

## Beschreibung der Versuche

## Messung der Katalase-Aktivität

1. Messung der fertigen Eisen(II)-Chelate: In einen 50-ccm-Meßkolben werden 10 ccm 0.5*n* Wasserstoffperoxyd und 10 ccm 1*m* Acetatpuffer gebracht und 1 Stde. in Eiswasser gekühlt. Zur Herstellung der Chelatlösung werden in einem zweiten 50-ccm-Meßkolben die berechneten Mengen Eisen(II)-ammonium-sulfat und die dreifache molare Menge an Phenanthrolinderivat in 2 ccm 1*m* Acetatpuffer vom  $p_{\text{H}}$  4.0 gelöst und mit kohlensäure-freiem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Auch diese Lösung kühlt man auf 0°. 3 ccm davon werden zur Wasserstoffperoxydlösung in den ersten Kolben gegeben und mit eisgekühltem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Man entnimmt sofort 5 ccm für die erste Titration mit 0.1*n* Kaliumpermanganat, weitere Proben nach 15, 30 und 60 Minuten. Eine potentiometrische Titration ist dabei wegen der tiefen Färbung der Komplexe vorteilhaft (Platin- und Kalomelektrode).

2. Messung während der Chelatbildung: In einen 50-ccm-Meßkolben gibt man 10 ccm 0.5*n* Wasserstoffperoxyd, 10 ccm 1*m* Acetatpuffer und 3 ccm einer Lösung des Phenanthrolinderivates, die wie oben, aber ohne Eisensalz hergestellt wird. Man füllt auf 50 ccm auf und kühlt auf 0°. Dann fügt man 0.5 ccm einer Lösung von Eisen(III)-ammonium-alaun von berechnetem Eisengehalt hinzu und titriert wie oben.

### 354. Hans-G. Boit und Werner Döpke: Alkaloide von *Narcissus tazetta* und *N. poeticus* (XIII. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide<sup>1)</sup>)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 26. Juli 1956)

Aus Gartensorten von *Narcissus tazetta* und von *N. poeticus* werden neben bekannten Alkaloiden die bisher nicht beschriebenen Basen Fiancin, Nartazin, Narzettin und Poeticin isoliert.

*Narcissus tazetta* L. (syn. *Hermione tazetta* Haw.), die Bouquet-Narcisse, ist eine formenreiche Art der Untergattung *Eunarcissus*, von der viele Varietäten und Hybriden mit anderen *Narcissus*-Arten als Zierpflanzen kultiviert werden. Sie besitzen als hervortretendes Merkmal einen doldenartigen Blütenstand aus mehreren flachen, an ungleich langen Stielen befindlichen Blüten mit weißem bis gelbem Perianth und gelber bis orangeroter Paracorolle.

Über die basischen Inhaltsstoffe dieser Art ist zuerst von T. Yamanouchi<sup>2)</sup> berichtet worden, der aus den Zwiebeln ein brechenenergend wirkendes Alkaloid, vermutlich Lycorin, isolierte. E. Späth und L. Kahovec<sup>3)</sup> fanden später in Zwiebeln von den Brionischen Inseln das seither als weit verbreitetes Amaryllidaceen-Alkaloid erkannte Tazettin, und schließlich entdeckte Y. Kihara<sup>4)</sup> in Zwiebeln japanischer Herkunft eine als Suisenin bezeichnete Base C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N vom Schmp. 229°. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind offenbar darauf zurückzuführen, daß die einzelnen Autoren verschiedene Varietäten, möglicherweise auch Pflanzenmaterial aus verschiedenen Wachstums-

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. 89, 2093 [1956].

<sup>2)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 1902, 986; zit. bei Y. Asahina u. Y. Sugii, Arch. Pharmaz. 251, 357 [1913]. <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1501 [1934].

<sup>4)</sup> Bull. agric. chem. Soc. Japan 15, 17 [1939] (C. 1939 I, 4196).

perioden in den Händen hatten und zudem jeweils nur das Hauptalkaloid isolierten.

