

94. S. Norkina und A. Orechhoff: Über die Alkaloide von Ungernia Sewertzowii (Rgl.) Fedtsch.

(Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.)
(Eingegangen am 11. Januar 1936.)

Über die Alkaloide der Amaryllidaceen, zu denen die obengenannte Pflanze gehört, ist nicht viel bekannt. Am eingehendsten sind die Lycoris-Arten, namentlich von H. Kondo¹⁾ untersucht worden, der aus den Zwiebeln dieser Pflanze im ganzen neun neue Basen isoliert hat.

Ungernia Sewertzowii (Rgl.) Fedtsch ist eine ziemlich seltene, in den bergigen Gegenden des Usbekistans vorkommende Pflanze. Die etwa 10 cm langen und 3—4 cm dicken, außen schwarzen, innen weißen Zwiebeln finden sich metertief in der Erde, so daß ihr Einsammeln recht mühsam ist. Da die vorläufige Untersuchung der Zwiebeln²⁾ die Anwesenheit beträchtlicher Mengen krystallinischer Basen ergeben hatte, veranlaßten wir Hrn. Dr. Massagetoff, den Leiter einer vom Institut organisierten Expedition, im Sommer 1934, eine größere Menge Ungernia-Zwiebeln zu sammeln, was er auch mit Erfolg durchgeführt hat.

Die Isolierung der Alkaloide gestaltete sich viel schwieriger, als man nach den Resultaten der Vorprüfung erwarten konnte, und nur durch Anwendung des Äthylenchlorids als Extraktionsmittel gelang es, eine schön krystallisierte Base — die wir Ungernin nennen wollen — in reinem Zustand zu isolieren. Die schwarzen Zwiebel-Schalen wurden getrennt von den weißen inneren Teilen verarbeitet und erwiesen sich viel reicher an Alkaloid als die letzteren.

Das Ungernin, das zur Analyse über das Perchlorat gereinigt wurde, ergab bei der Verbrennung Zahlen, die am besten mit der Formel $C_{39}H_{44}O_{11}N_2$ übereinstimmten. Es enthält zwei Methoxyl- und zwei Hydroxyl-Gruppen und ist eine zweisäurige, ditertiäre Base, was aus der Bildung eines krystallinischen Dijodmethylats hervorgeht. Über die Funktionen der übrigen Sauerstoffatome läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen.

Bei der Hydrierung mit dem Adamsschen Platinoxyd-Katalysator nimmt das Ungernin leicht 2 Mol. Wasserstoff auf unter Bildung des schön krystallisierten Tetrahydro-ungernins $C_{39}H_{48}O_{11}N_2$.

Beim Versuch, das Ungernin nach Hofmann abzubauen, nahm die Reaktion einen unerwarteten Verlauf: Erhitzt man nämlich die aus dem Dijodmethylat dargestellte freie Ammoniumbase längere Zeit mit Wasser, so wird (neben unverändertem Ungernin) ein schön krystallisierender stickstoff-freier Körper erhalten. Irgendwelche Spaltungsprodukte basischer Natur zu fassen, ist uns vorläufig nicht gelungen. Die Analyse des N-freien Körpers stimmt auf die Formel $C_{27}H_{24}O_6$ (oder $C_{27}H_{22}O_6$). Die Substanz enthält zwei alkoholische Hydroxyl-Gruppen, aber kein Methoxyl. Die Funktionen der übrigen vier Sauerstoffatome bleiben vorläufig unaufgeklärt, und die Reaktion bedarf offenbar noch eines eingehenden Studiums, bevor man sich über deren Verlauf wird aussprechen können.

¹⁾ H. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, N 546 (C. 1927 II, 1851, 1928 II, 157), 49, 2 (C. 1929 II, 1013), 52, 51 (C. 1932 II, 877), 53, 149 (C. 1933 II, 3132), 54, 194, 196 (C. 1935 II, 1182, 1183).

²⁾ vergl. A. Orechhoff, Arch. Pharmaz. 272, 684 [1934].

Beim Vergleich der Eigenschaften des Ungernins mit denen der Kondoschen Lycoris-Basen³⁾ fällt die Ähnlichkeit mit der sog. „Base VIII“ auf, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist. Allerdings schreibt Kondo seiner Base die Zusammensetzung $C_{38}H_{42(44)}O_{11}N_2$ zu, während unsere Analysen viel besser für die Formel $C_{38}H_{44}O_{11}N_2$ passen.

Ohne direkten Vergleich ist es offenbar schwer, sich über die Identität beider Alkaloide auszusprechen.

