

in 10 ccm Petroläther und 50 ccm Methanol mit 4 g Kupfer(I)-chlorid und 12 g Ammoniumchlorid in 60 ccm Wasser und 0.5 ccm Salzsäure 5 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther isoliert und der nach dem Verdampfen erhaltene Rückstand in Benzol/Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd (Woelm, sauer, Akt. Stufe II) chromatographiert. Mit Petroläther wurde der Kohlenwasserstoff XXVII eluiert. Umkristallisiert aus Alkohol/Petroläther wurden gelbe Kristalle erhalten, die sich oberhalb 110° dunkel färben und bei ca. 250° verpuffen. Ausb. 120 mg. λ_{\max} = 243.5; 259.5; 273.5; 292.5; 317.5; 339.5; 365; 395 m μ (ϵ = 53000, 71000, 96000, 73500, 8200, 13700, 15600, 9200).

$C_{14}H_{10}$ (178.2) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 93.36 H 5.52

Mit Petroläther/Benzol 3:1 wurde der Ester XXVI eluiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde noch einmal chromatographiert und der erhaltene Ester XXVI aus Petroläther umkristallisiert: Schmp. 62–63°; Ausb. 350 mg. λ_{\max} = 230.5; 241.5; 258; 273; 289.5; 308; 329.5 m μ (ϵ = 81000, 112000, 3600, 7200, 13100, 16800, 11300).

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.65 H 5.41

Mit Benzol konnte schließlich eine dritte Fraktion (XXVIII) eluiert werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp._{0.001} 100–110° (Badtemp.). Umkristallisiert aus Petroläther Schmp. 52°¹³), Ausb. 100 mg. λ_{\max} = (228), (239), 253.5 m μ (ϵ = 855, 510, 238).

Verseifung des Esters XXVI: 150 mg Ester XXVI wurden in 15 ccm Methanol gelöst und mit 300 mg Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser 7 Min. geschüttelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und die wäbr. Phase angesäuert. Die Säure wurde in Äther aufgenommen und mit Hydrogencarbonat-Lösung ausgezogen. Diese wurde erneut angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Zers. bei ca. 120°. Ausb. 110 mg. λ_{\max} = 232.5, 243.5, 258.5, 290.5, 309.5, 331 m μ . Die Säure XXIX wurde mit Diazomethan verestert, wobei der Ester XXVI zurückerhalten wurde. Schmp. und UV-Spektrum stimmen völlig überein.

112. Hans-G. Boit: Über die Alkaloide der Zwiebeln von *Galanthus nivalis* (III. Mitteil.)* über Amaryllidaceen-Alkaloide)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 11. März 1954)

Aus Zwiebeln von *Galanthus nivalis* werden Tazettin und Spuren von Lycorin isoliert.

Nachdem kürzlich aus den Blättern des Schneeglöckchens (*Galanthus nivalis* L.) Tazettin isoliert worden ist¹⁾, haben wir die als brechennerregend bekannten Zwiebeln dieser Amaryllidacee auf ihren Alkaloidgehalt hin untersucht. Dreijährige Zwiebeln, die im August bei Haarlem (Holland) ausgegraben worden waren und bis zum Dezember gelagert hatten, enthielten 0.09% Basen (bezogen auf das Frischgewicht), von denen sich ungefähr 90% als Tazettin erwiesen. Als zweites kristallisiertes Alkaloid wurde Lycorin isoliert, jedoch in so kleiner Menge (0.1–0.2% der Gesamtalkaloide), daß diesem Befund wegen der Möglichkeit der Beimengung einiger fremder Zwiebeln (etwa von *Leucojum vernum*) vielleicht keine Bedeutung beizumessen ist. Für die

* II. Mitteil.: H. G. Boit, Chem. Ber. 87, 681 [1954].

¹⁾ G. R. Clemons, D. G. I. Felton, Chem. and Ind. 1952, 807. Tazettin (Lycoris-Base VIII, Ungernin) kommt ferner in *Lycoris radiata*, *Narcissus tazetta* und *Ungernia Sewertzovii* vor.

