

166. Hans-G. Boit: Alkaloide von *Chlidanthus fragrans*, *Vallota purpurea*, *Nerine undulata* und *Hippeastrum vittatum* (XI. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide¹⁾)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]
(Eingegangen am 20. Januar 1956)

Außer Lycorin, Tazettin, Galanthamin, Haemanthamin, Haemanthidin, Ambellin und Homolycorin werden die folgenden, bisher nicht beschriebenen Alkaloide isoliert: Chlidanthin aus *Chlidanthus fragrans*, Vallotin und Vallotidin aus *Vallota purpurea*, Crispin, Nerispin, Undulatin und Base N aus *Nerine undulata*, Hippeastrin und Vitatin aus *Hippeastrum vittatum*, ferner Punikathin aus der *Haemanthus*-Hybride „König Albert“.

A. *Chlidanthus fragrans*

Chlidanthus fragrans Herb., die einzige bekannte Art der zur Amaryllideae-Subtribus *Crininae* gehörenden Gattung *Chlidanthus* Herb. (*Coleophyllum* Klotzsch), ist eine in den Anden Perus heimische Zwiebelpflanze mit linealischen Blättern, festem, blattlosem Schaft und doldenartig angeordneten, regelmäßigen Blüten von hellgelber Farbe, die heute nur noch selten kultiviert wird. Aus Zwiebeln dieser chemisch bisher nicht untersuchten Amaryllidoidee, die Ende Juli in Holland ausgegraben worden waren und 3 Monate gelagert hatten, isolierten wir 0.12% Alkaloide²⁾, die zu 42% aus Tazettin und zu 19% aus Lycorin bestanden. Als drittes kristallisiertes Alkaloid, welches 13% der Gesamtbasen bildete, wurde eine noch nicht beschriebene linksdrehende Phenolbase $C_{17}H_{21}O_3N$ vom Schmp. 238–239° mit je einer OCH_3 - und $N-CH_3$ -Gruppe erhalten, für die wir den Namen Chlidanthin vorschlagen.

B. *Vallota purpurea*

Die zur Amaryllideae-Subtribus *Amaryllidinae* gehörende Gattung *Vallota* ist ebenfalls nur durch eine Art vertreten, nämlich die im Kapland heimische und seit Ende des 18. Jahrhunderts in Europa kultivierte *Vallota purpurea* (Ait.) Herb. (syn. *Amaryllis purpurea* Ait.; *Amaryllis speciosa* L'Hérit.), die auf hohem, blattlosem Schaft mehrere doldige, fast aktinomorphe Blüten mit scharlachroten Segmenten trägt. Einjährige Jungpflanzen dieser auf ihre Inhaltsstoffe bisher nicht geprüften Amaryllidoidee, die Ende August in Mecklenburg geerntet worden waren, enthielten 0.08% Alkaloide²⁾, von denen wir 6 in kristallisierter Form gewannen. Das Hauptalkaloid, welches 33% der Gesamtbasen ausmachte, erwies sich als Galanthamin; 10% wurden als Haemanthamin, 4% als Lycorin und 3% als Haemanthidin identifiziert. Weiterhin isolierten wir mit je 3% Ausbeute zwei offenbar neue Alkaloide: das linksdrehende Vallotin, $C_{17}H_{19}O_5N$, Schmp. 217–218°, und das rechtsdrehende Vallotidin, $C_{15}H_{21}O_5N$, Schmp. 172–173°. Vallotin enthält eine $N-CH_3$ -Gruppe, ist aber wie Vallotidin frei von OCH_3 -Gruppen.

1) X. Mitteil.: H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. 89, 163 [1956].

