

HANS-G. BOIT, WERNER DÖPKE und ANITA BEITNER
ALKALOIDE AUS TROMPETEN-NARCISSEN, SCHALEN-
NARCISSEN UND GEFÜLLTEN NARCISSEN¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin
(Eingegangen am 29. Juni)

Aus Trompeten-Narcissen, Schalen-Narcissen und Gefüllten Narcissen werden außer bekannten Basen mehrere bisher nicht beschriebene Nebenalkaloide isoliert, nämlich Narwedine, Irenin, Insulamin, Robecine, Daphnarcin, Base D, Petomin und die vielleicht mit Methylpseudolycorin identische Base M. Narwedine läßt sich durch Oxydation von Galanthamin darstellen und besitzt die Struktur II. Irenin stimmt in seiner Struktur mit Lycoramin bis auf die Konfiguration der Hydroxy-Gruppe überein.

Nachdem in einigen Garten-Hybriden von *Narcissus pseudonarcissus* und *N. incomparabilis*, den sogen. Trompeten- bzw. Schalen-Narcissen, mehrere früher schwer zugängliche oder nicht bekannte Basen aufgefunden worden sind²⁾, haben wir eine Anzahl weiterer Vertreter der beiden genannten Klassen sowie aus diesen gezüchtete Abarten mit gefüllten Blüten untersucht, um die für die präparative Gewinnung bestimmter Alkaloide geeigneten Pflanzen ausfindig zu machen und zugleich die Kenntnisse über die in der Gattung *Narcissus* auftretenden Basen zu vervollständigen.

Von den 19 in der Tab. 1 verzeichneten Trompeten-Narcissen einschließlich *Narcissus lobularis* enthielten alle ohne Ausnahme Haemanthamin, die meisten auch Galanthin, Galanthamin, Pluviin und Lycorin, während Narcissamin und Lycorenin nur in einem Teil der geprüften Sorten anzutreffen waren; weitere Alkaloide traten lediglich vereinzelt und in untergeordneter Menge auf. Bei den 12 in der Tab. 2 aufgeführten Schalen-Narcissen, die sämtlich zur Klasse der „Großschaligen Narcissen“ gehören, ergab sich im großen und ganzen das gleiche Bild wie bei den Trompeten-Narcissen, nur daß in keinem Falle Narcissamin, dafür aber bisweilen Narcissidine isoliert werden konnte.

In den Trompeten-Narcissen „Magnet“ und „Unsurpassable“ sowie in der Schalen-Narcisse „Daisy Schäffer“ fand sich als Nebenalkaloid eine linksdrehende „Base M“, $C_{17}H_{21}O_4N$ vom Schmp. 254° (aus Aceton) oder 221° (aus Methanol) mit 2 Methoxy- und 2 Hydroxy-Gruppen, deren tiefschmelzende Form im Gemisch mit Methylpseudolycorin³⁾ keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte⁴⁾, in ihrem IR-Spektrum und dem Schmp. des Perchlorats aber nicht mit diesem übereinstimmte, so daß eine Entscheidung über die Identität oder Nichtidentität noch nicht möglich war. Aus der Sorte „Rockery Beauty“ wurde mit geringer Ausbeute eine harzige Base $C_{17}H_{21}O_3N$

¹⁾ XIX. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide; XVIII. Mitteil.: H.-G. BOIT und W. DÖPKE, Chem. Ber. 90, 1827 [1957].

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

³⁾ H. M. FALES, L. D. GIUFFRIDA und W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 4145 [1956].

⁴⁾ Für den Vergleich der Base mit authent. Methylpseudolycorin sind wir Herrn Dr. WILDMAN zu Dank verpflichtet.

