

Butin-(1)-on-(3): Wie bei 2.; Anodenraum: 35 g Butin-(1)-ol-(3) und 500 g 7-proz. Schwefelsäure. 3.0 Amp = 0.03 Amp/cm² Stromdichte. 8 Amp.-Std., 57 Min. = 100% d.Th. an Stromarbeit. Nach 10stdg. Ätherextraktion wird der Extrakt über Calciumchlorid getrocknet. Die Lösung wird über eine Widmer-Spirale fraktioniert. 17.05 g (50.0% d.Th.) vom Sdp. 83.5–86°. Im Gegensatz zu den Angaben des Brit. Pat. 595738 (Rhône-Poulenc)¹⁷⁾ ist das Keton stabil und monatelang bei Zimmertemperatur haltbar.

104. Bruno Emmert und Alfons Holz: Synthesen unter dem dehydrierenden Einfluß elementaren Schwefels, II. Mittel.*): Die Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch methylierter Heterocyclen mit aromatischen Aminen oder Nitro-Verbindungen

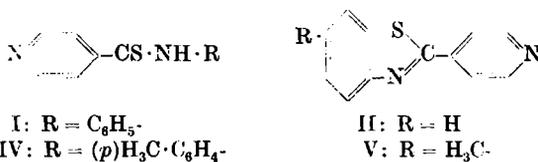
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 22. Februar 1954)

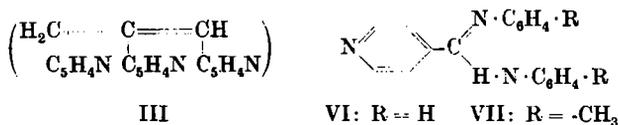
In Erweiterung einer von B. Emmert und M. Groll angegebenen Reaktion wird gezeigt, daß bei Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von methylierten Heterocyclen mit aromatischen Aminen oder Nitro-Verbindungen bisher unbekannte Thioamide, Benzthiazole und Diaryl-amidine entstehen, und zwar einzeln oder nebeneinander.

Wie B. Emmert und M. Groll*) vor einiger Zeit berichteten, bilden sich beim Kochen eines Gemisches von α -Picolin und aromatischen Nitro-Verbindungen oder Aminen mit Schwefel Thiopicolinsäure-arylamide, in manchen Fällen daneben auch 2-[α -Pyridyl]-benzthiazole.

Wir dehnten die neue Reaktion zunächst auf γ -Picolin aus. Bei längerem Kochen dieser Substanz mit Anilin und Schwefel erhielten wir entsprechend Thio-isonicotinsäure-anilid (I) und 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol (II), außerdem



aber in bedeutender Menge eine neuartige schwefelfreie Substanz vom Schmp. 191–192°, die durch ihre relative Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln leicht abzutrennen war. Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung ergaben die Summenformel C₁₈H₁₅N₃. Danach konnte die Verbindung aus drei



¹⁷⁾ C. A. 42, 3439 c.

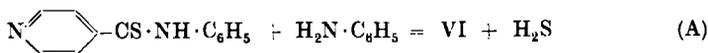
*) I. Mittel.: Chem. Ber. 86, 208 [1953].

zusammengelagerten Picolin-Resten bestehen (z. B. nach Formel III)¹⁾. Doch läßt die Bruttoformel auch zu, daß Picolin-Reste durch die isomeren Anilin-Reste ersetzt sind.

Das mußte leicht dadurch zu entscheiden sein, daß man bei der Reaktion *p*-Toluidin statt Anilin verwendet. Wenn die Substanz nur aus Picolin-Resten zusammengesetzt ist, wird sie selbstverständlich auch dann entstehen; enthält sie aber Anilin-Reste, so muß, weil diese durch Toluidin-Reste ersetzt werden, ein anderer, homologer Stoff entstehen. Tatsächlich ist das der Fall. Es bildet sich neben Thio-isonicotinsäure-*p*-toluidid (IV) und 2-[γ -Pyridyl]-6-methyl-benzthiazol (V) eine Substanz, die von der obigen nach Schmp. (199 bis 200°) und Misch-Schmp. verschieden ist. Nach ihrer Brutto-Formel $C_{20}H_{19}N_3$ besitzt sie zwei Methyl-Gruppen mehr als die erste, d. h. sie enthält zwei Toluidin-Reste neben einem Picolin-Rest, die zuerst genannte Substanz $C_{18}H_{15}N_3$ dementsprechend zwei Anilin-Reste neben einem Picolin-Rest.