Für unsere Untersuchung standen Zwiebeln der zur Tazetta-Subspecies *lacticolor* gehörenden Varietät *N. canaliculatus* Guss. sowie von 8 definierten Gartensorten zur Verfügung, die sämtlich im August in Holland ausgegraben und nach zweimonatiger Lagerung aufgearbeitet wurden. In *N. canaliculatus* fanden wir zwei kristallisierte Alkaloide, die sich als Haemanthamin (51 % der Gesamtalkaloide) und Tazettin (27 %) erwiesen. Aus allen Gartensorten wurden Haemanthamin, Tazettin, Lycorin und Homolycorin in unterschiedlichen Mengenverhältnissen isoliert (vergl. Tafel 1); drei von ihnen, nämlich „La Fiancée“, „Early Perfection“ und „Scarlet Gem“, die einen relativ geringen Haemanthamin- und hohen Lycorin-Gehalt aufwiesen, enthielten darüber hinaus eine bisher nicht bekannte, bei 238–240° schmelzende Base  $C_{17}H_{19}O_4N$  ohne erkennbare optische Drehung, die wir Fiancin nennen wollen. In einzelnen Sorten wurden ferner geringe Mengen von Narcissidin, Galanthamin, Galanthin und Pluviin angetroffen, denen wir auch bei anderen Narcissus-Arten begegnet sind<sup>5)</sup> und deren Anwesenheit vielleicht auf den Hybriden-Charakter der betreffenden Tazetta-Sorten hinweist. Auffällig ist das Vorkommen des bisher aus keiner anderen Narcisse isolierten Hippeastrins in der Sorte „Early Perfection“.

In der Tafel I ist weiterhin das Ergebnis einer Untersuchung der Zwiebeln einer nicht näher bezeichneten und nicht einwandfrei identifizierten Tazetta-

Tafel 1. Alkaloide aus Zwiebeln von *Narcissus-tazetta*-Varietäten  
Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte	Gesamt-Alkaloide (%) <sup>6)</sup>	Haem-anthamin	Tazettin	Lycorin	Homo-lycorin	Fian-cin	Weitere Alkaloide
canaliculatus	0.02	51	27	—	—	—	—
Geranium .	0.04	51	5	13	6	—	Narcissidin 0.5 Galanthamin 3
L'Innocence	0.07	48	7	4	16	—	Narcissidin 1
Laurens							
Koster ..	0.07	32	2	21	20	—	—
Cragford ..	0.04	19	1	8	39	—	—
St. Agnes ..	0.06	13	1	30	29	—	—
La Fiancée	0.05	9	2	30	0.3	21	Galanthin 1
Scarlet Gem	0.05	4	1	40	19	12	—
Early Perfection .	0.08	0.5	0.1	49	0.5	14	Pluviin 0.5 Hippeastrin 6
Unbenannte Gartensorte	0.06	0.2	—	56	—	—	Narcissidin 3 Galanthin 2 Galanthamin 0.2 Nartazin 8 Narzettin 2

<sup>5)</sup> H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. 89, 163 [1956].

<sup>6)</sup> Bezogen auf frisches Pflanzenmaterial.

Hybride aus einer hiesigen Gärtnerei aufgeführt. In dieser Pflanze, die weder Tazettin noch Homolycorin enthielt, fanden wir zwei noch nicht beschriebene linksdrehende Alkaloide  $C_{20}H_{23}O_6N$  vom Schmp. 185–186° und 224–226°, für welche die Namen Nartazin und Narzettin vorgeschlagen werden.

Über die Alkaloide zweier Varietäten von *Narcissus poeticus* L. ist in früheren Mitteilungen berichtet worden. Zwiebeln einer nicht sicher identifizierten Gartensorte enthielten an kristallisierten Basen Lycorin und Narcissidin<sup>7)</sup>, während gekeimte Zwiebeln der Var. *ornatus* Lycorin, Homolycorin und Lycorenin lieferten<sup>8)</sup>. Wir haben nunmehr Zwiebeln der Poeticus-Gartensorten „Actaea“ und „Sarchedon“ sowie einer kultivierten Form von *N. poeticus* var. *ornatus maximus* untersucht, die im August in Holland geerntet worden waren und 2 Monate gelagert hatten. Wie die Tafel 2 zeigt, wurden sowohl aus „Actaea“ als auch aus „Sarchedon“ Lycorin, Galanthamin, Narcissidin, Lycorenin und Galanthin isoliert; die Ornatus-maximus-Sorte hingegen enthielt wie die früher untersuchte Var. *ornatus* Lycorin, Lycorenin und Homolycorin und darüber hinaus noch Haemanthamin. Schließlich standen uns Zwiebeln einer nicht näher bezeichneten kleinblütigen Varietät von *N. poeticus* zur Verfügung, die aus einer hiesigen Gärtnerei stammten und längere Zeit gelagert hatten. In ihnen wurde neben Lycorin, Galanthin und Galanthamin ein bisher nicht bekanntes Alkaloid  $C_{20}H_{23}O_6N$ , Schmp. 209–210°,  $[\alpha]_D$ : –89°, aufgefunden, dem wir den Namen Poeticin geben.