Ungernin	$C_{38}H_{44}O_{11}N_2$	2 CH ₃ O	2 OH		
Base VIII	$C_{38}H_{42(44)}O_{11}N_2$	2 CH ₃ O	2 OH		
		Dijod-			
		methylat			
	Schmp.	[α] _D	Schmp.	Perchlorat	Pikrat
				Schmp.	Schmp.
Ungernin	210—211°	+148.9°	220—223°	105—108°	205—208°
Base VIII	208—209°	+121.6°	238°	103—105°	192°

Beschreibung der Versuche.

Extraktion des Alkaloids.

Die luft-trocknen Zwiebeln wurden geschält, in dünne Scheiben zerschnitten, im Trockenschrank bei 40—50° getrocknet und gemahlen. Sie verloren dabei etwa 50—60% an Gewicht.

10 kg des so vorbereiteten Pflanzenmaterials wurden mit 10-proz. Ammoniak durchfeuchtet und mit Äthylenchlorid erschöpfend perkoliert. Die erhaltenen Auszüge wurden auf $\frac{1}{8}$ ihres Volumens auf dem Wasserbade eingengt und die konzentrierte Lösung mit 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure Lösung wurde mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 6.7 g (0.067% vom Pflanzenmaterial) eines hellgelben Pulvers zurück.

Die in derselben Weise behandelten schwarzen Schalen (5 kg) gaben 5.8 g (= 0.11% vom Pflanzenmaterial) desselben Produktes.

Reindarstellung des Ungernins.

Das Roh-alkaloid wurde zunächst aus Aceton umkrystallisiert und so in schwach gelblichen Kryställchen vom Schmp. 206—208° erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde es in das Perchlorat übergeführt. Dazu wurde die Base in 10-proz. Salzsäure gelöst und mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Nach einigem Stehenlassen fiel das Perchlorat in Form eines voluminösen, krystallinischen Niederschlages aus, der noch 2-mal aus heißem Wasser umgelöst wurde. Das Salz schmilzt bei 105 bis 108° unter starkem Aufschäumen.

0.2067 g Subst., in Methanol zu 9.4 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D^{25} = +2.4^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +109.6^\circ$.

Das reine Perchlorat wurde in heißem Wasser gelöst und mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht, wobei das Ungernin als voluminöser, farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 2-maligem Umlösen aus Aceton erhielt man schöne, farblose Täfelchen, deren Schmp. auf 210—211° stieg und sich bei

³⁾ Kondo, Tomimure u. Ishiwari, Journ. Pharmac. Ind. Japan **52**, 51 [1932] (C. 1932 II, 877).

weiterem Umlösen nicht mehr änderte. Schwer löslich in kaltem Aceton, Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser.

0.3687 g Sbst., in Chloroform zu 11.2 ccm gelöst ($l = 1$): $[\alpha]_D^{15} = +4.90^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = +148.9^\circ$.

0.1240, 0.1190 g Sbst.: 0.2972, 0.2850 g CO₂, 0.0694, 0.0676 g H₂O. — 3.667, 5.442 mg Sbst.: 0.142 ccm N (17°, 762 mm), 0.205 ccm N (16.5°, 762 mm). — 25.8, 27.9 mg Sbst.: 4.55, 4.71 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃. — 12.0, 10.0 mg Sbst.: 0.81, 0.75 ccm CH₄ (auf 0° u. 760 mm reduziert).

C₃₉H₄₄O₁₁N₂. Ber. C 65.36, H 6.13, N 3.91, 2 CH₃O 8.65, 2 OH 5.16.

Gef. C 65.40, 65.41, H 6.21, 6.36, N 4.51, 4.39, CH₃O 9.10, 8.71, OH 5.07, 4.46.

Jodmethylat: 5 g Ungernin wurden in Chloroform gelöst und mit 5 ccm Methyljodid versetzt. Beim Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur fiel das Jodmethylat allmählich krystallinisch aus. Nach dem Umlösen aus heißem Wasser schmolz es bei 220—223°.

0.1104, 0.1032 g Sbst.: 0.0539, 0.0508 g AgJ.

C₃₉H₄₄O₁₁N₂, (CH₃J)₂. Ber. J 25.40. Gef. J 26.40, 26.60.

Pikrat: Das in alkoholischer Lösung dargestellte Salz ist in Alkohol sehr schwer löslich und stellt gelbe, kleine Kryställchen dar. Schmp. 205—208° (unt. Zers.).

Hofmannscher Abbau des Ungernins.

36 g Ungernin-Jodmethylat wurden in Methylalkohol gelöst, mit der berechneten Menge frischgefällten Silberhydroxyds versetzt und bis zum Verschwinden der Jod-Ionen auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Absaugen des Niederschlages wurde die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand (der in Äther vollkommen unlöslich war) in Wasser gelöst und 15 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte aus der Lösung ein fast farbloser Körper aus, der abgesaugt, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Schmp. 113—115°. Optisch inaktiv. Enthielt keinen Stickstoff.

