

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].

15 Alkaloide isoliert worden sind. Ein klares Bild über ihre Verteilung auf die vier genannten Arten konnte allerdings bisher nicht gewonnen werden, da es sich bei den geprüften Pflanzen durchweg um Hybriden handelte, die trotz morphologischer Ähnlichkeit z. Tl. beträchtliche qualitative und quantitative Unterschiede in ihrem Alkaloidgehalt aufwiesen. Wir haben nunmehr die Untersuchungen auf drei weitere *Narcissus*-Arten ausgedehnt, nämlich *N. jonquilla* L., *N. triandrus* L. und *N. cyclamineus* DC., um festzustellen, wie weit sich diese hinsichtlich ihrer basischen Bestandteile voneinander und von den oben erwähnten Arten unterscheiden. Reine Wildformen waren auch von ihnen nicht erhältlich, so daß wiederum auf mehr oder weniger stark hybridisierte, jedoch einwandfrei identifizierte Gartensorten zurückgegriffen werden mußte.

Als Vertreter der Jonquillen, deren äußeres Merkmal stark duftende, doldenartig angeordnete Blüten mit gelben, abstehenden Segmenten und ebenso gefärbter, napfförmiger Nebenkronen sind, standen die Hybriden „Golden Sceptre“, „Trevithian“, *N. odorus* var. *rugulosus* (*N. jonquilla* × *N. poeticus*) und *N. gracilis* (*N. jonquilla* × *N. pseudonarcissus*) zur Verfügung. Wie die Tab. 1 zeigt, enthielten alle vier Sorten Tazettin, das innerhalb der Gattung *Narcissus* bisher nur bei den Tazetten aufgefunden worden ist; sie unterschieden sich von diesen aber durch einen hohen Gehalt an Galanthamin und das nur vereinzelte Auftreten von Haemanthamin und Homolycorin. In zwei Sorten fanden sich geringe Mengen des kürzlich auch aus einer Tazetta-Hybride isolierten Hippeastrins und eines noch nicht beschriebenen Alkaloids vom Schmp. 168°, für welches der Name Odulin vorgeschlagen wird. Es handelt sich um eine stark rechtsdrehende Base der wahrscheinlichen Bruttoformel $C_{17}H_{19}O_4N$ mit einer Hydroxy-, einer Methylenedioxy- und einer *N*-Methylgruppe, in der vermutlich das Methylenedioxy-Analogon des Lycorenins vorliegt.

Tab. 1. Alkaloide aus Zwiebeln von *N. jonquilla*-Hybriden
Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte	Gesamt-Alkaloide (%) ⁵⁾	Galanthamin	Tazettin	Lycorin	Hippeastrin	Odulin	Weitere Alkaloide
Golden Sceptre	0.12	30	9	—	2	2	Haemanthamin 9
<i>odorus</i> var. <i>rugulosus</i>	0.15	55	15	0.5	3	4	Homolycorin 5
Trevithian	0.09	31	17	Spur	—	—	Lycorenin 14
<i>gracilis</i>	0.08	21	4	40	—	—	—

Von den Triandrus-Narcissen, die durch weiße, mehr oder weniger stark zurückgebogene Blütensegmente gekennzeichnet sind, wurden die Sorten „Thalia“, „Tresamble“ und „Silver Chimes“ untersucht (Tab. 2). Sie enthielten als gemeinsames Alkaloid Haemanthamin, zeigten aber hinsichtlich der übrigen Basen wenig Übereinstimmung, so daß keine sicheren Rückschlüsse auf die der reinen Art *N. triandrus* eigentümlichen Inhaltsstoffe möglich sind. Die Hybride „Silver Chimes“, als deren Stammpflanzen *N. triandrus* und *N. tazetta* angegeben werden, weist in ihrem Alkaloidgehalt eine gewisse Ähnlichkeit mit den Tazetten auf.

⁵⁾ Bezogen auf frisches Pflanzenmaterial.

Tab. 2. Alkaloide aus Zwiebeln von *N. triandrus*-Hybriden
 Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte	Gesamt-Alkaloide (%) ⁵⁾	Haem-anthamin	Lycorenin	Lycorin	Weitere Alkaloide
Thalia	0.05	18	22	4	Homolycorin 9
Tresamble	0.05	26	28	—	Galanthamin 25
Silver Chimes	0.02	31	—	17	Tazettin 15

Bei den vier geprüften Cyclamineus-Narcissen, deren Urform mit *N. pseudonarcissus* nahe verwandt ist und bisweilen als eine Subspecies dieser Art angesehen wird, ergab sich ein völlig uneinheitliches Bild, indem von den isolierten Alkaloiden keines mehr als zwei Sorten gemeinsam war (Tab. 3). Auffallend ist die Abwesenheit von Haemanthamin und Galanthamin und das vereinzelte Auftreten der bisher bei Narcissen nicht beobachteten Alkaloide Lycoramin (Dihydrogalanthamin) und Haemanthidin (*N*-Desmethyl-tazettin).