Aus der Formel III erhält man nach Ersatz der beiden äußeren Picolin-Reste durch isomere Anilin-Reste die Struktur eines Amidins, nämlich des *N.N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidins (VI) oder bei Toluidin als Ausgangsmaterial des *N.N'*-Di-*[p*-tolyl]-isonicotinsäure-amidins (VII). Diese Struktur wurde auch durch Hydrolyse wahrscheinlich gemacht. Denn beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure zerfielen die Substanzen in Anilin bzw. *p*-Toluidin, und Isonicotinsäure, und zwar in Mengen, die auf obige Verbindungen deuten.

Die Entstehung des *N.N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidins (VI) kann so gedacht werden, daß bei der Reaktion zunächst sich bildendes Thio-isonicotinsäure-anilid z. Tl. mit überschüss. Anilin unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff reagiert:



Tatsächlich ging diese Umsetzung beim Kochen von Thio-isonicotinsäure-anilid mit Anilin unter γ -Picolin-Zusatz²⁾ vor sich. Dadurch ist aber auch zugleich eine die Struktur beweisende Synthese gegeben. Der entsprechende Aufbau konnte auch beim *N.N'*-Di-*[p*-tolyl]-isonicotinsäure-amidin ausgeführt werden.

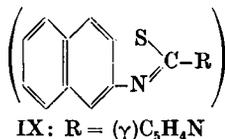
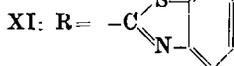
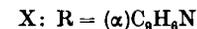
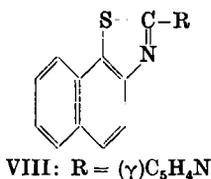
Als wir des weiteren γ -Picolin und Schwefel auf Nitrobenzol einwirken ließen, erhielten wir so gut wie ausschließlich 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol (II), bei Verwendung von *p*-Nitrotoluol dagegen der Hauptsache nach Thio-isonicotinsäure-*p*-toluidid (IV). Warum bei den beiden Reaktionsgemischen das Resultat so verschieden war, ist noch zu klären. Wie immer bei der Verwendung von Nitro-Verbindungen entstanden, veranlaßt durch die Reduktion der Nitro-Gruppe, amorphe Nebenprodukte³⁾.

¹⁾ An einen solchen Stoff ließ sich um so eher denken, als H. I. Thayer und B. B. Corson, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2330 [1948], durch Einwirkung von Schwefel auf γ -Picolin eine entsprechende, jedoch gesättigte Verbindung, nämlich das *symm.* Tri- $[\gamma$ -pyridyl]-propan erhalten hatten.

²⁾ Vergl. Anm. 4.

³⁾ Vergl. B. Emmert u. M. Groll, Chem. Ber. **86**, 210 [1953].

In der Hoffnung, wieder Amidine zu erhalten, ließen wir nun γ -Picolin und Schwefel auf β -Naphthylamin einwirken. Zu unserer Überraschung erhielten wir aber praktisch nur 2-[γ -Pyridyl]-naphtho-thiazol der Formel VIII. Man könnte auch an Formel IX denken, doch ist diese höchst unwahrscheinlich, da Substitutionen bei β -Naphthylamin in der α -Stellung einsetzen.



Um zu prüfen, ob bei Verwendung von β -Naphthylamin die Reaktion immer derartig einheitlich zu einem Naphthothiazol verläuft, ließen wir Schwefel auf ein Gemisch von α -Chinaldin und β -Naphthylamin und in einer weiteren Versuchsreihe auf ein Gemisch von 2-Methyl-benzthiazol und β -Naphthylamin einwirken. Auch hier erhielten wir der Hauptsache nach nur ein Produkt, nämlich 2-[α -Chinoly]-naphtho-thiazol (X) bzw. 2-[2-Benzthiazoly]-naphtho-thiazol (XI).