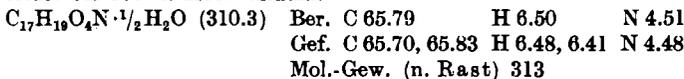
Tafel 2. Alkaloide aus Zwiebeln von *Narcissus-poeticus*-Varietäten  
Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte	Gesamt-Alkaloide (%) <sup>8)</sup>	Lycorin	Galanthamin	Narcissidin	Galanthin	Lycorenin	Weitere Alkaloide
Actaea . . . .	0.02	37	22	4	2	2	–
Sarchedon .	0.13	12	27	11	11	2	–
Ornatus maximus	0.04	19	–	–	–	11	Homolycorin 2 Haemanthamin 11
Unbenannte Gartensorte	0.05	42	0.3	–	3	–	Poeticin 3

#### Beschreibung der Versuche

Die Isolierung der Alkaloide aus dem Pflanzenmaterial (jeweils 5 kg frischen Zwiebeln) und ihre Reindarstellung erfolgt in der früher beschriebenen Weise. Bei der chromatographischen Aufteilung der Restbasen erhält man Fiancin durch Elution mit Äthylacetat, Nartazin, Narzettin und Poeticin durch Elution mit Äthylacetat-Methanol-Gemischen 95:5.

Fiancin kristallisiert aus Aceton in langen Prismen vom Schmp. 228–230°, der durch Chromatographieren auf 238–240° erhöht wird;  $[\alpha]_D^{25}$ : 0° ( $c = 0.3$ , in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



<sup>7)</sup> H.-G. Boit u. W. Stender, Chem. Ber. 87, 624 [1954].

<sup>8)</sup> H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 681 [1954].

Fiancin enthält 2  $\text{OCH}_3$ -Gruppen oder eine  $\text{OCH}_3$ - und eine leicht abspaltbare  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe: ber. für 2  $\text{CH}_3$  9.7%; gef.  $\text{CH}_3$  (an O) 8.0, 7.4;  $\text{CH}_3$  (an N) 0.6, 1.2%. Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Die Base ist in Aceton mäßig, in Methanol und Chloroform leicht löslich. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure intensiv violette Farbreaktion.

Fiancin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus wäbr. Lösung, kristallisiert aus Methanol in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 221–223° (Zers.). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$  (530.4) Ber. C 52.07 H 4.18 Gef. C 51.83 N 4.19

Nartazin wird aus Aceton zu langen Nadeln vom Schmp. 185–186° umkristallisiert;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-120^\circ$  ( $c = 0.25$ , in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (373.4) Ber. C 64.33 H 6.21 N 3.75 Gef. C 64.20 H 6.20 N 3.82

$\text{OCH}_3$ - und  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen sind abwesend; die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Das IR-Spektrum zeigt eine sek. OH- und eine konjugierte  $\delta$ -Lacton-Gruppe an (Banden bei 2.83 und 5.83  $\mu$ ). Die Base ist in Methanol und Chloroform leicht, in Aceton mäßig löslich. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.

Nartazin-jodmethylat, dargestellt durch Erhitzen der Base mit Methyljodid in Methanol, kristallisiert aus Wasser unter Zusatz von Methanol in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 209–210°. Verlust bei 100° i. Hochvak. 1.7%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{NJ}$  (515.3) Ber. C 48.94 H 5.09 Gef. C 48.80 H 5.26

Nartazin-methoperchlorat fällt aus der wäbr. Lösung des Jodmethylats auf Zusatz von Natriumperchlorat in Polyedern, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 151° schmelzen, sich dann wieder verfestigen und danach den Schmp. 221° (Zers.) zeigen.

Narzettin kristallisiert aus Methanol oder Äthanol in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 224–226°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-90^\circ$  ( $c = 0.2$ , in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (373.4) Ber. C 64.33 H 6.21 N 3.75 Gef. C 64.27 H 6.22 N 3.98

$\text{OCH}_3$ - und  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen sind abwesend; die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Die Base ist in Aceton und Chloroform leicht, in Methanol und Äthanol mäßig löslich. Sie zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.

Narzettin-jodmethylat, in der üblichen Weise dargestellt, kristallisiert aus Wasser in verzifzten Nadeln vom Schmp. 256–258° (Zers.). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{NJ}$  (515.3) Ber. C 48.94 H 5.09 Gef. C 48.74 H 5.02

Poeticin kristallisiert aus wenig Aceton in Nadeln vom Schmp. 209–210°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-89^\circ$  ( $c = 0.3$ , in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (373.4) Ber. C 64.33 H 6.21 N 3.75 Gef. C 64.28 H 6.21 N 3.94

$\text{OCH}_3$ - und wahrscheinlich auch  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen (gef. 1.3%, ber. für 1  $\text{CH}_3$  4.0%) sind abwesend; die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Die Base ist in Methanol und Chloroform leicht, in Aceton ziemlich leicht löslich. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.