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

C. *Nerine undulata*

Als Vertreter der Gattung *Nerine*, die wie *Vallota* der Subtribus *Amaryllidinae* angehört, sind bisher *N. sarniensis*³⁾, *N. falcata* und *N. laticoma*⁴⁾ auf ihren Alkaloidgehalt geprüft worden, von denen die erstgenannte Art Nerinin, Lycorin und Tazettin, die beiden anderen Falcatin, Lycorin und Caranin enthielten^{4a)}. Wir haben nunmehr *N. undulata* (L.) Herb. (syn. *N. crispa* Hort.: *Amaryllis undulata* L.) untersucht, eine gelegentlich als Zierpflanze kultivierte Art der Sekt. *Eunerine*, die sich durch rosafarbene gekräuselte Perigonblätter auszeichnet. In frischen Zwiebeln, die im November in Holland ausgegraben worden waren und 7 Monate gelagert hatten, fanden wir 0.15% Alkaloide²⁾, von denen sich 34% als Lycorin und 2% als Ambellin erwiesen. Daneben wurden mit 11, 5, 3 und 3% Ausbeute vier bisher nicht bekannte Basen isoliert, nämlich 1. Crispin, $C_{18}H_{23}O_6N$, Schmp. 275°, $[\alpha]_D^{25}$: -96°, mit 2 OCH₃-Gruppen, 2. Nerispin, $C_{17}H_{19}O_4N$, Schmp. 194–195°, $[\alpha]_D$: -210°, mit einer OCH₃-Gruppe, 3. Undulatin, $C_{18}H_{21}O_5N$, Schmp. 148–149°, ohne erkennbare optische Drehung, eine N-CH₃- und 2 OCH₃-Gruppen enthaltend, und 4. Base N, wahrscheinlich $C_{18}H_{19}O_5N$, Schmp. 132–134°, $[\alpha]_D$: -40°, mit 2 OCH₃-Gruppen.

D. *Hippeastrum vittatum*

Nachdem wir in einer früheren Mitteil.³⁾ über die Isolierung von Tazettin und Lycorin aus Zwiebeln und Blättern von *Hippeastrum vittatum* Herb. berichtet haben, sind wir in den Besitz zweijähriger Zwiebeln derselben Art gelangt, die im Oktober in Holland geerntet worden waren. Von den in ihnen zu 0.04% enthaltenen Alkaloiden²⁾ erwiesen sich 20% als Lycorin, während Tazettin, welches bei den früher untersuchten, vor der Blütezeit ausgegrabenen Pflanzen das Hauptalkaloid bildete, nur 3% der Gesamtbasen ausmachte. Weiterhin wurden beträchtliche Mengen Haemanthamin (21%), wenig Homolycorin (1%) und mit 3 bzw. 7% Ausbeute zwei bisher nicht beschriebene Alkaloide isoliert, die wir als Hippeastrin und Vittatin bezeichnen. Hippeastrin ist eine tertiäre Base der Zusammensetzung $C_{17}H_{17}O_3N$ ohne OCH₃-Gruppen, die bei 214–215° schmilzt und $[\alpha]_D$: +160° zeigt. Das ebenfalls tertiär-basische Vittatin, $C_{16}H_{17}O_3N$, Schmp. 207–208°, $[\alpha]_D$: +38°, stimmt in seinen Eigenschaften bis auf das Vorzeichen der spezif. Drehung mit Crinidin³⁾ überein und stellt offenbar dessen optischen Antipoden dar.

E. *Haemanthus*-Hybride „König Albert“⁵⁾

Als basische Inhaltsstoffe der *Haemanthus*-Hybride „König Albert“ (*H. puniceus* L. × *H. Katherinae* Baker) sind früher⁶⁾ Haemanthidin, Haemanthamin und Lycorin beschrieben worden, die zusammen rd. 92% der Gesamtalkaloide bildeten. Bei der Aufarbeitung einer größeren Menge des gleichen

³⁾ H.-G. Boit; Chem. Ber. 87, 1704 [1954].

⁴⁾ W. C. Wildman u. C. J. Kaufman, J. Amer. chem. Soc. 77, 4807 [1955].

^{4a)} Anm. b. d. Korr.: Als weitere *Nerine*-Art ist von uns *Nerine Bowdenii* W. Watson untersucht worden, die an bekannten Alkaloiden Ambellin, Lycorin und Crinidin enthielt. ⁵⁾ Nach Versuchen von W. Döpke. ⁶⁾ H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 1339 [1954].

Pflanzenmaterials haben wir nunmehr auch die nicht kristallisierten Basen untersucht und aus ihnen neben Haemanthamin mit geringer Ausbeute ein neues Alkaloid $C_{19}H_{23}O_5N$, Schmp. 176–177°, $[\alpha]_D$: -46° isoliert, das wir Punikathin nennen wollen.

