(Kurze Mitteilung.)

Von

**K. Keck** und **O. Hoffmann-Ostenhof**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Bei nach der Methodik von *Levan*<sup>1</sup> durchgeführten Versuchen über den Einfluß verschiedener chemischer Substanzen auf die Mitosevorgänge bei *Allium cepa* konnten wir feststellen, daß auch ein aus den Zwiebeln dieser Pflanze gewonnener Extrakt imstande ist, die Mitosen im Wurzelmeristem der gleichen Pflanze störend zu beeinflussen.

### Methodik.

Der Extrakt wurde auf folgende Art bereitet: 200 g käuflich erhaltener Speisezwiebeln wurden nach Abziehen der trockenen Schale in kleine Stücke

<sup>11</sup> *C. Harries* und *F. Düvel*, Liebigs Ann. Chem. **410**, 65 (1915).

<sup>1</sup> *A. Levan*, Proceed. VIIIth intern. Congr. Genetics, Stockholm 1948 (Supplement zu Hereditas), S. 325. Lund. 1949.