 Tab. 3. Alkaloide aus Zwiebeln von *N. cyclamineus*-Hybriden
 Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte	Gesamt-Alkaloide (%) ⁵⁾	Galanthin	Pluviin	Lycorenin	Weitere Alkaloide
Cairhays	0.06	18	19	—	Haemanthidin 3
Peeping Tom	0.05	—	13	13	Tazettin 18
Beryl	0.06	39	—	—	Lycorin 39 Narcissidin 2
February Gold	0.04	—	—	34	Lycoramin 11 Homolycorin 5

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Von jeder der genannten Narcissen-Sorten wurden 1 bis 2 kg frische Zwiebeln untersucht, die im Juli in Holland ausgegraben worden waren und 3 Monate gelagert hatten. Die Isolierung und Identifizierung der Alkaloide erfolgte in der früher beschriebenen Weise. Bei der chromatographischen Aufteilung der Basen wird Odulin durch Elution mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 8:2, Lycoramin durch Elution mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 55:45 erhalten.

Lycoramin (Dihydrogalanthamin): Prismen aus Aceton, Schmp. und Misch-Schmp. 120–121°. Kein Verlust bei 70° i. Hochvak.

$C_{17}H_{23}O_3N$ (289.4) Ber. C 70.56 H 8.01 N 4.88 Gef. C 70.32 H 7.99 N 4.85

Lycoramin-perchlorat: Prismen aus Wasser, Schmp. und Misch-Schmp. 139–140°.

Hippeastrin: Aus Aceton kurze Prismen vom Schmp. und Misch-Schmp. 214–215°. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{17}H_{17}O_5N$ (315.3) Ber. C 64.75 H 5.43 N 4.44 Gef. C 64.81 H 5.55 N 4.54

Hippeastrin-perchlorat: Aus Wasser derbe rechteckige Tafeln vom Schmp. 256° (Zers.).

Hippeastrin-pikrat: Aus Wasser kurze Prismen vom Schmp. 256° (Zers.).

Hippeastrin-jodmethylat: Aus Methanol + Aceton mikrokristallines Pulver, das sich ab 238° zersetzt. Verlust bei 100° i. Hochvak. 4.4%.

$C_{18}H_{20}O_5NJ$ (457.3) Ber. C 47.28 H 4.41 2 N-CH₃ 6.56
Gef. C 47.30 H 4.58 N-CH₃ 6.07

Odulin kristallisiert aus Aceton in Prismen vom Schmp. 168°; $[\alpha]_D^{25}$: +239° ($c = 0.35$, in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301.3) Ber. C 67.75 H 6.35 N 4.65 Gef. C 67.70 H 6.33 N 4.80

Methyl-Bestimmung: Gef. CH₃ (an O) 0.97, CH₃ (an N) 1.81; ber. für 1 CH₃ 4.99%. Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure gelbe Farbreaktion. Das IR-Spektrum (in Chloroform) zeigt eine OH-Bande bei 2.81 μ und eine schwache Bande bei 6.16 μ an.

Odulin-pikrat kristallisiert aus Wasser + Aceton in Blättchen vom Schmp. 221° (Zers.). Kaum Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{17}H_{19}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot 0.5 H_2O$ (539.4) Ber. C 51.21 H 4.30 Gef. C 51.19 H 4.48

WOLFGANG PFLEIDERER und HELMUT MOSTHAF

Untersuchungen in der Pyrimidinreihe, I

ÜBER CLAISEN-KONDENSATIONEN MIT METHYLPYRIMIDINEN

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 19. Februar 1957)

Methylpyrimidine, die eine Methylgruppe in α - bzw. γ -Stellung zu den Ringstickstoffatomen enthalten, sind Claisen-Kondensationen zugänglich. Durch diese Reaktion war es möglich, Aufschluß über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in Abhängigkeit von ihrer Stellung am Kern und unter dem Einfluß anderer Substituenten zu erhalten.

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß in methylsubstituierten Heterocyclen sog. „aktive“ Methylgruppen vorliegen können, die infolge der auflockernden Wirkung des Heterocyclen in der Lage sind, Reaktionen einzugehen, wie man sie beispielsweise von den Methylketonen her kennt.

Da zu Beginn dieser Untersuchungen Claisen-Kondensationen mit Methylpyrimidinen noch nicht bekannt waren, haben wir versucht, mit Hilfe dieser Reaktion Aufschluß über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in Abhängigkeit von ihrer Stellung am Pyrimidinring sowie in Abhängigkeit anderer Substituenten zu erhalten.

Wir haben für diese Untersuchungen als Esterkomponente den Oxalsäure-diäthylester gewählt, da mit ihm die Claisen-Kondensation meist sehr glatt verläuft und darüber hinaus die entstehenden Oxalester-Kondensationsprodukte gut kristallisierende Verbindungen darstellen. Als bestes Kondensationsmittel konnte nach einigen