F. *Sternbergia lutea*

Aus Zwiebeln von *Sternbergia lutea* Roem. et Schult. aserbeidschanischer Herkunft haben N. F. Proskurnina und N. M. Ismailow⁷⁾ Lycorin und Lutein isoliert, die etwa 16 bzw. 12% der Gesamtalkaloide ausmachten. Wir fanden demgegenüber in Zwiebeln der gleichen Art, die im September in Holland ausgegraben worden waren und einen Monat gelagert hatten, bei ungewöhnlich hohem Alkaloidgehalt (0.5%²⁾) ausschließlich Lycorin, welches rd. 98% der Gesamtbasen bildete; Lutein oder ein anderes kristallisiertes Alkaloid konnte nicht entdeckt werden.

Beschreibung der Versuche

Die Aufarbeitung des Pflanzenmaterials⁸⁾ und die Aufteilung der Rohalkaloide in Lycorin, Phenol- und Nichtphenol-Basen erfolgt nach der früher gegebenen Vorschrift^{3,9)}.

Chlidanthus fragrans (2 kg Zwiebeln): Aus der Chloroform-Lösung der Rohbasen kristallisieren 0.44 g Lycorin, die mit Methanol gewaschen werden. Die Chloroform-Lösung der Phenolbasen scheidet beim Einengen 0.31 g Chlidanthin ab; die Mutterlauge wird eingedampft und mit Methanol verrieben, worauf 0.33 g Tazettin kristallisieren. Die Nichtphenolbasen-Fraktion liefert nach dem Aufnehmen in Methanol weitere 0.37 g Tazettin. Die vereinigten Restbasen chromatographiert man aus Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd und eluiert mit Benzol und Benzol-Äthylacetat-Gemischen 9:1 bis 3:1 0.28 g Tazettin, mit Äthylacetat und Äthylacetat-Äthanol-Gemischen 9:1 0.01 g Lycorin.

Vallota purpurea (2 kg Jungpflanzen): Man isoliert aus der Chloroform-Lösung der Rohbasen 0.04 g Lycorin, aus der Phenolbasen-Fraktion nach dem Aufnehmen in Aceton 0.02 g Lycorin und 0.045 g Haemanthidin, aus der Nichtphenolbasen-Fraktion durch Fällung mit Natriumjodid aus verd. essigsaurer Lösung 0.65 g Galanthamin-hydrojodid (getrocknet). Aus den vereinigten Mutterlaugen werden die Basen freigesetzt, in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Durch Elution mit Benzol und Benzol-Äthylacetat-Gemischen 9:1 bis 3:2 gewinnt man 0.07 g Galanthamin, mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 2:3 0.05 g Vallotidin, mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen höheren Ester-Gehaltes, Äthylacetat und Äthylacetat-Chloroform-Gemischen 9:1 0.16 g Haemanthamin, mit Chloroform und Chloroform-Äthanol-Gemischen 95:5 0.04 g Vallotin.

Nerine undulata (1 kg Zwiebeln): Aus der Chloroform-Lösung der Rohbasen kristallisieren 0.51 g Lycorin, aus der in Aceton aufgenommenen schwachen Nichtphenolbasen-Fraktion 0.02 g Ambellin und danach 0.05 g Undulatin. Die vereinigten Restbasen chromatographiert man wie oben und eluiert mit Benzol nacheinander 0.04 g Base N und 0.07 g Nerispin, mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 9:1 bis 3:1 0.01 g Ambellin, mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 1:3 bis 1:9 und mit Äthylacetat 0.17 g Crispin.

Hippeastrum vittatum (12 kg Zwiebeln): Nach der Abtrennung von 0.79 g Lycorin werden die gereinigten Basen in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Man eluiert mit Benzol 0.05 g Homolycorin, mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 9:1 bis 4:1 0.15 g Tazettin, mit Gemischen 4:1 bis 2:1 0.95 g Haemanthamin, mit Gemischen 1:1 bis 1:2 0.15 g Hippeastrin, mit Gemischen 1:2 bis 1:4 und mit Äthylacetat 0.30 g Vittatin, mit Äthylacetat-Äthanol-Gemischen 9:1 0.11 g Lycorin.