Anwesenheit der in dem kaukasischen Schneeglöckchen (*Galanthus Woronowi*) neben Lycorin aufgefundenen Alkaloide Galanthin und Galanthamin²⁾ ergaben sich keine Anzeichen.

Beschreibung der Versuche

Die Zwiebeln werden im wesentlichen nach der in der I. Mitteil.³⁾ gegebenen Vorschrift aufgearbeitet. Man dampft die von nichtbasischen Stoffen weitgehend befreite Chloroform-Lösung ein, löst den Rückstand in verd. Schwefelsäure, klärt mit Aktivkohle, entfernt nochmals nichtbasische Stoffe durch Ausschütteln mit Chloroform und teilt die Basen in nichtphenolische und „phenolische“ auf, indem man zunächst natronalkalisch und danach ammoniakalisch mit Chloroform extrahiert. Beide Chloroform-Lösungen hinterlassen nach dem Eindampfen rohes Tazettin, das durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt wird. Die eingedampften Mutterlaugen liefern nach dem Aufnehmen in Aceton eine weitere Kristallisation, aus der sich durch Umlösen aus Aceton einige mg des schwerlöslichen Lycorins (Schmp. 278–280° unter Zers.; Mischprobe) abtrennen lassen.

Tazettin: Flache Prismen aus Methanol, Schmp. 207–209° (Lit.: 208–209°⁴⁾; 207 bis 208° [aus Alkohol]¹⁾; 212–213° [nach Sublimation]⁵⁾). Kaum Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{18}H_{21}O_8N$ (331.4) Ber. C 65.24 H 6.39 OCH_3 9.37 Gef. C 65.31 H 6.52 OCH_3 9.27 $[\alpha]_D^{25}$: +159° ($c = 2.50$, in Chloroform) (Lit.: +150.4°⁶⁾; +165.8°⁵⁾)

Hydrochlorid: Prismen aus alkohol.Salzsäure + Äther, Schmp. 217° (Zers.) (Lit.: 214°⁴⁾).

Pikrat: Zu Drusen vereinigte Prismen aus Wasser, Schmp. 215–216° (Zers.) (Lit.: 213°¹⁾).

Perchlorat: Verfilzte Nadeln aus Wasser, die bei langsamem Erhitzen gegen 100° erweichen und nach Wiederverfestigung bei 213° (Zers.) schmelzen (Lit.: 103–105°⁴⁾).

Rhodanid und Nitrat kristallisieren aus wäßr. Lösung in kristallwasserhaltigen verfilzten Nadeln ohne scharfen Schmelzpunkt.

Jodmethylat: Aus Alkohol oder Aceton dicke domatische Prismen bzw. Prismen vom Schmp. 233° (Zers.); aus Methanol dicke domatische Prismen, die gegen 185° schaumig werden und nach teilweiser Wiederverfestigung bei 215–218° vollständig unter Zers. schmelzen (Lit.: 238° [aus Alkohol] oder 187° [aus Methanol]⁴⁾; 218–220° [aus Methanol-Aceton]⁷⁾; 211–213° [aus Alkohol-Äther]¹⁾).

Methylpikrat: Flache Nadeln aus Wasser, Schmp. 234° (Zers.) (Lit.: 234°¹⁾).

Methylperchlorat: Dicke Prismen und Polyeder aus Wasser, Schmp. 249° (Zers.).

²⁾ N. F. Prosskurnina und Mitarbb., J. allg. Chem. [russ.] **17**, 1216 [1947]; **22**, 1899 [1952] (C. A. **1948**, 1595; **1953**, 6959).

³⁾ Chem. Ber. **87**, 624 [1954].

⁴⁾ H. Kondo, K. Tomimura u. S. Ishiwata, J. pharmac. Soc. Japan **52**, 51 [1932] (C. **1932** II, 877; C. A. **1932**, 4818).

⁵⁾ E. Späth, H. Kondo u. F. Kuffner, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1086 [1936].

⁶⁾ E. Späth u. L. Kahovec, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1501 [1934].

⁷⁾ H. Kondo u. T. Ikeda, Annu. Rep. ITSUU Lab. **2**, 55 [1951].