

Das *Pikrat* von XXV fiel, wie von KUFFNER und KAISER¹⁷⁾ beschrieben, aus Methanol als hellgelbes Gel, das beim Erwärmen auf dem Wasserbad kristallisierte. Aus Methanol schmolz die Substanz konstant bei 216–217° (Zers.) (Lit.¹⁷⁾: 219°). Sie gab mit authent. Nicotellin-pikrat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

HANS-G. BOIT und LIESELOTTE PAUL

ÜBER IMPERIALIN, II¹⁾

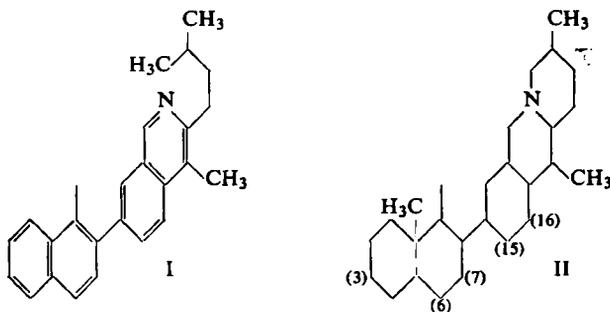
Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 18. Februar 1957)

Sipeimin erweist sich als identisch mit Imperialin. Das Alkaloid enthält eine sek. alkoholische und eine Keto-Gruppe, die zwei verschiedenen sechsgliedrigen Ringen des Cevan-Gerüsts angehören, sowie eine tert. Hydroxy-Gruppe.

In der I. Mitteil.¹⁾ wurde über die Isolierung eines Alkaloids $C_{27}H_{43}O_3N$, Schmp. 267°, $[\alpha]_D$: -38.5° , aus Zwiebeln von *Fritillaria imperialis* berichtet, bei dem es sich zweifellos um das von K. FRAGNER²⁾ in der gleichen Pflanze entdeckte Imperialin handelte³⁾. Kürzlich haben nun T.-T. CHU und J.-Y. LOH⁴⁾ in der aus einer *Fritillaria*-Art bereiteten chinesischen Droge Si-Pei-Mu ein vermeintlich neues, als Sipeimin bezeichnetes Alkaloid $C_{27}H_{43}O_3N$, Schmp. 269°, $[\alpha]_D$: -33.8° , aufgefunden, das in seinen Eigenschaften eine auffallende Übereinstimmung mit dem Imperialin zeigte. Da uns Hr. Prof. CHU freundlicherweise Proben von Sipeimin und Sipeimin-oxim zur Verfügung stellte, konnten wir diese mit Imperialin bzw. Imperialin-oxim direkt vergleichen, wobei die vermutete Identität durch die Misch-Schmelzpunkte und die völlige Übereinstimmung der IR-Spektren bestätigt wurde.

Imperialin ist als gesättigte tertiäre Base mit einer sek. alkoholischen und einer Keto-Gruppe sowie 3 C-CH₃-Gruppen beschrieben worden¹⁾. Die chinesischen



1) I. Mitteil.: H.-G. BOIT, Chem. Ber. **87**, 472 [1954].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3284 [1888].

3) Nach einer Privatmitteil. von Dr. J. STANĚK (Prag) sind die Imperialin-Präparate von FRAGNER in Verlust geraten, so daß ein unmittelbarer Vergleich nicht mehr vorgenommen werden kann. Da jedoch das fragliche Alkaloid im Schmp. und in der spezif. Drehung mit Imperialin befriedigend übereinstimmt und überdies wie Imperialin als einziges Alkaloid aus dem Basengemisch von *Fritillaria imperialis* leicht isoliert werden kann, dürfte an der Identität nicht zu zweifeln sein.

4) Acta chim. sinica **21**, 241 [1955] (C. 1956, 12566).