⁷⁾ J. allg. Chem. [russ.] **23**, 2056 [1953] (C. **1954**, 8353).

⁸⁾ Die Aufarbeitung besorgten Herr E. Zilske und Frau A. Beitner.

⁹⁾ H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. **88**, 1590 [1955].

Haemanthus-Hybride „König Albert“ (25 kg Pflanzen): Die nach der Abtrennung des Lycorins, Haemanthidins und Haemanthamins⁶⁾ verbleibenden Harzbasen werden wie oben chromatographiert. Man erhält durch Elution mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 3:1 0.025 g Punikathin, mit esterreicheren Gemischen Haemanthamin.

Lycorin, Tazettin, Haemanthidin, Haemanthamin, Galanthamin und Homolycorin werden in der früher beschriebenen Weise^{9,10)} gereinigt und identifiziert.

Ambellin kristallisiert aus Methanol oder Aceton in länglichen Tafeln vom Schmp. und Misch-Schmp.¹¹⁾ 253–255° (Zers.) (Lit. 254–256°¹²⁾; 260–261°¹³⁾ (Kofler-Block)). Es gibt mit konz. Schwefelsäure rotviolette Farbreaktion.

Chlidanthin kristallisiert aus Methanol in länglichen Tafeln vom Schmp. 238–239°; $[\alpha]_D^{25}$: –140° ($c = 0.25$, in absol. Äthanol). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$C_{17}H_{21}O_3N$ (287.4) Ber. C 71.05 H 7.36 N 4.87 $1OCH_3$ 10.79 $1N-CH_3$ 5.23
Gef. C 71.01 H 7.36 N 4.97 OCH_3 10.34 $N-CH_3$ 4.79

Die Base zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Sie ist in Chloroform, Aceton und Wasser wenig, in Methanol und Äthanol mäßig löslich. Aus saurer Lösung wird sie durch Natronlauge nicht gefällt, läßt sich aber aus der natronalkal. Lösung durch Neutralisieren und Ammoniakalischmachen in Täfelchen abscheiden.

Chlidanthin-jodmethylat, dargestellt durch 3stdg. Erhitzen der Base mit überschüss. Methyljodid in Methanol, kristallisiert aus wenig Methanol + Aceton oder aus Wasser in nadelförmigen Prismen vom Schmp. 263–264° (Zers.). Verlust bei 100° i. Hochvak. 7.6% (Präp. aus Wasser); ber. für $2H_2O$ 7.7%.

$C_{18}H_{24}O_3NJ$ (429.3) Ber. C 50.36 H 5.64 Gef. C 50.16 H 5.64

Chlidanthin-methoperchlorat kristallisiert aus der wäßr. Lösung des Jodmethylats auf Zusatz von Natriumperchlorat in langen flachen Prismen, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 255–256° (Zers.) schmelzen.

Vallotin wird aus wenig Aceton zu kurzen derben Prismen umgelöst, die ab 212° erweichen und bei 217–218° (Zers.) schmelzen; $[\alpha]_D^{25}$: –53° ($c = 0.2$, in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$C_{17}H_{19}O_3N$ (317.3) Ber. C 64.34 H 6.04 N 4.41 $1N-CH_3$ 4.74
Gef. C 64.18 H 6.09 N 4.58 $N-CH_3$ 4.51

OCH_3 -Gruppen sind abwesend. Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sofort karminrote Farbreaktion.

Vallotidin kristallisiert aus Aceton in Prismen vom Schmp. 172–173°; $[\alpha]_D^{25}$: +57° ($c = 0.25$, in Chloroform). Kaum Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$C_{18}H_{21}O_5N$ (331.4) Ber. C 65.24 H 6.39 N 4.23 Gef. C 65.26 H 6.59 N 4.31

OCH_3 - und $N-CH_3$ -Gruppen sind abwesend. Die Base zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.