Die neue Reaktion ist also, wie diese Beispiele zeigen, nicht auf Picoline beschränkt, sondern kann auch bei anderen reaktionsfähigen Methyl-Gruppen erwartet werden.

Dagegen läßt sich bis jetzt nicht voraussagen, welcher von den drei in Frage kommenden Stoffen (Thioarylamide, Benzthiazole, Amidine) als Endprodukt bevorzugt wird oder ob zwei oder drei dieser Stoffe nebeneinander entstehen. An der Aufklärung dieser Frage soll noch weiter gearbeitet werden. Doch steht nach obigem und Gleichung (A) jetzt schon fest, daß die Bildung von Amidinen an das Entstehen von Thio-arylamiden gebunden ist.

Beschreibung der Versuche

Thio-isonicotinsäure-anilid (I): Ein Gemisch von 100 g γ -Picolin, 100 g Anilin und 50 g Schwefel wurden in einem Liter-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler auf dem Drahtnetz 40 Stdn. zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Reaktion war von Schwefelwasserstoff-Entwicklung begleitet. Beim Erkalten erstarrte die Masse fast ganz kristallinisch. Noch anhaftendes Ausgangsmaterial wurde i. Vak. abdestilliert. Bei 3malig. Behandeln mit je 200 ccm 8-proz. Salzsäure auf dem siedenden Wasserbad löste sich der Rückstand fast völlig. Wurde nun die filtrierte Lösung mit starker Kalilauge versetzt, so ging das Thio-isonicotinsäure-anilid nach vorhergehender Abscheidung am Neutralpunkt wieder in Lösung, während 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol und *N,N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidin ausfielen und ungelöst blieben.

Nach dem Abfiltrieren wurde die Kalilauge mit Essigsäure schwach überneutralisiert, wobei wechselnde Mengen (20–40 g) Thio-isonicotinsäure-anilid sich absetzten. Es wurde 2mal aus Methanol umkristallisiert. Orangestichig gelbe, rhombenförmige Kristalle vom Schmp. 181–182°, ziemlich löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Bei mehrstündigem Kochen mit Bromwasserstoffsäure (*d* 1.38) zerfiel die Substanz hydrolytisch in Anilin, Isonicotinsäure und Schwefelwasserstoff.

C₁₂H₁₀N₂S (214.1) Ber. C 67.25 H 4.71 N 13.08 S 14.97

Gef. C 67.23 H 4.85 N 12.76 S 15.21

Mol.-Gew. 215.7 (Rast)

N.N'-Diphenyl-isonicotinsäure-amidin (VI): Die in Kalilauge unlöslichen Substanzen (siehe oben) wurden aus etwa 1 l Äthanol, in dem einige g Kaliumhydroxyd gelöst waren, um etwa vorhandenes Thio-isonicotinsäure-anilid in Lösung zu halten, dann nochmals aus Äthanol umkristallisiert; schwach gelbe, fast farblose Rhomben. Schmp. 191–192°; Ausb. bis 60 g. Das *N.N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich, leichter löslich in Chloroform. In Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe.

$C_{18}H_{15}N_3$ (273.1) Ber. C 79.09 H 5.54 N 15.39

Gef. C 79.21 H 5.72 N 15.23

Mol.-Gew. 282.4 (in schmelzend. Naphthalin)

N.N'-Diphenyl-isonicotinsäure-amidin wurde zum Strukturbeweis auch durch 15–20stdg. Kochen von 6 g Thio-isonicotinsäure-anilid mit 30 g Anilin und 30 g Picolin⁴⁾ am Rückflußkühler hergestellt. Picolin und Anilin wurden i. Vak. abdestilliert und der schmutzig-braune, aber kristallinische Rückstand aus 60 ccm Äthanol (Kohle) umkristallisiert. Ca. 3 g glitzernde Rhomben des *N.N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidins; Schmp. und Misch-Schmp. 191–192°.

Hydrolyse des *N.N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidins: 6 g VI wurden mit 60 ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.38) 20 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich in schönen Nadeln Anilin-hydrobromid aus. Mit Kalilauge wurde das Anilin daraus in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers, zuletzt i. Vak. hinterblieben 2.8 g, entsprechend 1.4 Mol. Anilin je Mol. Ausgangsprodukt. Das Anilin wurde als Benzanilid vom Schmp. 163° identifiziert.

