

HANS-G. BOIT, WERNER DÖPKE und WOLFGANG STENDER

ALKALOIDE AUS CRINUM-, ZEPHYRANTHES-,
LEUCOJUM- UND CLIVIA-ARTEN¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 29. Juni 1957)

Aus *Crinum yemense*, *C. asiaticum*, *C. defixum*, *C. laurentii*, *Zephyranthes citrina*, *Z. carinata*, *Z. rosea*, *Cooperanthes hortensis*, *Leucojum aestivum*, *L. autumnale* und *Clivia elisabethae* werden mehrere bereits in anderen Amaryllidaceen aufgefundene Alkaloide isoliert. *C. yemense* enthält ferner eine bisher nicht bekannte Base Yemensin.

CRINUM-ARTEN

Von den annähernd 180 bekannten Arten der *Amaryllideae*-Gattung *Crinum* sind bisher ungefähr 15 Vertreter auf ihren Alkaloidgehalt geprüft worden, doch beschränkten sich die Untersuchungen in den meisten Fällen auf die Isolierung und Identifizierung von Lycorin, das anscheinend stets als Hauptalkaloid vorkommt; lediglich aus *C. asiaticum* var. *japonicum*²⁾, *C. moorei*^{3,4)}, *C. powellii* (*C. moorei* × *C. longifolium*)^{5,4)} und zwei nicht bezeichneten südafrikanischen Arten⁶⁾ wurden darüber hinaus noch weitere Basen, nämlich Crinamin, Crinidin, Crinin, Crinamidin, Powellin und Criwellin, erhalten. Wir haben nunmehr *C. yemense*, *C. laurentii* und die als lycorinhaltig bekannten Arten *C. asiaticum*⁷⁾ und *C. defixum*⁸⁾ untersucht, um festzustellen, wie weit sie sich hinsichtlich ihres Alkaloidgehaltes an die oben genannten Arten oder an Vertreter anderer Amaryllidaceen-Gattungen anschließen.

Crinum yemense Hort. Damman, eine in Indien heimische Art der Sect. *Codonocrinum*, die mit *C. latifolium* L. nahe verwandt ist, enthielt neben Lycorin, welches 92% der zu 0.15% anwesenden Gesamtbasen⁹⁾ bildete, geringe Mengen der in *Crinum*-Arten bisher nicht aufgefundenen Alkaloide *Ambellin* (1.5%), *Undulatin* (1.5%) und *Galanthamin* (0.2%). Weiterhin wurde mit 3% Ausbeute eine rechtsdrehende, als *Yemensin* bezeichnete Base vom Schmp. 193° mit einer Methylendioxy- und einer Methoxy-Gruppe isoliert, die nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}O_5N$ besitzt, während sich ihr Pikrat von der um 1 Mol. Wasser ärmeren Formel $C_{18}H_{19}O_4N$ ableitet.

Aus *Crinum asiaticum* L. erhielten wir 0.05% Alkaloide, die zu 84% aus Lycorin, zu 4% aus *Haemanthamin* und zu je 2% aus *Crinamin* und *Crinidin* bestanden. In der

1) XX. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide; XIX. Mitteil.: H.-G. BOIT, W. DÖPKE und A. BEITNER, Chem. Ber. 90, 2197 [1957], vorstehend.

2) K. TANAKA, J. pharmac. Soc. Japan 57, 139 [1937]; C. 1937 II, 3322.

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

4) H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. 89, 2093 [1956].

5) H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. 88, 1590 [1955].

6) L. H. MASON, E. R. PUSCHETT und W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 1253 [1955].

7) K. GORTER, Bull. Jard. Buitenzorg [3] 1, 352 [1920].

8) S. RANGASWAMI und E. VENKATA RAO, Indian J. Pharmac. 17, 67 und 140 [1955]; C. A. 1956, 7403 und 13375.

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

mit *C. asiaticum* verwandten, gleichfalls zur Sect. *Stenaster* gehörenden indischen Art *C. defixum* Ker fanden sich bei einem Alkaloidgehalt von 0.12% ebenfalls *Lycorin* (75% der Gesamtbasen), *Haemanthamin* (3%), *Crinamin* (3%) und *Crinidin* (1.5%), außerdem aber noch *Hippeastrin* (3%), *Galanthamin* (1.5%), *Galanthin* (1.5%) und *Caranin* (0.5%). *Crinum laurentii* Durand et de Wild., eine aus dem tropischen Afrika stammende Art, enthielt 0.2% Alkaloide, von denen sich 87% als *Lycorin*, 9% als *Ambellin*, 1.5% als *Crinamin*, 1% als *Haemanthamin* und 0.2% als *Galanthin* erwiesen.