Autoren haben darüber hinaus durch den Abbau des Alkaloids zu Veranthridin(1), 8-Methyl-1.2-benzofluoren und 2.5-Lutidin nachgewiesen, daß in ihm ein Cevan-Gerüst (II) vorliegt^{5,6)}.

Das dritte Sauerstoffatom des Imperialins gehört einer tert. Hydroxy-Gruppe an, da das IR-Spektrum⁷⁾ zwei OH-Banden bei 2.80 und 2.90 μ zeigt, von denen die erstere im Spektrum des Acetyl-imperialins fehlt. Im Bereich der Carbonyl-Absorption weist das Spektrum des Imperialins eine Bande bei 5.86 μ auf, die einer Keto-Gruppe in einem sechsgliedrigen Ring zuzuordnen ist. Wird diese Keto-Gruppe durch Reduktion nach Huang-Minlon eliminiert und anschließend die sek. Hydroxy-Gruppe mit Chromsäure zur Keto-Gruppe oxydiert, so gelangt man zum Desoxo-dihydro-imperialon, das in seinem IR-Spektrum ebenfalls eine Bande bei 5.86 μ zeigt, im Gegensatz zum Imperialin aber leicht ein Semicarbazon bildet. Daraus ist zu schließen, daß sich auch die sek. Hydroxy-Gruppe des Imperialins an einem sechsgliedrigen Ring befindet, und zwar in einer sterisch weniger behinderten Position als die Keto-Gruppe. Da weiterhin das durch Oxydation von Imperialin mit Chromsäure erhältliche Diketon Imperialon nicht die Eigenschaften eines α - oder eines β -Diketons besitzt, muß die Keto-Gruppe einem anderen Ring angehören als die sek. Hydroxy-Gruppe. Nimmt man diese in Analogie zu anderen Steroid-Alkaloiden am C-Atom 3 an, so kommen für die Keto-Gruppe nur die Positionen 6, 7, 15 oder 16 in Betracht, von denen wir die beiden erstgenannten für wenig wahrscheinlich halten.

Versuche zur Lokalisierung der tert. Hydroxy-Gruppe waren bisher erfolglos, sollen aber fortgesetzt werden, sobald wir über neues Ausgangsmaterial verfügen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Imperialon: Man fügt zu 150 mg *Imperialin* in 3 ccm Eisessig die Lösung von 70 mg *Chromtrioxyd* (80-proz.) in 1.5 ccm Eisessig, erwärmt 30 Min. auf 80°, dampft nach ½ stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, wäscht 2-mal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schüttelt mit 5-proz. Schwefelsäure aus. Das aus der sauren Lösung mit Ammoniak-Chloroform isolierte *Imperialon* wird aus Methanol zu 100 mg derben Prismen vom Schmp. 237--238° umkristallisiert (Angabe für „Sipeimon“: 226--228⁸⁾). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{27}H_{41}O_3N$ (427.6) Ber. C 75.83 H 9.67 Gef. C 75.63 H 9.52

Imperialon-dioxim-perchlorat: Man erhitzt 50 mg *Imperialon* mit 50 mg *Hydroxylaminhydrochlorid* und 100 mg Kaliumacetat in 4 ccm 65-proz. Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß, dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in 5-proz. Schwefelsäure, wäscht diese mit Chloroform, macht ammoniakalisch und schüttelt mit Chloroform aus. Das nach dessen Verdampfen erhaltene basische Harz wird durch Lösen in verd. Essigsäure und Zugabe von *Natriumperchlorat* in das Perchlorat verwandelt, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser ab 230° sintert und bei 246--249° (Zers.) schmilzt. Verlust bei 100° i. Hochvak. 5.7%.

$C_{27}H_{43}O_3N_3 \cdot HClO_4$ (558.1) Ber. N 7.53 Gef. N 7.37

⁵⁾ T.-T. CHU, J.-Y. LOH und W.-K. HWANG, Acta chim. sinica **21**, 407 [1955] (C. 1956, 12566).

