

-butatrien (Abbild. 3b) und den beiden Dinitroderivaten (Abbild. 5a und Abbild. 5b). Sie wird ebenfalls in den Spektren von Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien (Abbild. 8a), Bis-[2-brom-diphenyl]-äthylen und Bis-[2-chlor-diphenyl]-äthylen gefunden, nicht aber in denen von Fluorenon und Fluorenonderivaten mit F, Cl oder Br in 2-Stellung. Diese Bande fehlt auch in den Kumulenspektren der Tetraphenylreihe. Sie ist charakteristisch für Diphenylreste, die durch C=C-Doppelbindungen in C<sup>9</sup> miteinander verbunden sind.

Weniger auffallend ist das neue Auftreten von schwachen Banden um 7.5  $\mu$  in der Tetraphenylkumulen-Reihe. Die Glykole haben bei 7.5  $\mu$  eine breite OH-Absorption, die von einer langwelligen Schulter begleitet wird. Dadurch können schwache Banden verdeckt werden. Eine sehr lagekonstante, allerdings schwache Bande bei 7.75  $\mu$  findet man in allen 8 untersuchten Butatrienspektren. Bei dieser Wellenlänge beobachtet man auch bei vielen anderen Substanzen Absorptionen, so daß es fraglich ist, ob es sich hier um eine Bande der Butatrienkette handelt.

Beim Bis-diphenyl-hexapentaen treten zwei Banden 11.5  $\mu$  und 11.65  $\mu$  neu auf. Sie werden etwas verschoben auch im Trienspektrum (Abbild. 3b) beobachtet, nicht aber bei den Kumulenen der Tetraphenylreihe (Abbild. 1).

Die größten Unterschiede zwischen den Glykolen und Kumulenen beobachtet man im Bereich der CH- $\gamma$ -Schwingungen um 13  $\mu$  und 14  $\mu$ . Während beim Tetraphenyl-hexapentaen (Abbild. 1d) die mittlere Bande bei 13.3  $\mu$  nur sehr wenig verschoben wird, ist das Spektrum von Tetraphenyl-butatrien stark verändert. Bei den Bisdiphenylenen sind die Unterschiede beim Pentaen größer (Abbild. 3c und 9c), während das Butin-diol des Bis-nitrodiphenyls große spektrale Ähnlichkeit mit dem Trien B besitzt.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danke ich herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit, den Herren H. Krauch und K. L. Scholler für die Darstellung und Überlassung von Substanzen.

## 96. Hans-G. Boit und Wolfgang Stender: Über die Alkaloide von *Narcissus poeticus* (I. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 24. Februar 1954)

Aus Zwiebeln von *Narcissus poeticus* werden Lycorin und ein neues Alkaloid Narcissidin isoliert.

Aus den Zwiebeln der Weißen Narzisse, *Narcissus poeticus* L., isolierte zuerst E. Ehrhardt<sup>1)</sup> ein Alkaloid „Narcissin“<sup>2)</sup> vom Schmp. 190° und der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, dessen Einheitlichkeit jedoch bezweifelt werden muß. Später untersuchten F. Kollé und K. E. Glöppe<sup>3)</sup> ebenfalls Zwiebeln von *Narcissus poeticus* und fanden in ihnen eine als Narcipoetin bezeichnete Base vom Schmp. 172°, der spezif. Drehung +84.4° (in Alko-

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. Jurjew (Dorpat), 1893.

<sup>2)</sup> Als Narcissin wurde zuerst ein von Gerrard (1877) in *Narcissus pseudonarcissus* aufgefundenes, von Ewins (1910) rein dargestelltes Alkaloid bezeichnet, welches Asahina und Sugii (1913) mit dem von Morishima (1897) aus *Lycoris radiata* isolierten Lycorin identifizierten.

<sup>3)</sup> Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75, 237 [1934].