ZEPHYRANTHES-ARTEN

Die derzeitigen Kenntnisse über die basischen Inhaltsstoffe der *Amaryllideae*-Gattung *Zephyranthes*, die annähernd 70 im tropischen und subtropischen Amerika heimische Arten umfaßt, beschränken sich auf *Z. candida*⁵⁾, *Z. rosea*⁷⁾ und *Z. texana*¹⁰⁾, von denen die erstere *Lycorin*, *Nerinin*, *Tazettin* und *Haemanthamin* enthielt, während in den beiden anderen Arten lediglich *Lycorin* nachgewiesen wurde. Wir haben nunmehr *Z. rosea* erneut untersucht und darüber hinaus noch *Z. carinata* und *Z. citrina* sowie eine als *Cooperanthes hortensis* bezeichnete bigenerische Hybride aus einer *Zephyranthes*- und einer *Cooperia*-Art auf ihren Alkaloidgehalt geprüft.

Bei *Zephyranthes rosea* Lindl. bildete *Lycorin* 92% der zu 0.05% enthaltenen Gesamtbasen; daneben wurde lediglich *Galanthamin* mit einer Ausbeute von 4% isoliert. *Z. carinata* Herb. (syn. *Z. grandiflora* Lindl.), eine rosablühende, in Guayana heimische Art, die wie *Z. rosea* zur Sect. *Euzephyranthes* gehört, enthielt 0.02% Alkaloide, von denen sich 33% als *Galanthin*, 20% als *Tazettin*, 13% als *Lycorin* und 7% als *Haemanthamin* erwiesen. In der gelbblühenden, aus Mittelamerika stammenden *Z. citrina* Bak., die wie *Z. candida* zur Sect. *Argyropsis* gezählt wird, fanden sich 0.13% Alkaloide, die zu 40% aus *Haemanthamin*, zu 15% aus *Galanthin*, zu 11% aus *Lycorin* und zu 5% aus *Lycorenin* bestanden. Aus der Hybride *Cooperanthes hortensis*, die einen Alkaloidgehalt von 0.07% aufwies, wurden *Lycorin* mit 33%, *Galanthamin* mit 24% und *Lycorenin* mit 10% Ausbeute erhalten.

LEUCOJUM-ARTEN

Als Vertreter der *Amaryllideae*-Gattung *Leucojum*, von der bisher nur *L. vernum* untersucht worden ist, standen *L. aestivum* L. und *L. autumnale* L. zur Verfügung. Während aus der letztgenannten Art lediglich *Lycorin* zu isolieren war, das 40% der zu 0.02% enthaltenen Basen ausmachte, fanden wir in *L. aestivum* 0.08% Alkaloide, von denen sich 24% als *Galanthamin*, 18% als *Lycorin* und 2% als *Lycorenin* erwiesen. Aus *L. vernum* waren früher *Galanthamin*, *Lycorin* und das als Oxydationsprodukt des *Lycorenins* anzusehende *Homolycorin* erhalten worden¹¹⁾.

CLIVIA ELISABETHAE

Als Inhaltsstoffe von *Clivia miniata* Reg., des einzigen chemisch untersuchten Vertreters der nur wenige Arten umfassenden *Amaryllideae*-Gattung *Clivia*, sind

¹⁰⁾ G. A. GREATHOUSE und N. E. RIGLER, Amer. J. Bot. 28, 702 [1941].

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

Lycorin^{12,3)} und Clivonin¹³⁾ angegeben worden. Aus *Clivia elisabethae* Hort., einer Hybride von *C. miniata* und *C. nobilis* Lindl., isolierten wir demgegenüber *Lycorin*, *Ambellin* und *Homolycorin*, die 33, 26 bzw. 20% der zu 0.05% enthaltenen Gesamtbasen bildeten.

IXIOLIRION MONTANUM

Die Gattung *Ixiolirion* Fisch. wird in der einschlägigen Literatur einerseits als selbständige Subtribus (*Ixiolirinae*) an die Tribus *Amaryllideae* angehängt, andererseits zu den *Alstroemerieae* gerechnet und damit außerhalb der Amaryllidoideen (Amaryllidaceen im engeren Sinne) gestellt. Da sich alle von uns bisher geprüften Amaryllidoideen ohne Ausnahme als alkaloidhaltig erwiesen haben, sollte dies auch für *Ixiolirion* zutreffen, sofern es sich um einen Vertreter dieser Unterfamilie handelt. Wir haben daher Zwiebeln von *I. montanum* Herb. (syn. *I. pallasii* F. et M.; *Alstroemeria montana* Ker) untersucht, konnten aber in ihnen keine Alkaloide nachweisen. Ebenso wie *Ixiolirion* waren auch zwei Vertreter der Agavoideen, nämlich *Polyanthes tuberosa* L. und *Agave americana* L., deren Zugehörigkeit zu den Amaryllidaceen umstritten ist, frei von Alkaloiden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁴⁾

Die Aufarbeitung der Pflanzen, die sämtlich in Holland gewachsen waren, und die Isolierung der Alkaloide erfolgte nach der in den früheren Mitteilungen gegebenen Vorschrift. Die gereinigten Alkaloidgemische wurden von der Hauptmenge des Lycorins befreit, danach zur Kristallisation weiterer Basen in Aceton aufgenommen und die nicht krist. Anteile aus Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert; zur Elution dienten Benzol (B), Äthylacetat (E) und Methanol (M) und deren Gemische. Aus den einzelnen Pflanzen wurden folgende Alkaloide erhalten:

Crinum laurentii (2.3 kg Zwiebeln, geerntet im Dezember, aufgearbeitet im Januar): 4.30 g Lycorin (aus CHCl_3), 0.46 g Ambellin (aus Aceton), 0.01 g Galanthin (eluiert mit B:E 9:1), 0.05 g Haemanthamin (B:E 5:5), 0.07 g Crinamin (B:E 3:7).

