

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  $\beta$ -Naphthylamin und 60 g Schwefel verwandeln sich beim Sieden allmählich in eine grünschwarze Lösung. Nach 6 Stdn. wurde erkalten gelassen, wobei alles zu einer kristallinen 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. Ehrhardt<sup>1)</sup> 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 Basen<sup>2)</sup> 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].

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

<sup>2)</sup> Die Ausbeute-Angaben beziehen sich auf frisches Pflanzenmaterial.

5 bzw. 10% der zu 0.07 bzw. 0.15% enthaltenen Gesamtalkaloide ausmachte, kein anderes kristallisiertes Alkaloid isolieren. Als wir nun einjährige Zwiebeln der gleichen Lieferung im Januar nach erfolgter Keimung untersuchten, fanden wir in ihnen bei kaum verändertem Gehalt an Gesamtalkaloiden (0.09%) und an Lycorin (8%) als Hauptalkaloid (35% der Gesamtalkaloide) die gleiche Base vom Schmp. 175° wie in *Leucojum vernum*. Daneben wurde in geringerer Menge (3% der Gesamtalkaloide) ein bei 200° schmelzendes Alkaloid der Zusammensetzung  $C_{18}H_{23}O_4N$  isoliert, das offensichtlich mit dem in *Lycoris radiata* vorkommenden Lycorenin<sup>3)</sup> identisch ist.

Das Alkaloid  $C_{18}H_{23}O_4N$  vom Schmp. 175° stimmt in seinen Eigenschaften befriedigend mit dem von F. Kolle und K. E. Glippe<sup>4)</sup> aus *Narcissus poeticus* isolierten Narcipoetin überein, ebenso aber auch, wenn man von den Abweichungen in der spezif. Drehung und der Bruttoformel absieht, mit dem von H. Kondo und K. Tomimura<sup>5)</sup> in *Lycoris radiata* entdeckten Homolycorin, so daß an der Identität der drei Stoffe kaum zu zweifeln ist.

	Leucojum-Alkaloid	Narcipoetin <sup>4)</sup>	Homolycorin <sup>5)</sup>
Bruttoformel .....	$C_{18}H_{21}O_4N$	$C_{18}H_{22}O_4N$ (ungerade Valenzsumme!)	$C_{19}H_{23}O_4N$
Schmp. ....	175°	172°	175°
$[\alpha]_D$ in Alkohol .....	+86.0°	+84.4°	+65.1°
OCH <sub>3</sub> -Gruppen .....	2	2	2
Hydrochlorid .....	leicht lösl. in Chloroform		leicht lösl. in Chloroform
Schmp. ....	286°	271°	285°
$[\alpha]_D$ .....	+108° (Wasser)	+111.2° (Alkohol)	+86.2° (Wasser)
Kristallwasser .....	2	1	2
Pikrat, Schmp. ....	269°	261°	268°
Chloraurat, Schmp. ....	137°	131–132°	137°
Jodmethylat, Schmp. ....	258°	---	256°

Nachschrift (30. 3. 1954). Aus den im Januar verarbeiteten Zwiebeln von *Leucojum vernum* haben wir als zweites Hauptalkaloid (30% der Gesamtalkaloide) eine Base  $C_{17}H_{21}O_3N$ , Schmp. 127–129°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -122° (in Alkohol), isoliert, die offenbar mit dem in *Galanthus Woronowi* vorkommenden Galanthamin<sup>6)</sup> identisch ist.

<sup>3)</sup> H. Kondo, K. Tomimura u. S. Ishiwata, J. pharmac. Soc. Japan 52, 51 [1932] (C. 1932 II, 877), und spätere Mitteilungen.

<sup>4)</sup> Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75, 237 [1934].

<sup>5)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 49, 76 [1929]; C. 1929 II, 1013.

<sup>6)</sup> N. F. Prosskurnina u. A. P. Jakowlewa, J. allg. Chem. [russ.] 22, 1899 [1952]; C. A. 1953, 6959.

## Beschreibung der Versuche

Die Aufarbeitung der Zwiebeln erfolgt im wesentlichen nach der in der I. Mitteil. gegebenen Vorschrift. Nach der Abtrennung des Lycorins und der Entfernung nicht-basischer Stoffe dampft man die Chloroform-Lösung ein, löst den Rückstand in verd. Essigsäure und versetzt mit überschüss. konz. Salzsäure, worauf sich Homolycorinhydrochlorid kristallisiert abscheidet, das mit  $2n\text{HCl}$  gewaschen wird. Die Mutterlauge schüttelt man natronalkalisch mit Chloroform aus und verreibt dessen Verdampfungs-Rückstand mit Aceton, aus dem zunächst geringe Mengen Lycorin und danach (im Falle von *Narcissus poeticus* var. *ornatus*) das etwas leichter lösliche Lycorenin kristallisieren.

Lycorin: Die durch Umfällung und Umkristallisation gereinigte Base (vergl. I. Mitteil.) stimmt in ihren Eigenschaften mit der aus *Narcissus poeticus* isolierten überein.