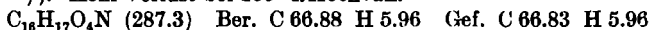
hol) und der vermeintlichen Bruttoformel  $C_{18}H_{22}O_4N$  (ungerade Valenzsumme!), die zwei Methoxy-Gruppen enthielt und eine gewisse Ähnlichkeit mit dem in *Lycoris radiata* vorkommenden Homolycorin besaß.

Uns standen zweijährige Zwiebeln von *Narcissus poeticus* zur Verfügung, die im August bei Haarlem (Holland) geerntet worden waren. Sie enthielten 0.13 % Basen durchweg nichtphenolischer Natur, von denen wir zwei, die 13 % und 10 % der Gesamtalkaloide ausmachten, in kristallisierter Form gewannen. Die eine, die auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in Chloroform leicht abzutrennen war, erwies sich als identisch mit Lycorin (Narcissin), welches bereits in mehr als 20 verschiedenen Amaryllidaceen aufgefunden worden ist und das weitest verbreitete Alkaloid dieser Pflanzenfamilie darstellt. Die zweite Base, die den Schmp. 218–219°, die spezif. Drehung  $-32^\circ$  (in Chloroform) und die Zusammensetzung  $C_{18}H_{23}O_5N$  besitzt, ist mit keinem der bisher bekannten Amaryllidaceen-Alkaloide identisch und soll als Narcissidin bezeichnet werden. Sie enthält ein tertiäres, keine Methylgruppe tragendes Stickstoffatom, zwei alkoholische Oxy- und drei Methoxy-Gruppen sowie eine hydrierbare Doppelbindung und steht vermutlich in naher struktureller Beziehung zu dem um eine Oxy-Gruppe ärmeren Galanthin<sup>4</sup>).

#### Beschreibung der Versuche

Isolierung der Alkaloide: Der aus 5 kg frischen, zerkleinerten Zwiebeln durch erschöpfende Maceration mit Alkohol erhaltene Extrakt wird nach dem Eindampfen i. Vak. mit 500 ccm heißem Wasser verrührt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, 3mal mit Äther ausgeschüttelt, über Aktivkohle filtriert, danach ammoniakalisch gemacht und mehrmals mit insgesamt 1.5 l Chloroform extrahiert. Die getrocknete und filtrierte Chloroform-Lösung scheidet beim Einengen auf 20 bis 15 ccm 0.7 g rohes Lycorin ab, das nach mehrstdg. Stehenlassen abgesaugt und mit kaltem Chloroform gewaschen wird. Das Filtrat schüttelt man mit 5- bis 1-proz. Schwefelsäure aus, filtriert über Aktivkohle, entfernt nichtbasische Anteile durch Ausschütteln mit Chloroform, macht dann ammoniakalisch und extrahiert mit Chloroform. Die getrocknete Chloroform-Lösung hinterläßt nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels 5.6 g harziges Basengemisch, aus dem nach Verreiben mit 5 bis 10 ccm Aceton allmählich 0.65 g rohes Narcissidin kristallisieren, die man nach mehrtägigem Aufbewahren absaugt und mit wenig Aceton harzfrei wäscht. Aus der Mutterlauge scheiden sich im Verlaufe mehrerer Wochen noch 0.15 g Lycorin ab.

Lycorin: Die rohe Base wird zur Reinigung in verd. Essigsäure gelöst, nach dem Kochen mit Aktivkohle durch Ammoniak wieder ausgefällt (verzweigte derbe Prismen) und aus Methanol zu kurzen, dicken Prismen vom Schmp. 281–283° (gelbrote Schmelze) umkristallisiert (Literaturangabe:  $280^{0.5}$ );  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-140^\circ$  ( $c = 0.082$  in absol. Alkohol<sup>4</sup>) (Lit.:  $-120^{0.10}$ ). Kein Verlust bei  $100^\circ$  i. Hochvak.



<sup>4</sup>) N. F. Prosskurnina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] 90, 565 [1953]; C. 1954, 1025.

<sup>5</sup>) H. Kondo u. K. Tomimura, J. pharmac. Soc. Japan 48, 36 [1928]; C. 1928 II, 157.