⁶⁾ T.-T. CHU und J.-Y. LOH, Acta chim. sinica **22**, 210 [1956].

⁷⁾ Alle IR-Spektren wurden in Chloroform-Lösung aufgenommen.

⁸⁾ T.-T. CHU und J.-Y. LOH, Acta chim. sinica **22**, 205 [1956].

Desoxodihydro-imperialin: Man erhitzt 220 mg *Imperialin* in 20 ccm Diäthylenglykol mit 1.5 ccm *Hydrazin-hydrat* und 280 mg Kaliumhydroxyd 1 Stde. auf 100° und steigert danach innerhalb 4 Stdn. die Temp. auf 200°, wobei Hydrazin-hydrat und Wasser abdestillieren. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert, dessen Verdampfungsrückstand beim Umkristallisieren aus Methanol 160 mg nadelförmige Prismen vom Schmp. 228—230° liefert (Angabe für „Desoxo-sipeimin“: 224°⁸⁾). Verlust bei 100° i. Hochvak. 5.7%.

$C_{27}H_{45}O_2N$ (415.6) Ber. C 78.03 H 10.91 Gef. C 78.13 H 10.97

Desoxodihydro-imperialon: Man versetzt 150 mg *Desoxodihydro-imperialin* in 3 ccm Eisessig mit der Lösung von 60 mg *Chromtrioxyd* (80-proz.) in 4 ccm Eisessig, hält das Gemisch 20 Min. bei 80° und danach 40 Min. bei Raumtemp., dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in Wasser und extrahiert mit Chloroform. Das nach dem Eindampfen der Chloroform-Lösung verbleibende basische Harz liefert beim Umlösen aus Methanol 90 mg Prismen vom Schmp. 195—196°. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{27}H_{43}O_2N$ (413.6) Ber. C 78.41 H 10.48 Gef. C 78.29 H 10.51

Desoxodihydro-imperialon-semicarbazon: Man erhitzt 40 mg *Desoxodihydro-imperialon* mit 40 mg *Semicarbazid-hydrochlorid* und 40 mg Natriumacetat in 5 ccm 85-proz. Äthanol 6 Stdn. auf dem Wasserbad, dampft i. Vak. ein und löst den Rückstand aus Methanol zu 30 mg Prismen vom Schmp. 240 bis 242° (Zers.; Kofler-App.) um. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{28}H_{46}O_2N_4$ (470.7) Ber. N 11.90 Gef. N 11.89

HANS-G. BOIT, WOLFGANG STENDER und ANITA BEITNER

XVII. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide¹⁾

DIE ALKALOIDE EINIGER GARTENSORTEN VON NARCISSUS JONQUILLA, N. TRIANDRUS UND N. CYCLAMINEUS

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 18. Februar 1957)

Aus Gartensorten von *Narcissus jonquilla*, *N. triandrus* und *N. cyclamineus* werden die bereits in anderen Narcissen aufgefundenen Alkaloide Galanthamin, Galanthin, Haemanthamin, Hippeastrin, Homolycorin, Lycorenin, Lycorin, Narcissidin, Pluviin und Tazettin, ferner Haemanthidin, Lycorammin und ein neues Alkaloid Odulin isoliert.

Die derzeitigen Kenntnisse über die basischen Inhaltsstoffe der Narcissen gründen sich auf die Untersuchungen einiger Gartensorten von *Narcissus pseudonarcissus*²⁾, *N. incomparabilis*²⁾, *N. poeticus*^{3,4)} und *N. tazetta*⁴⁾, aus denen insgesamt etwa

¹⁾ XVI. Mitteil.: H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. **90**, 369 [1957].

²⁾ H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. **89**, 163 [1956].

³⁾ H.-G. BOIT und W. STENDER, Chem. Ber. **87**, 624 und 681 [1954].

⁴⁾ H.-G. BOIT und W. DÖPKE, Chem. Ber. **89**, 2462 [1956].