Die Mutterlauge vom Hydrobromid wurde zur Vertreibung der Bromwasserstoffsäure völlig verdunstet und unter Zusatz von Natriumacetat-Lösung mit Kupferacetat gefällt. Aus dem blaugrünen Kupfersalz wurde die Isonicotinsäure in üblicher Weise isoliert; Schmp. gegen 317°.

2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol (II): Die gesamten alkohol. Mutterlaugen vom *N.N'*-Diphenyl-isonicotinsäure-amidin (VI) wurden auf die Hälfte eingedunstet und mit viel Wasser versetzt, wobei ein fast farbloser Niederschlag entstand. Dieser wurde trocken mit der etwa 7fachen Menge Benzin (Sdp. 130°) längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, vom Ungelösten (meist Amidin VI) abfiltriert. Aus der Lösung schied sich 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol ab. Die Behandlung wurde wiederholt und das 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol zuletzt aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 10–15 g; Schmp. 134–135°. Aus Äthanol farblose Blättchen, aus dem Schmelzfluß lange dünne Prismen; gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{12}H_8N_2S$ (212.1) Ber. C 67.88 H 3.81 N 13.21 S 15.11

Gef. C 68.14 H 3.93 N 12.92 S 14.89 Mol.-Gew. 245.1 (Rast)

2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol kann auch durch 50stdg. Kochen von 93 g γ -Picolin, 60 g Nitrobenzol und 24 g Schwefel erhalten werden. Unverändertes Ausgangsmaterial wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in warmer Salzsäure gelöst, filtriert und mit Kalilauge gefällt. Es wurde in alkal. Äthanol gelöst und mit Wasser gefällt (35 g). Nun wurde noch mehrmals aus Äthanol umkristallisiert (Kohle), um von anhaftenden Harzen zu befreien. Ausb. 10 g reine Substanz; Schmp. und Misch-Schmp. mit obiger Substanzprobe 134–135°.

Thio-isonicotinsäure-*p*-toluidid (IV): 50 g γ -Picolin, 30 g *p*-Nitrotoluol, 15 g Schwefel wurden 24 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt wurde 5 mal mit je 200 ccm 15-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad ausgezogen und die Lösung mit Kohle gekocht. Beim Erkalten fielen gelbrote Kristallkrusten des Hydrochlorids aus, die über Kaliumhydroxyd getrocknet und dann mit Ammoniak verrührt wurden. Das nun freie Thio-isonicotinsäure-*p*-toluidid wurde aus Äthanol unter Zusatz von etwas Ammoniak zweimal umkristallisiert (Kohle); orangestichig gelbe, rhombenförmige Kristalle vom Schmp. 181°. In seinen Eigenschaften ähnelt es dem Thio-isonicotinsäure-anilid; Ausb. ca. 15 g.

$C_{13}H_{12}N_2S$ (228.1) Ber. C 68.37 H 5.30 N 12.28 Gef. C 68.59 H 5.68 N 12.16

⁴⁾ Das Picolin wurde zugesetzt, um die Bedingungen den früheren Versuchen anzugleichen. — Wir zweifeln nicht daran, daß die Reaktion recht ausdehnungsfähig ist.

Thio-isonicotinsäure-*p*-toluidid kann auch, wie folgt, gewonnen werden: 100 g γ -Picolin, 100 g *p*-Toluidin und 50 g Schwefel wurden 50 Stdn. gekocht, unverändertes Ausgangsmaterial i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit 200 ccm 8-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad ausgezogen. Nach dem Erkalten fielen rote Kristalle aus, die durch Verdünnen und Erwärmen wieder gelöst wurden. Nun wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, worauf ein Gemisch von 2-[γ -Pyridyl]-6-methyl-benzthiazol und *N,N'*-Di-[*p*-tolyl]-isonicotinsäure-amidin ausfiel. Aus der alkalischen Mutterlauge wurde das Thio-isonicotinsäure-toluidid mit Essigsäure gefällt. Ausb. 25 g; Schmp. und Misch-Schmp. mit einer Substanzprobe des vorhergehenden Abschnitts 181–182°.