<sup>6</sup>) Der  $[\alpha]_D$ -Wert kann wegen des durch die geringe Löslichkeit bedingten kleinen Ablesewinkels mit einem erheblichen Fehler behaftet sein. In Chloroform ist reines Lycorin so schwer löslich, daß sich eine Lösung von  $c = 1.042$ , für die A. Hunger u. T. Reichstein<sup>6</sup>)  $[\alpha]_D^{25}$   $-76.0^\circ$  gemessen haben wollen, überhaupt nicht herstellen läßt.

Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure orangegelbe, mit Fröhdes Reagens olivbraune, mit Mandelins Reagens rotbraune Färbung. Die Weber-Tollens'sche Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv.

Hydrochlorid: Keilförmige Prismen aus Methanol + methanol. Salzsäure, Schmp. 225° (unter Aufschäumen) (Lit.: 217°<sup>7)</sup>; 228–234° [korr., nach Zers. ab 210°<sup>8)</sup>).

Pikrat: Rechteckige Tafeln aus Wasser, Schmp. 198–200° (Zers.) (Lit.: 196–199°<sup>9)</sup>; 195–202°<sup>7)</sup>).

Perchlorat: Längliche 6seitige Tafeln aus Wasser, Schmp. 245° (Zers.) (Lit.: 230°<sup>10)</sup>).

Diacetyl-lycorin: Prismen aus Methanol, Schmp. 217–219° (Lit.: 215–217°<sup>5)</sup>; 219–221° [korr.]<sup>8)</sup>).

Dihydro-lycorin: Prismen aus Methanol, Schmp. 250° (Zers.) (Lit.: 247°<sup>10)</sup>); bildet schwerlös. Nitrat.

Narcissidin: Man verrührt das rohe Narcissidin mit kaltem Chloroform, wobei evtl. noch vorhandenes Lycorin ungelöst bleibt, dampft die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand aus Aceton zu flachen, meist domatischen Prismen oder aus Methanol zu derben Rhomboedern und Polyedern vom Schmp. 218–219° (Zers.) um;  $[\alpha]_D^{25}$ : –32.0° ( $c = 0.98$  in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak. (Präp. aus Aceton).

$C_{19}H_{23}O_6N$  (333.4) Ber. C 64.85 H 6.96 N 4.20  $3OCH_3$  27.93  
Gef. C 64.92 H 6.98 N 4.44  $OCH_3$  27.61

N-CH<sub>3</sub>-Gruppen sind abwesend. C-CH<sub>3</sub>-Bestimmung: Gef. 0.90% (ber. für 1CH<sub>3</sub> 4.50%). Mol.-Gew. (nach Rast): 332.

Narcissidin ist in Äther schwer, in heißem Wasser mäßig löslich; die wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch. Aus nicht zu verdünnter saurer Lösung wird es durch Ammoniak oder Natronlauge in rhomboeder-ähnlichen Kristallen gefällt. Es gibt mit konz. Schwefelsäure und mit Fröhdes Reagens hellgelbe, mit Mandelins Reagens olivbraune Farbreaktion. Die Weber-Tollens'sche Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ.

Narcissidin wird nach der Behandlung mit äther. Diazomethan-Lösung, nach 2stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge oder mit alkohol. Salzsäure sowie nach 6stdg. Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wäbr. Alkohol größtenteils unverändert zurückgewonnen.

Das Hydrojodid fällt aus der Lösung der Base in wenig verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumjodid in Prismen, die nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser oder aus wenig Methanol + Aceton bei 253–254° (Zers.) schmelzen.

Das Pikrat kristallisiert aus der essigsäuren Lösung der Base auf Zusatz von wäbr. Pikrinsäure in langen Prismen, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 192° (Zers.) schmelzen.

Das Pikrolonat, analog dem Pikrat dargestellt, kristallisiert aus Wasser in flachen Prismen, die gegen 115° aufschäumen, danach wieder fest werden und bei 204–205° (Zers.) schmelzen.