Crispin wird aus Methanol + Aceton und danach aus Aceton zu Tafeln vom Schmp. 275° (Zers.) umkristallisiert; $[\alpha]_D^{25}$: –96° ($c = 0.25$, in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$C_{18}H_{23}O_6N$ (349.4) Ber. C 61.87 H 6.63 N 4.01 $2OCH_3$ 17.76
Gef. C 61.79 H 6.53 N 4.11 OCH_3 17.22

$N-CH_3$ -Gruppen sind abwesend. Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure vergängliche blaßviolette Farbreaktion. Sie ist in Chloroform und Methanol leicht, in Aceton wenig löslich.

Crispin-perchlorat fällt aus der Lösung der Base in verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumperchlorat in flachen Prismen vom Schmp. 268–269° (Zers.).

¹⁰⁾ H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 681 [1954].

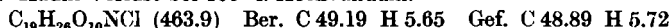
¹¹⁾ Das Vergleichspräparat wurde aus Zwiebeln von *Amaryllis belladonna* L. gewonnen.

¹²⁾ J. Renz, D. Stauffacher u. E. Seebeck, Helv. chim. Acta 38, 1209 [1955].

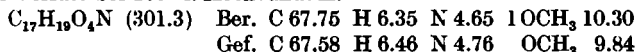
¹³⁾ L. H. Mason, E. R. Puschett u. W. C. Wildman, J. Amer. chem. Soc. 77, 1253 [1955].

Crispin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Methanol in länglichen domatischen Tafeln, die sich ab 250° verfärben und bei 258° (Zers.) schmelzen.

Crispin-methoperchlorat: Man erhitzt die Base in Methanol mit überschüss. Methyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß, löst das nach dem Abdestillieren verbleibende harzige Jodmethylat in Wasser und versetzt mit Natriumperchlorat, worauf sich das Methoperchlorat in Polyedern abscheidet, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 282–283° (Zers.) schmelzen. Kaum Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



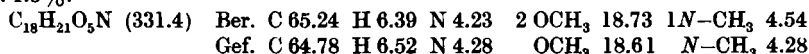
Nerispin kristallisiert aus wenig Aceton in Tafeln vom Schmp. 194–195°; $[\alpha]_D^{25}$: –210° ($c = 0.2$, in Chloroform). Mit Buphanamin^{12,14}) tritt starke Schmp.-Erniedrigung ein. Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



$N-CH_3$ -Gruppen sind abwesend. Die Base zeigt mit konz. Schwefelsäure anfangs violettrote, später kirschrote Farbreaktion. Sie ist in Chloroform und Methanol leicht, in Aceton ziemlich leicht löslich.

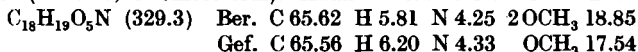
Nerispin-perchlorat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Wasser in flachen Prismen, die nach dem Trocknen (50–80°/15 Torr) gegen 120° zu einem Harz schmelzen, welches bei 230–235° rot-schaumig wird.

Undulatin wird aus wenig Aceton und aus Aceton + Äther zu Prismen vom Schmp. 148–149° umkristallisiert; $[\alpha]_D^{25}$: 0° ($c = 0.15$, in Chloroform). Verlust bei 50° i. Hochvak. 1.5%.



Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure vergängliche blaßviolette Farbreaktion. Sie ist in Chloroform, Methanol und Aceton leicht, in Äther wenig löslich.

Base N kristallisiert aus wenig Aceton + Äther in Prismen vom Schmp. 132–134°; $[\alpha]_D^{25}$: –40° ($c = 0.15$, in Chloroform). Kaum Verlust bei 50° i. Hochvakuum.



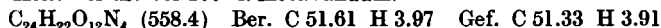
$N-CH_3$ -Gruppen sind abwesend. Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure anfangs rotviolette, später kirschrote Farbreaktion. Sie ist in Chloroform und Aceton leicht, in Äther schwer löslich.

Hippeastrin kristallisiert aus Aceton in derben kurzen Prismen und Polyedern vom Schmp. 214–215°; $[\alpha]_D^{25}$: +160° ($c = 0.3$, in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

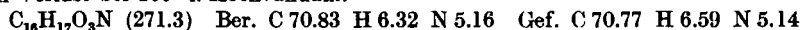


OCH_3 - und wahrscheinlich auch $N-CH_3$ -Gruppen (gef. 1.89%) sind abwesend. Die Base zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Sie ist in Chloroform und Methanol leicht, in Aceton mäßig löslich.