Crinum yemense (1.7 kg Zwiebeln, geerntet im Dezember, aufgearbeitet im Januar): 2.30 g Lycorin (aus CHCl_3), 0.005 g Galanthamin (eluiert mit B:E 9:1), 0.04 g Undulatin (B:E 7:3), 0.04 g Ambellin (B:E 5:5), 0.08 g Yemensin (B:E 5:5 bis 4:6).

Crinum asiaticum (0.3 kg Zwiebel mit Schaft, geerntet und aufgearbeitet im Mai): 0.13 g Lycorin (aus CHCl_3), 6 mg Haemanthamin (eluiert mit B:E 7:3), 3 mg Crinidin (B:E 7:3 bis 6:4), 3 mg Crinamin (B:E 5:5).

Crinum defixum (0.45 kg Zwiebeln mit Schäften, geerntet und aufgearbeitet im Mai): 0.42 g Lycorin (aus CHCl_3), 8 mg Galanthamin (eluiert mit B), 5 mg Galanthin (B:E 9:1), 16 mg Hippeastrin (B:E 8:2), 10 mg Crinidin (B:E 5:5), 15 mg Haemanthamin und 3 mg Caranin (B:E 2:8), 15 mg Crinamin (E).

Clivia elisabethae (0.15 kg Blätter und Rhizome, geerntet und aufgearbeitet im Mai): 5 mg Lycorin (aus CHCl_3), 4 mg Ambellin (aus Aceton), 3 mg Homolycorin (eluiert mit B:E 9:1).

¹²⁾ K. GORTER, Bull. Jard. Bot. Buitenzorg [3] 2, 331 [1920].

¹³⁾ C. K. BRIGGS, P. F. HIGHET und W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2899 [1956].

¹⁴⁾ Alle Schmpp. sind auf dem Koffer-Block bestimmt.

Zephyranthes citrina (0.5 kg Zwiebeln, geerntet im November, aufgearbeitet im Januar): 0.08 g Lycorin (aus CHCl_3), 0.03 g Lycorenin (eluiert mit B:E 8:2 bis 7:3), 0.10 g Galanthin (B:E 7:3), 0.27 g Haemanthamin (B:E 7:3 bis 6:4).

Zephyranthes carinata (1.0 kg Zwiebeln, geerntet im November, aufgearbeitet im Januar): 0.04 g Lycorin (aus CHCl_3), 0.09 g Galanthin (eluiert mit B:E 8:2), 0.06 g Tazettin und 0.02 g Haemanthamin (B:E 7:3).

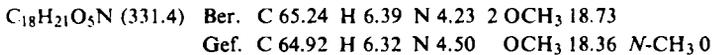
Zephyranthes rosea (0.2 kg Zwiebeln, geerntet im November, aufgearbeitet im Januar): 0.11 g Lycorin (aus CHCl_3), 4 mg Galanthamin (eluiert mit B:E 9:1).

Cooperanthes hortensis (0.3 kg Zwiebeln, geerntet im November, aufgearbeitet im Januar): 0.07 g Lycorin (aus CHCl_3), 0.05 g Galanthamin (eluiert mit B:E 9:1), 0.02 g Lycorenin (B:E 8:2 bis 7:3).

Leucojum aestivum (1.3 kg Zwiebeln, geerntet im Juli, aufgearbeitet im Oktober): 0.19 g Lycorin (aus CHCl_3), 0.26 g Galanthamin (eluiert mit B:E 9:1), 0.02 g Lycorenin (B:E 7:3).

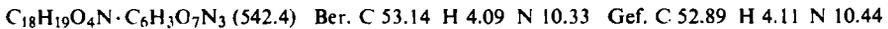
Ambellin, *Caranin*, *Crinamin*, *Crinidin*, *Galanthamin*, *Galanthin*, *Haemanthamin*, *Hippeastrin*, *Homolycorin*, *Lycorenin*, *Lycorin*, *Tazettin* und *Undulatin* wurden in der früher beschriebenen Weise gereinigt und identifiziert.

Yemensin: Die durch erneutes Chromatographieren aus Äthylacetat gereinigte Base kristallisiert aus Aceton in Prismen vom Schmp. 193° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: $+100^\circ$ ($c = 0.2$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



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

Yemensin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Aceton + Methanol (1:1) in Nadeln vom Schmp. $262-263^\circ$ (Zers.). Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.



Yemensin-hydrojodid, analog dem Pikrat dargestellt, bildet nach dem Umlösen aus Wasser ein mikrokrist. Pulver vom Schmp. $205-206^\circ$ (Zers.).

Yemensin-jodmethylat, dargestellt durch 3stdg. Erhitzen der Base mit überschüss. Methyljodid in Methanol, wird nach dem Umlösen aus Wasser als mikrokrist. Pulver vom Schmp. 235° (Zers.) erhalten.