N,N'-Di-[*p*-tolyl]-isonicotinsäure-amidin (VII): Das obige in Kalilauge unlösliche Gemisch wurde mit 1200 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd und Kohle in der Hitze gelöst. Beim Erkalten kristallisierten schöne, langgestreckte, dünne, blaßgelbliche Prismen (50 g), die aus Äthanol nochmals umkristallisiert wurden; Schmp. 199–200° (A). Die Substanz wurde auch bei mehrmaligem Umkristallisieren nicht völlig farblos. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der Diphenyl-Verbindung (VI).

$C_{20}H_{19}N_3$ (301.1) Ber. C 79.70 H 6.36 N 13.96

Gef. C 79.77 H 6.34 N 13.82

Mol.-Gew. 313.8 (in schmelzend. Naphthalin)

Die Hydrolyse von 6 g Substanz VII mit Bromwasserstoffsäure ergab 3.3 g *p*-Toluidin, identifiziert als Benzotoluidid vom Schmp. 158°. Außerdem entstand Isonicotinsäure, identifiziert als Kupfersalz (1 g).

N,N'-Di-[*p*-tolyl]-isonicotinsäure-amidin konnte auch analog der Diphenyl-Verbindung (VI) aus 5 g Thio-isonicotinsäure-toluidid und 15 g *p*-Toluidin unter Zugabe von 15 ccm getrocknetem γ -Picolin hergestellt werden; Ausb. ca. 3 g.

2-[γ -Pyridyl]-6-methyl-benzthiazol (V): Die alkohol. Mutterlaugen der Substanz VII (A) wurden mit wenig Wasser verdünnt, bis gerade ein Niederschlag entstand. Dieser wurde verworfen, die Lösung dann mit viel Wasser versetzt und der nun entstandene Niederschlag (13 g) noch mehrmals aus der zehnfachen Menge Alkohol umkristallisiert, wobei in dieser Menge Alkohol Unlösliches sowie die zuerst ausfallenden Teile beseitigt wurden; Schmp. 157–158°. Die Eigenschaften ähneln denen des 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazols.

$C_{13}H_{10}N_2S$ (226.1) Ber. C 69.00 H 4.46 N 12.39 Gef. C 69.27 H 4.83 N 12.18

2-[γ -Pyridyl]-naphtho-thiazol (VIII): 100 g γ -Picolin, 100 g β -Naphthylamin und 50 g Schwefel wurden 45 Stdn. gekocht. Die Masse erstarrte beim Erkalten kristallinisch. Unverändertes Ausgangsmaterial wurde durch überhitzten Wasserdampf größtenteils vertrieben, der Rückstand mit 1½ l 10-proz. Salzsäure in der Hitze ausgezogen. Beim Abkühlen schied sich rotgefärbtes Hydrochlorid aus der Lösung ab. Die ganze Menge (Lösung und Niederschlag) wurde nun mit Kalilauge umgesetzt und der nun chamoisfarbige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Darauf wurde unter längerem Sieden auf dem Wasserbad in Äthanol gelöst, mit alkohol. Kali versetzt und mit Wasser verdünnt. Die weiße Fällung, 2-[γ -Pyridyl]-naphtho-thiazol wurde mehrmals aus Äthanol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert; Ausb. bis 60 g. Farblose abgeschrägte, flache Prismen vom Schmp. 160°; relativ gut löslich in Chloroform und Benzol.

$C_{16}H_{10}N_2S$ (262.1) Ber. C 73.24 H 3.85 N 10.69 S 12.23

Gef. C 73.02 H 3.86 N 10.46 S 12.71 Mol.-Gew. 269.0 (Rast)

2-[α -Chinoly]-naphtho-thiazol (X): Man erhitzte 50 g α -Methyl-chinolin, 35 g β -Naphthylamin und 25 g Schwefel 4–6 Stdn. zum Sieden. Die Reaktion benötigt also wohl wegen des hohen Siedepunkts des α -Methyl-chinolins eine kürzere Zeit als die vorhergehenden. Nach dem Erkalten extrahierte man mit Aceton färbende Bestandteile. Den zurückgebliebenen, ziemlich harten Kuchen löste man in 1½ l siedendem Chloroform (Kohle). Beim Erkalten schied sich das 2-[α -Chinoly]-naphtho-thiazol in schwach gelb gefärbten dünnen Nadeln aus, die umkristallisiert wurden (Kohle);

Schmp. 220°. Nahezu unlöslich in Äthanol, mäßig löslich in Benzol, Toluol und Xylol. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbrot. Ausb. 30 g.