Hippeastrin-methopikrat: Man erhitzt Hippeastrin in Methanol mit überschüss. Methyljodid 2 Stdn. unter Rückfluß, löst das nach dem Abdestillieren verbleibende Jodmethylat in Wasser und fällt mit Pikrinsäure das Methopikrat in flachen, tiefgelben Prismen, die nach dem Umlösen aus wenig Methanol und Wasser bei 234–236° (Zers.) schmelzen. Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



Vittatin kristallisiert aus Aceton in flachen, nadelförmigen Prismen vom Schmp. 207 bis 208°; $[\alpha]_D^{25}$: +38° ($c = 0.3$, in Chloroform). Misch-Schmp. mit Crinidin³) gegen 180°. Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



¹⁴) Für die Überlassung von Buphanamin sind wir Hrn. Dr. Seebeck zu Dank verpflichtet.

OCH_3 - und $N\text{-CH}_3$ -Gruppen sind abwesend. Die Base zeigt mit konz. Schwefelsäure nach einiger Zeit blaßgelbe Farbreaktion. Sie ist in Chloroform und Methanol leicht, in Aceton mäßig löslich.

Vittatin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 234–235° (Zers.); Misch-Schmp. mit Crinidin-pikrat gegen 200°.

Vittatin-jodmethylat, in der üblichen Weise dargestellt, kristallisiert aus Methanol + Aceton in länglichen Tafeln, die bei 198–199° harzig-schaumig werden. Kaum Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NJ}$ (413.2) Ber. C 49.40 H 4.88 Gef. C 49.20 H 4.87

Punikathin wird aus wenig Aceton und aus Äthylacetat + Äther zu Blättchen vom Schmp. 177–178° umkristallisiert; $[\alpha]_D^{25}$: -46° ($c = 0.25$, in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ (345.4) Ber. C 66.07 H 6.71 N 4.06 Gef. C 66.11 H 6.79 N 4.14

Die Base enthält wahrscheinlich 2 OCH_3 -Gruppen, aber keine $N\text{-CH}_3$ -Gruppe. Sie ist in Chloroform, Methanol, Aceton und Äthylacetat leicht, in Äther schwer löslich. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sie eine allmählich eintretende blaßrote Farbreaktion.

167. Heinrich Hellmann und Karl Teichmann: Hydroxylamine in der Mannich-Reaktion¹⁾

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 20. Januar 1956)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Fritz Mitzsch zum 60. Geburtstag gewidmet

Darstellung und Eigenschaften der durch Kondensation von N -Aryl-hydroxylaminen sowie von Acet-, Benz- und Benzolsulf-hydroxamsäure mit Formaldehyd und sekundären Aminen erhältlichen N -Dialkylaminomethyl-hydroxylamin-Verbindungen werden beschrieben.

Im Jahre 1895 meldeten die Farbenfabriken Bayer die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd und sekundären Aminen zum Patent²⁾ an. Das war die Entdeckung der sogenannten Mannich-Reaktion, die heute zu einer wichtigen Reaktion für die organisch-chemische Synthese geworden ist. Sie wird meistens mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen als Aminkomponente durchgeführt. Aber schon vor 50 Jahren machte M. Betti³⁾ den Versuch, β -Naphthol mit Formaldehyd und Hydroxylamin in wäßriger Lösung zu kondensieren. Dabei wurde neben Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan (V) eine kristallisierte Verbindung erhalten, welcher Betti die Konstitution IIIa zuschrieb, da sie beim Kochen mit Wasser in N,N -Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamin (IV) übergeht und bei Behandeln mit Benzoylchlorid in Lauge ein Dibenzoyl-Produkt der Konstitution VI bildet. Nach unserer heutigen Kenntnis von der Umkehrbarkeit der

¹⁾ VI. Mitteil. der Reihe „Über N -Mannich-Basen“, vergl. V. Mitteil.: H. Hellmann u. I. Löschmann, Chem. Ber. 89, 594 [1956].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 92309 (1895); Frdl. 4, 103.

³⁾ Gazz. chim. ital. 36 I, 388 [1906]; C. 1906 II, 431.