Tab. 1. Alkaloide aus Zwiebeln von Trompeten-Narcissen
 Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte ⁵⁾	Gesamt-Alkaloide (%) ⁶⁾	Haem-anthamin	Gal-anthin	Gal-anthamin	Lycorin	Pluviin	Weitere Alkaloide
Covent Garden (a) ²⁾	0.13	15	10	18	0.3	0.5	Narcissamin 9 Lycorenin 4
King Alfred (a) ²⁾	0.15	27	8	20	1	?	Narcissamin 4 Lycorenin 1 ⁷⁾
Magnificence (a) ²⁾	0.08	29	—	14	8	0.5	Narcissamin 4
Unsurpassable (a)	0.10	28	—	9	—	29	Lycorenin 1 Base M 1
Wrestler (a)	0.05	28	22	18	—	4	—
Rembrandt (a)	0.07	36	—	2	2	—	Narcissamin 8
Early Glory (a)	0.03	14	61	0.5	2	—	—
Grand Maître (a)	0.13	15	4	5	29	—	Homolycorin 7 Tazettin 3 Fiancin 3
Oliver Cromwell (b)	0.07	16	7	0.3	—	36	—
Queen of Bicolors (b)	0.04	20	11	—	0.2	49	—
Victoria (b)	0.08	8	47	—	3	0.2	Narcissamin 7
Spring Glory (b)	0.07	19	12	—	2	15	Narcissamin 8
Magnet (b)	0.08	27	15	—	—	13	Base M 3
Music Hall (b)	0.03	6	59	—	1	—	—
Rockery Beauty (b)	0.03	3	51	—	—	—	Narcissamin 17 Robecin 7 Narcissidin 3 Lycorenin 13 Homolycorin 1
Imperator (c)	0.05	37	11	18	1	2	Lycorenin 14 Tazettin 11
Mrs. Ernst H. Krelage (c)	0.07	4	39	11	2	0.3	—
Romaine (c)	0.03	12	22	—	—	0.5	Lycorenin 14 Tazettin 11
<i>lobularis</i>	0.05	25	—	42	—	—	—

 Tab. 2. Alkaloide aus Zwiebeln von Schalen-Narcissen
 Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

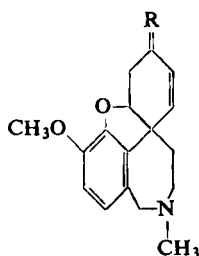
Sorte ⁵⁾	Gesamt-Alkaloide (%) ⁶⁾	Haem-anthamin	Gal-anthin	Gal-anthamin	Lycorin	Pluviin	Weitere Alkaloide
Pluvius (a) ²⁾	0.13	13	8	8	0.2	5	Narcissidin 12
Marion Cran (a)	0.06	16	29	6	0.3	—	—
Helios (a)	0.07	32	8	20	—	1	Homolycorin 1 Lycorenin 0.3 Hippeastrin 0.5 Oduin 0.2
Fortune (a)	0.05	40	—	31	—	—	—
John Evelyn (b)	0.05	3	2	8	69	1	—
Flower Record (b)	0.04	19	1	5	47	7	—
Nova Scotia (b)	0.08	20	4	1	35	—	—
Deanna Durbin (b) ²⁾	0.11	14	8	—	35	1	Narcissidin 15
Sempre Avanti (b)	0.06	16	20	—	12	1	Narcissidin 24
Toronto (b)	0.03	10	59	—	8	—	—
Suda (b)	0.04	4	5	21	—	14	Lycorenin 9
Daisy Schäfer (b)	0.09	—	39	30	—	0.5	Base M 1

⁵⁾ Die Buchstaben a, b und c kennzeichnen die Blütenfarbe: a: Perianth und Corona gelb; b: Perianth weiß, Corona gelb; c: Perianth und Corona weiß.

⁶⁾ Bezogen auf frisches Pflanzenmaterial. ⁷⁾ Nach I. c.³⁾ ferner Methylpseudolycorin.

mit einer *N*-Methyl- und 2 Methoxy-Gruppen in Form ihres krist. Hydrojodids isoliert, für die wir den Namen *Robecin* vorschlagen.

Die in der Tab. 3 angegebenen Gefüllten Narcissen, die sich überwiegend von *Incomparabilis*-Sorten ableiten, enthielten sämtlich Lycorin, größtenteils auch Haemanthamin und Pluviin, während Galanthamin und Galanthin bei mehreren Vertretern fehlten. In den Sorten „Texas“ und „Irene Copeland“ fanden wir eine als *Narwedine*⁸⁾ bezeichnete tertiäre Base $C_{17}H_{19}O_3N$, Schmp. 188–190°, mit einer Methoxy-, einer *N*-Methyl- und einer α,β -ungesättigten Keto-Gruppe, für die als mögliche Struktur die eines Oxo-desoxy-galanthamins in Betracht zu ziehen war. Die daraufhin vorgenommene Oxydation des Galanthamins mit Mangandioxyd⁹⁾ führte tatsächlich zu einer mit Narwedine identischen Ketonbase, der unter Zugrundelegung der für Galanthamin abgeleiteten Strukturformel I¹⁰⁾ die Konstitution II zuzuschreiben ist.