Jodmethylat: Man erhitzt 50 mg Base mit 3 ccm Methyljodid und einigen Tropfen Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß, destilliert ab und kristallisiert den Rückstand aus sehr wenig Methanol unter Zusatz von Aceton zu 50 mg Polyedern vom Schmp. 266–267° (Zers.) um. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{19}H_{20}O_5NJ$  (475.3) Ber. C 48.01 H 5.51 Gef. C 47.98 H 5.51

Diacetyl-Derivat: Man beläßt 0.1 g Narcissidin mit 3 ccm Pyridin und 1.5 ccm Acetanhydrid 2 Tage bei Raumtemp., dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in Wasser, entfernt nichtbasische Anteile nach Zugabe einiger Tropfen verd. Schwefelsäure

<sup>7)</sup> Y. Asahina u. Y. Sugii, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 251, 357 [1913].

<sup>8)</sup> A. Hunger u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 36, 824 [1953].

<sup>9)</sup> F. Tutin, J. chem. Soc. [London] 99, 1240 [1911].

<sup>10)</sup> K. Gorter, Bull. Jard. bot. Buitenzorg [3] 2, 1 [1919].

durch Ausschütteln mit Chloroform, macht dann in der Kälte schwach ammoniakalisch, extrahiert mit Chloroform und löst dessen Verdampfungsrückstand aus wenig Aceton + Äther zu 70 mg domatischen Tafeln und flachen Prismen vom Schmp. 170–172° (Zers.) um. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{22}H_{27}O_7N$  (417.4) Ber. C 63.30 H 6.52  $2CH_3CO$  20.61  
Gef. C 63.41 H 6.53  $CH_3CO$  20.99

Dihydronarcissidin-jodmethylat: 67 mg (0.2 mmol) Narcissidin in 15 ccm  $n_{10}$  HCl verbrauchen bei Raumtemp. i. Ggw. von 50 mg Platinoyd innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. ungefähr 6,5 ccm Wasserstoff. Die aus der Lösung mit Ammoniak/Chloroform isolierte Base, ein in den meisten Mitteln leicht lösliches Harz, erhitzt man mit 3 ccm Methyljodid und einigen Tropfen Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß, destilliert ab und verreibt den Rückstand mit Aceton, wobei 35 mg Jodmethylat kristallisieren. Durch Umlösen aus sehr viel Aceton (unter Einengen) erhält man Prismen, die bei 213° zu einem farblosen Harz schmelzen und bei 249° rotgelb-schaumig werden. Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$C_{19}H_{28}O_3NJ$  (477.3) Ber. C 47.81 H 5.91 Gef. C 47.83 H 5.87

### Berichtigungen

Jahrg. 86 1953, Heft 6, S. 784: Durch eine Revision meiner Berechnungen hat es sich erwiesen, daß die von mir angegebenen Werte für die Additions-Verbindungen des *d*-Xylose-[[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptals mit  $HgCl_2$  falsch sind. Sie sind folgendermaßen zu berichtigen:

Auf S. 784, Zeile 1 v. o. lies „Die Additions-Verbindung des *d*-Xylose-[[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptals mit Quecksilber(II)-chlorid“ statt „Die Additions-Verbindung des *d*-Xylose-[[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal-thio-[[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-äthers mit Quecksilber(II)-chlorid“; ebenda, Zeile 4 v. o. lies

„ $C_{21}H_{28}O_4S_2 \cdot HgCl_2$  (679.5) Ber. S 9.41 Gef. S 8.54“ statt  
„ $C_{20}H_{28}O_3S_3 \cdot \frac{1}{2} HgCl_2$  (663.8) Ber. S 14.46 Gef. S 14.46“.

Dementsprechend muß auf S. 782 der Satz, welcher mit Zeile 9 v. o. beginnt und mit Zeile 14 v. o. endet, gestrichen werden.

Zaki el Hewehi

Jahrg. 87 [1954], Heft 3, S. 412, 2. Zeile v. o. lies „Synthese des 3.4'-Ace-1.2-benzfluorens“ statt „Synthese des 3.4-Ace-1.2-benzfluorens“.