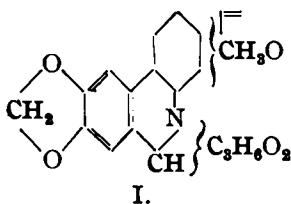


199. Ernst Späth, Heizaburo Kondo und Friedrich Kuffner: Über die Identität des Tazettins (aus *Narcissus tazetta* L.) mit der „Base VIII“ aus *Lycoris radiata* Herb.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 6. April 1936.)

Die Zwiebeln vieler Amaryllidaceen enthalten eine Anzahl von meist giftigen Alkaloiden¹⁾. Im Jahre 1934 fanden E. Späth und L. Kahovec²⁾ bei der Untersuchung der Tazettenzwiebeln (von *Narcissus tazetta* L.) eine gut krystallisierende, bei 210—211° schmelzende Base C₁₈H₂₁O₅N, welche sie Tazettin benannten. Die nähere Untersuchung des Tazettins führte diese Autoren zur Aufstellung der Teilformel I für dieses neue Alkaloid.



Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, daß gewisse Basen aus *Lycoris radiata* Herb. (= *Nerine japonica* Miq.), vor allem die von Kondo, Tomimura und Ishiwatari³⁾ entdeckte „Base VIII“, ähnliche Eigenschaften zeigten, wie das Tazettin. Die Base VIII schmolz bei 208—209°, besaß die Zusammensetzung C₃₈H₄₄₍₄₂₎O₁₁N₂, und die Angaben über ihre Derivate ließen sich zumeist mit der Annahme der Identität beider Verbindungen vereinen.

Der eine von uns (H. Kondo) übersandte die Base VIII nach Wien, so daß hier ein direkter Vergleich mit dem Tazettin durchgeführt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden kleine Proben von Tazettin und Base VIII im Hochvakuum sublimiert. Beide Stoffe gingen bei 0.03 mm und 200—210° Luftbad-Temperatur über und schmolzen dann bei 212—213° im Vak.-Röhrchen. Da eine Mischung der beiden Verbindungen bei der gleichen Temperatur schmolz, erscheint die Identität der beiden Alkaloide bewiesen. Alle für das Tazettin gemachten Mitteilungen, so besonders die Bruttoformel C₁₈H₂₁O₅N und die Konstitution im Sinne der Teilformel I gelten auch für die *Lycoris*-Base VIII. Damit ist auch die Formel C₃₈H₄₄₍₄₂₎O₁₁N₂, die der eine von uns (H. Kondo) für die Base VIII in Betracht gezogen hat, aufzugeben. Die analytischen Unterschiede dieser Formel gegenüber der Formel C₁₈H₂₁O₅N sind übrigens nur gering. Weniger gut war die Übereinstimmung der Drehwerte. Zur Überprüfung dieser Verhältnisse wurde sowohl die Drehung von frisch sublimiertem Tazettin als auch der Base VIII in reinem Chloroform bestimmt. Wir fanden:

Tazettin (c = 1.46, l = 0.5 dm), $\alpha_D^{18} = +1.21^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +165.8^\circ$.

Base VIII (c = 1.66, l = 0.5 dm), $\alpha_D^{18} = +1.37^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +165.1^\circ$.

¹⁾ Literatur s. bei Winterstein-Trier, *Die Alkaloide*, 2. Aufl., Berlin 1931, S. 718 ff.

²⁾ E. Späth u. L. Kahovec, *B.* **67**, 1501 [1934].

³⁾ H. Kondo, K. Tomimura u. S. Ishiwatari, *Journ. pharmac. Soc. Japan* **52**, 51 [1932]; *C.* **1932** II, 877.

Es ist somit nicht mehr zu bezweifeln, daß die Base VIII als Tazettin anzusprechen ist. Die Bezeichnung „Base VIII“ wollen wir damit aufgeben.

Kürzlich haben S. Norkina und A. Orechhoff⁴⁾ in den Zwiebeln einer Amaryllidacee aus den Gebirgen von Usbekistan, Ungernia Sewertzovii (Rgl.) Fedtsch, eine Base, das Ungernin, entdeckt, der sie die Zusammensetzung $C_{39}H_{44}O_{11}N_3$ zuschreiben. Durch die Darstellung einer Reihe von Salzen haben sie wahrscheinlich gemacht, daß das Ungernin mit der Base VIII aus *Lycoris radiata* identisch sein könnte. Ist diese Ansicht richtig, so ist das Ungernin identisch mit dem Tazettin und hat gleichfalls die niedrigere Formel $C_{18}H_{21}O_5N$. Mit dieser Anschauung ist insbesondere auch die Tatsache in Übereinstimmung, daß die analytischen Zahlen von Norkina und Orechhoff sehr gut auf die Tazettin-Formel $C_{18}H_{21}O_5N$ stimmen, ebenso die zahlreicher Abbauprodukte, ja daß sie in manchen Fällen, z. B. bei der Bestimmung des Jodgehaltes im Ungernin-Jodmethylat, den für unsere Formel berechneten merklich näher liegen. Es scheint also auch hier Tazettin vorzuliegen, was ein direkter Vergleich wohl am besten entscheiden wird.

200. E. Späth, B. L. Manjunath, M. Pailer und H. S. Jois: Synthese und Konstitution des Psoralens.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Department of Chemistry, Central College, d. Universität Mysore.]

(Eingegangen am 6. April 1936.)

E. Späth und M. Pailer¹⁾ kondensierten vor kurzem das 6.7-Dioxy-cumaran mit Äpfelsäure nach der Pechmannschen Methode zum 4'.5'-Dihydro-8-oxy-2'.3':7.6-furo-cumarin, und es gelang ihnen sodann, durch Methylierung und Dehydrierung dieser Verbindung die Synthese des Xanthotoxins durchzuführen. Schon damals wurde die Erwartung ausgesprochen, daß das diesem Verfahren zugrunde liegende Prinzip verallgemeinerungsfähig sein werde.

Entsprechend dieser Annahme haben wir im folgenden die Synthese eines einfachen Furo-cumarins versucht. Wir haben das 6-Oxy-cumaron (I), welches nach der Vorschrift von A. Sonn und E. Patschke²⁾ leicht zugänglich ist, durch katalytische Hydrierung in das 6-Oxy-cumaran (II, Schmp. 61⁰) übergeführt und diese Verbindung durch Erhitzen mit Äpfelsäure und Schwefelsäure mit 51-proz. Ausbeute zu einem im Furanring dihydrierten Furo-cumarin umgesetzt. Für diese bei 204⁰ schmelzende Verbindung kamen nach dem Gang der Synthese 2 Formeln in Betracht, nämlich III oder IV. Dieses Dihydro-furo-cumarin gab bei der katalytischen Dehydrierung mit Pd-Mohr in 20-proz. Ausbeute ein bei 171⁰ schmelzendes Furo-cumarin, $C_{11}H_6O_3$, welchem die Formel V oder VI zukommen mußte.

Diese Verbindung war nicht identisch mit dem Angelicin (VII), das gleichfalls ein einfaches Furo-cumarin, $C_{11}H_6O_3$, vorstellt, aber bei 139—140⁰ schmilzt. Das Angelicin wurde von Späth und Pesta³⁾ aus der Wurzel

⁴⁾ B. **69**, 500 [1936].

¹⁾ E. Späth u. M. Pailer, B. **69**, 767 [1936].

²⁾ A. Sonn u. E. Patschke, B. **58**, 96 [1925].

³⁾ E. Späth u. O. Pesta, B. **67**, 853 [1934].