I: R = OH + H

II: R = O

Tab. 3. Alkaloide aus Zwiebeln von Gefüllten Narcissen
Gehalt in % der Gesamt-Alkaloide

Sorte	Gesamt-Alkaloide (%) ⁶⁾	Lycorin	Haemanthamin	Pluviin	Galanthamin	Galanthin	Weitere Alkaloide
Twink ²⁾	0.09	62	22	0.5	4	0.5	—
Texas	0.11	61	19	2	4	—	Narwedine 5
Livia	0.06	59	28	0.5	—	3	Caranin 0.2
Insulinde	0.06	42	32	2	—	5	Insulamin 6
Irene Copeland	0.03	41	—	—	—	—	Irenin 6 Narwedine 1
Inglescombe	0.14	1	11	4	53	—	Lycorenin 12 Homolycorin 0.5
Van Sion ²⁾	0.08	0.5	15	0.5	23	1	Lycorenin 34 Homolycorin 2
Daphne	0.02	48	—	—	5	—	Narcissamin 1 Homolycorin 9 Lycorenin 5 Daphnarcin 3 Base D 3

Neben Narwedine enthielt „Irene Copeland“ ein als *Irenin* bezeichnetes Alkaloid $C_{17}H_{23}O_3N$, Schmp. 128°, $[\alpha]_D^{20}$: + 120°, mit einer Methoxy-, einer Hydroxy- und einer *N*-Methyl-Gruppe, das nach diesen Befunden mit Lycoramin (Dihydrogalanthamin) stereoisomer sein konnte. Wir hydrierten daher Narwedine katalytisch und erhielten dabei zwei Basen, von denen sich die eine als Lycoramin, die andere als Irenin erwies. Irenin muß folglich mit Lycoramin strukturell bis auf die Konfiguration der

⁸⁾ Dieses Alkaloid wurde zuerst aus der Cyclamineus-Hybride „Wedding March“ neben Lycorin, Haemanthamin, Galanthamin und Pluviin isoliert.

⁹⁾ Die Oxydation des Galanthamins mit Mangandioxyd zu einem α,β -ungesättigten Keton ist bereits in der unter ³⁾ zitierten Arbeit erwähnt.

¹⁰⁾ Privatmitteil. von Prof. UYEO.

Hydroxy-Gruppe übereinstimmen und dementsprechend mit dem (noch nicht beschriebenen) Dihydro-Derivat der Lycoris-Base IX³⁾ identisch sein^{10a)}.

Aus „Insulinde“ wurde eine linksdrehende, bei 178° schmelzende Base C₁₆H₁₉O₃N mit einer Methylendioxy-Gruppe isoliert, die dem Caranin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist und *Insulamin* genannt werden soll. Die Sorte „Daphne“, eine Abart von *Narcissus poeticus* var. *ornatus* mit gefüllten Blüten, enthielt außer den in der Stammpflanze aufgefundenen Basen Lycorin, Homolycorin und Lycorenin¹¹⁾ noch Galanthamin sowie zwei bisher unbekannte Alkaloide, nämlich *Daphnarcin*, C₁₆H₁₇O₄N, Schmp. 258–260°, [α]_D: +40°, mit einer Methylendioxy-Gruppe, das bis auf das Vorzeichen der spezif. Drehung dem Lycorin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm spiegelbildisomer ist, und eine stark linksdrehende, bei 229° schmelzende „Base D“ der Zusammensetzung C₁₇H₂₁O₃N oder C₁₇H₁₉O₃N mit 2 Methoxy-Gruppen.

Aus der Cyclamineus-Narzisse „Peeping Tom“, über die in der XVII. Mitte¹²⁾ berichtet worden ist, haben wir nachträglich geringe Mengen eines Alkaloids C₁₇H₂₁O₆N, Schmp. 253–254°, mit einer Methylendioxy-Gruppe isoliert, für welches wir den Namen *Petomin* vorschlagen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹³⁾

Von jeder Narzissen-Sorte standen 2 bis 3 kg frische Zwiebeln zur Verfügung, die im August in Holland geerntet worden waren und 3 Monate gelagert hatten. Die Aufarbeitung des Pflanzenmaterials, die Isolierung der bekannten Alkaloide und ihre Identifizierung erfolgte in der früher beschriebenen Weise¹⁴⁾. Bei der chromatographischen Aufteilung der Basen erhält man Narwed in und Daphnarcin durch Elution mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 9:1, Insulamin und Irenin mit Gemischen 7:3, Robecin mit Gemischen 6:4, Base D mit Äthylacetat-Chloroform-Gemischen 9:1, Base M und Petomin mit Äthylacetat-Methanol-Gemischen 9:1.