0.1082, 0.1088 g Sbst.: 0.2910, 0.2930 g CO₂, 0.0517, 0.0509 g H₂O. — 13.7, 11.0, 13.00 mg Sbst.: 1.48, 1.16, 1.32 ccm CH₄ (auf 0° u. 760 mm reduziert).

C₂₇H₂₄O₈. Ber. C 72.97, H 5.40, 2OH 7.20.

C₂₇H₂₂O₈. Ber. „ 73.30, „ 4.97, „ 7.40.

Gef. „ 73.35, 73.45, „ 5.35, 5.24, OH 8.26, 8.05, 7.76.

Die Mutterlauge von diesem Körper wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem getrockneten ätherischen Auszug konnte nur etwas unverändertes Ungernin zurückgewonnen werden.

Einwirkung von Alkalien auf Ungernin: Von methylalkohol. Kalilauge (25-proz.) wird das Ungernin nicht angegriffen und auch nach 10-stdg. Kochen damit unverändert zurückerhalten. Von wäßriger Kalilauge wird es dagegen langsam gespalten: 2 g Ungernin wurden mit 10 ccm 50-proz. Kalilauge 13 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, angesäuert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wurden nach dem Eindampfen 0,1 g farbloser Krystalle erhalten, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 112—113° schmolzen und mit dem oben beschriebenen Spaltungsprodukt keine Depression gaben.

Hydrierung des Ungernins.

10 g Ungernin wurden in der berechneten Menge 10-proz. Salzsäure gelöst, die schwach saure Lösung mit dem Adamsschen Platinoxyd-Katalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Im Verlauf von 3 Std. wurden 670 ccm Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam (für 4 H ber. 630 ccm). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht, wobei die hydrierte Base in Form einer amorphen, voluminösen Masse ausfiel, die sich beim Reiben in ein amorphes Pulver verwandelte. Aus heißem absol. Alkohol krystallisierte das Tetrahydro-ungernin in schönen, farblosen Nadeln. Schmp. 180—183°.

0.3000 g Sbst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst ($l = 1$): $[\alpha]_D^{15} = +3.2^{\circ}$; $[\alpha]_D^{15} = +106.6^{\circ}$.

Leicht löslich in Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und heißem Petroläther. Im allgemeinen ist die Löslichkeit der hydrierten Base viel größer als die des Ausgangs-Alkaloids.

0.1098, 0.1064 g Sbst.: 0.2622, 0.2540 g CO₂, 0.0676, 0.0650 g H₂O. — 6.747, 5.701 mg Sbst.: 0.249 ccm N (16.5°, 740 mm), 0.223 ccm N (20.5°, 739 mm).

C₃₉H₄₈O₁₁N₂. Ber. C 65.00, H 6.66, N 3.88.

Gef. „ 65.13, 65.11, „ 6.89, 6.81, „ 4.35, 4.35.

Dijodhydrat: Das Tetrahydro-ungernin wurde in absol. Alkohol gelöst und tropfenweise mit konz. Jodwasserstoffsäure versetzt, wobei das Dijodhydrat sofort in Form eines gelben Pulvers ausfiel, das beim Auswaschen mit wenig Alkohol farblos wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 223—224° (unt. Zers.).

0.1186, 0.1238 g Sbst.: 2.45, 2.55 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₃₉H₄₈O₁₁N₂, 2 HJ. Ber. J 26.02. Gef. J 26.11, 26.04.

Pikrat: In alkohol. Lösung dargestellt, bildet dieses Salz gelbe, in Alkohol schwer lösliche Kryställchen. Schmp. 190—193° (unt. Zers.).

Jodmethylat: 0.3 g Tetrahydro-ungernin wurden in Chloroform gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Beim Stehenlassen fiel das Jodmethylat allmählich aus. Schmp. 170—172°.

95. Roland Scholl und Hans-Dietrich Wallenstein: Über die Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxale und das Anthraflavon der α -Reihe.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 22. Januar 1936.)

1. Die Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxale.

Mit merkwürdigen Eigenschaften ausgestattete Verbindungen der Anthrachinon-Chemie sind die in der I.-G. Farbenind. A.-G. aufgefundenen, aus den „2,3,2'-Diphthaloyl-benzoinen“¹⁾ und durch oxydativen Abbau des *Bz*-1.*Bz*-1'-Bi-benzanthronyls²⁾ bereiteten Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxale (I). Unsere Beschäftigung mit diesen Körpern geht auf die vor dem Auslegen der angeführten Patente im hiesigen Institute gemachte Beob-

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 482840 [1925] (Berthold Stein); C. 1930 I, 3240.

²⁾ Franz. Pat. 635040 [1927]; C. 1929 II, 1072; vergl. Amer. Pat. 1725927 [1927] (Kränzlein, Vollmann u. Wilke); C. 1930 II, 138.