$C_{20}H_{12}N_2S$ (312.1) Ber. C 76.89 H 3.87 N 8.96 Gef. C 76.80 H 4.25 N 8.80

2-[2-Benzthiazolyl]-naphtho-thiazol (XI): 100 g 2-Methyl-benzthiazol vom Sdp. 238°, 60 g β -Naphthylamin und 60 g Schwefel verwandeln sich beim Sieden allmählich in eine grünschwarze Lösung. Nach 6 Stdn. wurde erkalten gelassen, wobei alles zu einer kristallinischen Masse erstarrte. Diese wurde etwa wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet; Ausb. 70 g. Das 2-[2-Benzthiazolyl]-naphtho-thiazol kristallisiert aus Chloroform in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 245°.

$C_{18}H_{10}N_2S_2$ (318.1) Ber. C 67.90 H 3.17 N 8.80 S 20.17

Gef. C 67.58 H 3.35 N 8.52 S 20.74

In heißem Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol nur mäßig löslich. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiv roter Farbe.

105. Hans-G. Boit: Über die Alkaloide von *Leucojum vernum* und von *Narcissus poeticus* var. *ornatus* (II. Mitteil. über Amarylidaceen-Alkaloide*). (Mitbearbeitet von Wolfgang Stender)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 25. Februar 1954)

Zwiebeln von *Leucojum vernum* enthalten Lycorin und eine Base $C_{18}H_{21}O_4N$, die offenbar mit Homolycorin und Narcipoetin identisch ist. Die gleichen Alkaloide finden sich neben geringen Mengen Lycorinin in gekeimten Zwiebeln von *Narcissus poeticus* var. *ornatus*.

Die Zwiebeln von *Leucojum vernum* L. (Frühlingsknotenblume, Märzglöckchen) sind bisher wohl nur von E. Ehrhardt¹⁾ chemisch untersucht worden, der aus ihnen zwei schlecht charakterisierte, offenbar nicht einheitliche Alkaloide „Leucojin“ und „Leucojitin“ isoliert hat.

Für die vorliegende Untersuchung standen zunächst dreijährige Zwiebeln der genannten Amarylidacee zur Verfügung, die im Juni bei Haarlem (Holland) geerntet worden waren und teils bis zum Dezember, teils bis zur beginnenden Keimung im Januar gelagert hatten. Von den in ihnen zu 0.05 bzw. 0.30 % enthaltenen Basen²⁾ erwiesen sich 12 % bzw. 5 % als Lycorin, während das Hauptalkaloid, welches 50 % bzw. 36 % der Gesamtalkaloide ausmachte, eine über ihr schwerlösliches Hydrochlorid leicht abtrennbare Base $C_{18}H_{21}O_4N$ vom Schmp. 175° bildete. Die gleichen Alkaloide fanden sich in Zwiebeln von *Leucojum vernum* aus der Nähe von Berlin, nur waren hier beide in annähernd gleichen Mengen (je 30 % des 0.02 % betragenden Alkaloidgehaltes) vorhanden.

Der Base vom Schmp. 175° sind wir auch bei der Untersuchung von *Narcissus poeticus* var. *ornatus* aus der Umgebung von Berlin begegnet. Wir hofften, aus dieser Varietät weitere Mengen des in der I. Mitteil.*) beschriebenen Narcissidins zu gewinnen, konnten aber aus einjährigen wie aus dreijährigen Zwiebeln bei der Verarbeitung im Oktober außer Lycorin, welches

*) I. Mitteil.: H. G. Boit u. W. Stender, Chem. Ber. 87, 624 [1954].

¹⁾ Dissertation. Univ. Jurjew (Dorpat), 1893.

²⁾ Die Ausbeute-Angaben beziehen sich auf frisches Pflanzenmaterial.