Irenin kristallisiert aus Äthylacetat in Prismen vom Schmp. 128°; [α]_D²⁵: +120° (c = 0.2, in CHCl₃). Mit Lycoramin tritt starke Schmp.-Erniedrigung ein. Kaum Verlust bei 70° i. Hochvak.

C₁₇H₂₃O₃N (289.4) Ber. C 70.56 H 8.01 N 4.88 I OCH₃ 10.73 I N-CH₃ 5.19
Gef. C 70.21 H 8.04 N 4.69 OCH₃ 11.39 N-CH₃ 3.06

Das IR-Spektrum (in CHCl₃-Lösung) zeigt eine OH-Bande bei 2.83 μ. Irenin gibt mit konz. Schwefelsäure orangegelbe, mit konz. Salzsäure keine Farbreaktion. Es ist in Chloroform, Äthanol, Methanol, Aceton und Benzol leicht, in Äthylacetat mäßig, in Äther schwer löslich.

Narwed in kristallisiert aus Aceton in derben Prismen vom Schmp. 188–190°; [α]_D²⁵: +100° (c = 0.2, in CHCl₃). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

C₁₇H₁₉O₃N (285.3) Ber. C 71.55 H 6.71 N 4.91 I OCH₃ 10.89 I N-CH₃ 5.26
Gef. C 71.36 H 6.67 N 4.70 OCH₃ 11.59 N-CH₃ 3.60

^{10a)} *Anm. b. d. Korr.*: Die Base IX wurde inzwischen aus Narwed in durch Reduktion mit Natrium und Äthanol erhalten und durch katalyt. Hydrierung in Irenin umgewandelt.

¹¹⁾ H.-G. BOIT und W. STENDER, Chem. Ber. 87, 681 [1954].

¹²⁾ H.-G. BOIT, W. STENDER und A. BEITNER, Chem. Ber. 90, 725 [1957].

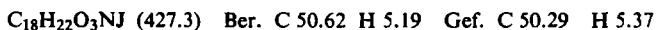
¹³⁾ Alle Schmp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt.

¹⁴⁾ Bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials und der Trennung der Rohbasen wurden wir von Herrn E. ZILSKE unterstützt.

Das IR-Spektrum (in CHCl_3 -Lösung) zeigt eine CO-Bande bei 5.95μ . Narwedín gibt mit konz. Schwefelsäure orangegelbe, mit konz. Salzsäure keine Farbreaktion. Es ist in Aceton mäßig, in Methanol und in Chloroform leicht löslich. Nach 48stdg. Einwirkung von Acetanhydrid und Pyridin bei Raumtemp. wird es unverändert zurückgewonnen.

Narwedín-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, bildet nach dem Umlösen aus Wasser oktaederähnliche Kristalle vom Schmp. 123° .

Narwedín-jodmethyolat, dargestellt durch 3stdg. Erhitzen der Base mit überschüss. Methyljodid in Methanol, kristallisiert aus Methanol + Aceton (1:1) in flachen Prismen vom Schmp. $195-196^\circ$ (Zers.). Verlust bei 100° i. Hochvak. 3.6%; ber. für H_2O 4.0%.



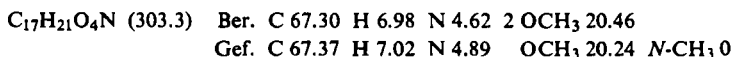
Narwedín-semicarbazon: Man erhitzt 20 mg Narwedín mit 20 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 20 mg Kaliumacetat in 3 ccm 90-proz. Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß, dampft i. Vak. ein und löst den Rückstand aus Methanol zu 15 mg derben Prismen vom Schmp. $240-241^\circ$ (Zers.) um. Zur Analyse wird bei 100° i. Hochvak. getrocknet.



Narwedín aus Galanthamin: Man trägt 0.6 g Mangandioxyd¹⁵⁾ in die Lösung von 0.1 g Galanthamin in 40 ccm Chloroform ein und rührt die Suspension 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Der nach dem Eindampfen der filtrierten Lösung verbleibende Rückstand kristallisiert aus Aceton in 0.09 g kurzen Prismen, die für sich und im Gemisch mit Narwedín bei $187-189^\circ$ schmelzen. Das aus dem Oxydationsprodukt dargestellte Semicarbazon zeigt den Schmp. und Misch-Schmp. $240-241^\circ$ (Zers.).

