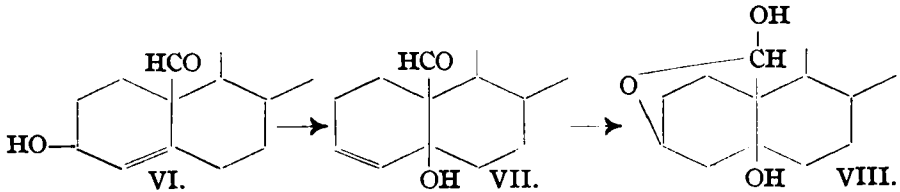


Es erhebt sich nun die Frage, wie die Umlagerung aus der α -Reihe in die β -Reihe bei den Strophanthidin-Derivaten zu deuten ist. Da eine Umsetzung zwischen sekundärer OH-Gruppe an C₃ und Aldehydgruppe bzw. Carboxylgruppe an C₁₀ nur zu erwarten ist, wenn die Gruppen in *cis*-Stellung zu einander stehen, so muß bei der Bildung der β -Verbindungen eine Isomerisation an C₃ stattfinden. Da aber α - und β -Isostrophanthonsäure-ester verschieden sind, so muß weiterhin auch noch eine Umlagerung an C₅ erfolgt sein. Eine Deutung wäre auf folgende Weise möglich, die den Vorgang in Analogie zu anderen Umlagerungen bringen würde. Unter dem Einfluß von Alkali wird die OH-Gruppe an C₅ als Wasser entfernt und es entsteht eine Doppelbindung zwischen C₄ und C₅ (Formel VI). Es tritt nun eine Allyl-Umlagerung ein (Formel VII). An die Doppelbindung C₃:C₄ wird wieder Wasser angelagert und zwar derart, daß nun die OH-Gruppe an C₃ *cis*-Stellung zur Aldehydgruppe an C₁₀ einnimmt. Jetzt kann die Bildung eines Lactols (Formel VIII) ohne weiteres eintreten. Wir möchten aber betonen, daß wir das nur als eine Möglichkeit der Erklärung ansehen, die aber durchaus nicht in jeder Weise befriedigend ist.



442. Ernst Späth, Alexander Orechhoff und Friedrich Kuffner: Die Identität von Ungernin mit Tazettin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts Moskau.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1936.)

In einer für die Chemie der Amaryllidaceen-Alkaloide wesentlichen Arbeit zeigten vor 2 Jahren E. Späth und L. Kahovec¹⁾, daß das von ihnen in den Zwiebeln von *Narcissus tazetta* L. aufgefundene Tazettin, C₁₈H₂₁O₅N, als erstes Alkaloid vom Phenanthridin abzuleiten ist und damit in die Nähe der Chelidonium-Basen tritt, welche meist Derivate des sog. α -Naphtho-phenanthridins sind²⁾. Kürzlich haben Kondo und Uyeo nachgewiesen, daß auch das Lycorin, das Hauptalkaloid von *Lycoris radiata* Herb. und vielen *Narcissus*-Arten, zu einem Phenanthridin-Abkömmling abgebaut werden kann³⁾.

Schon Späth und Kahovec¹⁾ haben der Vermutung Ausdruck verliehen, daß eines der von Kondo und Mitarbb. isolierten Nebenalkaloide der *Lycoris radiata* mit dem Tazettin identisch sein könnte, und E. Späth, H. Kondo und F. Kuffner⁴⁾ haben kürzlich nachgewiesen, daß tatsächlich

¹⁾ B. 67, 1501 [1934].

²⁾ F. v. Bruchhausen u. H. W. Bersch, B. 63, 2520 [1930]; E. Späth u. F. Kuffner, B. 64, 370, 1123, 2034 [1931].

³⁾ H. Kondo u. Sh. Uyeo, B. 68, 1756 [1935].

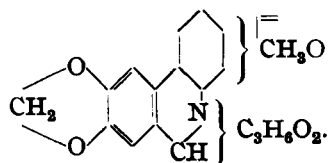
⁴⁾ B. 69, 1086 [1936].

die „Base VIII“ von H. Kondo, K. Tomimura und S. Ishiwatari⁵⁾ mit Tazettin identisch ist. S. Norkina und A. Orechhoff⁶⁾ isolierten gelegentlich der Untersuchung einer Amaryllidacee aus Usbekistan, der Ungernia Sewertzovii (Rgl.) Fedtsch, eine Base, das Ungernin, welches sie der „Base VIII“ von Kondo, Tomimura und Ishiwatari ähnlich fanden, so daß sie den direkten Vergleich für wünschenswert hielten. Späth, Kondo und Kuffner stellten große Ähnlichkeit des Ungernins mit dem Tazettin fest und wiesen auch darauf hin, daß die Analysen der russischen Autoren meist besser auf die Tazettin-Zusammensetzung, $C_{18}H_{21}O_5N$, stimmten als auf die Formel von Norkina und Orechhoff, $C_{39}H_{44}O_{11}N_2$.

Der eine von uns (A. Orechhoff) übersandte eine schöne Probe Ungernin nach Wien, so daß hier der direkte Vergleich mit Tazettin und mit Base VIII vorgenommen werden konnte.

Das Ungernin zeigte im Vak.-Röhrchen den Schmp. 212—214⁰ und gab im Gemisch mit Tazettin (Schmp. 212—213⁰) oder „Base VIII“ (von H. Kondo) keine Depression des Schmp. Die Drehung des Ungernins ($c = 1.54$, $l = 0.5$ dm, α_D^{21} : +1.34⁰) lag in reinem Chloroform bei $[\alpha]_D^{21}$: +174.0⁰. Nach der Sublimation bei 0.01 mm und 190—200⁰ (Luftbad) wurde $[\alpha]_D^{22}$: +162.3⁰ beobachtet. Es scheint, daß beim Tazettin wie auch in anderen Fällen die Reinheit des Chloroforms (Entfernung des Alkohols) von Einfluß ist und daß die Drehung bei der Hochvakuumsublimation etwas zurückgeht.

Die Mischprobe und die Drehung zeigten eindeutig, daß das Ungernin mit dem Tazettin identisch ist. Demgemäß ist die von Norkina und Orechhoff angegebene Zusammensetzung $C_{39}H_{44}O_{11}N_2$, die schon durch die Sublimierbarkeit des Ungernins ausgeschlossen ist, durch die Tazettin-Formel von Späth und Kahovec ($C_{18}H_{21}O_5N$) zu ersetzen; für beide Alkaloide gilt die von diesen Autoren gefundene Partialformel:



Es dürfte sich damit empfehlen, den Namen Ungernin durch den älteren Namen Tazettin zu ersetzen.

⁵⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **52**, 51 [1932]; C. **1932** II, 877.

⁶⁾ B. **69**, 500 [1936].