Homolycorin: Man verwandelt das aus Wasser umkristallisierte Hydrochlorid mit Ammoniak-Chloroform in die freie Base und kristallisiert diese aus wenig Methanol unter Zusatz von Äther zu Prismen vom Schmp.  $175^{\circ}$  um.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ :  $+86^{\circ}$  ( $c = 0.75$ , in absol. Alkohol). Kein Verlust bei  $100^{\circ}$  i. Hochvakuum.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$  (315.4) Ber. C 68.55 H 6.71  $2\text{OCH}_3$  19.68

Gef. C 68.49 H 6.70  $\text{OCH}_3$  19.20

Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure und mit Fröhdes Reagens keine, mit Mandelins Reagens violette Färbung. Die Weber-Tollenssche Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ.

Hydrochlorid: Domatische Prismen aus Wasser, Schmp.  $286^{\circ}$  (unter Aufschäumen), in verd. Salzsäure sehr schwer, in Chloroform leicht löslich. Verlust bei  $110^{\circ}/15$  Torr 9.3%, ber. für  $2\text{H}_2\text{O}$  9.0%;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ :  $+108^{\circ}$  ( $c = 1.01$ , in Wasser, für das getrocknete Salz).

Hydrojodid: Prismen aus Wasser, Schmp.  $266^{\circ}$ .

Perchlorat: Rautenförmige Tafeln aus Wasser, Schmp.  $278^{\circ}$  (Zers.).

Pikrat: Kurze dicke Prismen aus Wasser, Schmp.  $269^{\circ}$  (Zers.).

Chloroaurat: Gelbe verduste Blättchen, Schmp. gegen  $137^{\circ}$  (rot-schaumig).

Jodmethylat: Rautenförmige Tafeln aus Methanol, Schmp.  $258^{\circ}$  (unter Aufschäumen).

Lycorenin: Die Base wird aus Aceton zu derben, schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmp.  $199$ – $200^{\circ}$  umkristallisiert (Lit.  $200$ – $202^{\circ}$ <sup>7)</sup>).  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ :  $+152^{\circ}$  ( $c = 0.75$  in Methanol) (Lit.  $+149.3^{\circ}$ <sup>7)</sup>). Sie gibt mit starker Mineralsäure die für  $\alpha$ -Carbinolamine charakteristische Gelbfärbung<sup>8)</sup>. Kein Verlust bei  $100^{\circ}$  i. Hochvakuum.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$  (317.4) Ber. C 68.12 H 7.30 Gef. C 68.20 H 7.28

Jodmethylat: Kurze dicke Prismen aus Methanol, Schmp.  $260^{\circ}$  (Zers.) (Lit.  $260^{\circ}$ <sup>7)</sup>).

Oxim-hydrochlorid: Prismen aus Alkohol, Schmp.  $256^{\circ}$  (Zers.) (Lit.  $258^{\circ}$ <sup>7)</sup>).

Galanthamin: Das Alkaloid kristallisiert bei der Aufarbeitung der Leucojum-Basen an der für Lycorenin angegebenen Stelle. Es wird von geringen Mengen begleitenden Lycorins auf Grund seiner größeren Löslichkeit in Aceton getrennt und aus dem gleichen Mittel zu Prismen vom Schmp.  $127$ – $129^{\circ}$  umkristallisiert (Lit.:  $126$ – $127^{\circ}$ <sup>6)</sup>);  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ :  $-122^{\circ}$  ( $c = 0.60$ , in absol. Alkohol) (Lit.:  $-118.8^{\circ}$ <sup>6)</sup>). Kein Verlust bei  $200^{\circ}$  i. Hochvak.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$  (287.4) Ber. C 71.05 H 7.36 N 4.87  $1\text{OCH}_3$  10.80

Gef. C 71.15 H 7.43 N 5.03  $\text{OCH}_3$  10.67

Hydrochlorid: Prismen aus methanol. Salzsäure, Schmp.  $254$ – $255^{\circ}$  (Zers.) (Lit.:  $256$  bis  $257^{\circ}$ <sup>6)</sup>).

Perchlorat: Prismen aus Wasser, Schmp.  $225$ – $227^{\circ}$  (Zers.) (Lit.:  $223$ – $224^{\circ}$ <sup>6)</sup>).

Jodmethylat: Lange Prismen aus Wasser, Schmp.  $286^{\circ}$  (Lit.:  $279^{\circ}$ <sup>6)</sup>).

Acetylderivat: Prismen aus wenig Aceton, Schmp.  $128$ – $130^{\circ}$  (Lit.:  $129$ – $130^{\circ}$ <sup>6)</sup>).

<sup>7)</sup> H. Kondo u. T. Ikeda, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 867 [1940].

<sup>8)</sup> H. Kondo u. T. Ikeda, Annu. Rep. ITSUO Lab. **3**, 55 [1952].