Irenin und Lycoramin aus Narwedín: Man schüttelt die Lösung von 57 mg (0.2 mMol) Narwedín in 10 ccm 0.5-proz. Salzsäure mit 30 mg Platinoxid und Wasserstoff, von dem ungefähr 12 ccm verbraucht werden, nimmt die Hydrierungsprodukte nach dem Ammoniakalischmachen in Chloroform auf und chromatographiert dessen harzigen Verdampfungsrückstand aus Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd. Durch Elution mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 75:25 werden 15 mg Irenin (Prismen aus Äthylacetat, Schmp. und Misch-Schmp. 127°), mit Gemischen 70:30 25 mg Lycoramin (Prismen aus Aceton, Schmp. und Misch-Schmp. 120°) erhalten.

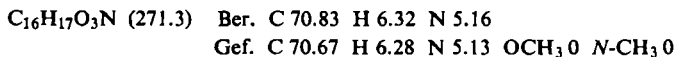
Base M kristallisiert aus Aceton in derben Prismen vom Schmp. $253-254^\circ$ (Zers.), aus Methanol in denselben Formen vom Schmp. 221° ; $[\alpha]_D^{25}$: -40° ($c = 0.2$, in Dimethylformamid). Die tiefschmelzende Form zeigt im Gemisch mit Methylpseudolycorin keine Schmp.-Erniedrigung⁴⁾. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ. Das IR-Spektrum zeigt eine starke OH-Bande bei 2.85μ . Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Sie ist in Aceton wenig, in Methanol mäßig löslich.

Das *Perchlorat*, dargestellt durch Zugabe von 70-proz. Perchlorsäure und Äther zu der Lösung der Base M in Äthanol, kristallisiert aus Äthanol + Äther in Prismen vom Schmp. 285° (Zers.).

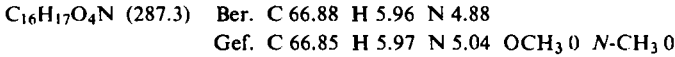
Insulamin kristallisiert aus Aceton in derben, in der Mitte verdickten Tafeln vom Schmp. $177-178^\circ$; $[\alpha]_D^{25}$: -95° ($c = 0.1$, in CHCl_3). Mit Caranin tritt starke Schmp.-Erniedrigung ein. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



¹⁵⁾ Dargestellt nach J. ATTENBURROW und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 1104.

Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Insulamin gibt mit konz. Schwefelsäure intensiv rote Farbreaktion. Es ist in Aceton mäßig, in Methanol und in Chloroform leicht löslich.

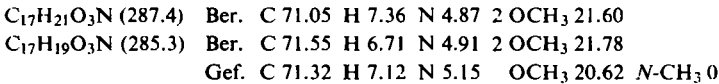
Daphnarcin kristallisiert aus Aceton + Methanol (3:1) in derben Prismen vom Schmp. 258–260° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: +40° ($c = 0.1$, in Dimethylformamid). Mit Lycorin tritt starke Schmp.-Erniedrigung ein. Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Daphnarcin gibt mit konz. Schwefelsäure beim Erwärmen braune Farbreaktion. Es ist in Aceton wenig, in Methanol mäßig löslich.

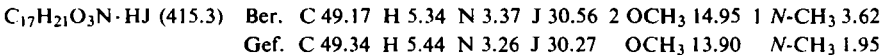
Daphnarcin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Wasser in länglichen Täfelchen vom Schmp. 246° (Zers.).

Base D kristallisiert aus Aceton in kurzen, abgeschrägten Prismen vom Schmp. 228–229° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: –175° ($c = 0.2$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Sie ist in Methanol leicht, in Aceton mäßig löslich.

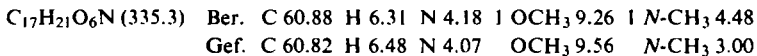
Robecin-hydrojodid fällt aus der Lösung der harzigen Base in verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumjodid in Prismen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 240–241° (Zers.) schmelzen; $[\alpha]_D^{25}$: –95° ($c = 0.2$, in Dimethylformamid). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



Die aus dem Hydrojodid freigesetzte Base gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.

Robecin-jodmethylat, dargestellt durch 3 stdg. Erhitzen der über das Hydrojodid gereinigten Base mit Methyljodid in Methanol, kristallisiert aus Methanol in kurzen Prismen vom Schmp. 248–249° (Zers.).

Petomin kristallisiert aus Aceton oder aus Methanol + Äther in Täfelchen vom Schmp. 253–254° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: 0° ($c = 0.1$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak. (Präp. aus Methanol + Äther).



Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Petomin gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Es ist in Aceton wenig, in Methanol ziemlich leicht löslich.