

Reduktive Entmethoxylierung des Parkamins: Man trägt in die unter Stickstoff siedende Lösung von 0.2 g analysenreinem, papierchromatographisch einheitlichem Parkamin in 30 ccm frisch destilliertem n-Amylalkohol bei ständigem Rühren 0.4 g Natrium ein und setzt das Erhitzen nach dem Verbrauch des Natriums $\frac{1}{2}$ Stde. fort. Dem erkalteten Reaktionsgemisch entzieht man die Basen durch Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure, wäscht diese mit Chloroform, macht ammoniakalisch, extrahiert mit Chloroform und chromatographiert den nach dem Verdampfen des Chloroforms verbleibenden Rückstand aus Benzol an Aluminiumoxyd, wobei durch Elution mit Benzol 4 mg Lycoren vom Schmp. und Misch-Schmp. 120°, mit Benzol/Äthylacetat-Gemischen 3:2 19 mg Caranin vom Schmp. und Misch-Schmp. 178°, mit Gemischen 1:1 8 mg α -Dihydrocaranin vom Schmp. und Misch-Schmp. 168° erhalten werden.

Anhydrofalcatinlactam aus Parkamin

a) Man erhitzt 12 mg Parkamin im Sublimationsrohr unter 0.05 Torr auf 310° (Luftbad), löst das Sublimat in Benzol und chromatographiert die fluoreszierende Lösung an Aluminiumoxyd, wobei mit Benzol/Äthylacetat-Gemischen 7:3 2 mg Anhydrofalcatinlactam vom Schmp. und Misch-Schmp. 195–197°, mit Gemischen 2:8 7 mg Parkamin eluiert werden.

b) Man erhitzt 0.1 g Parkamin mit 10 ccm 12-proz. Salzsäure unter Stickstoff 5 Stdn. am Rückflußkühler auf 145° (Badtemp.), macht die erkaltete Lösung ammoniakalisch, schüttelt mit Chloroform aus und chromatographiert den Verdampfungsrückstand aus Benzol an Aluminiumoxyd, wobei durch Elution mit Benzol/Äthylacetat-Gemischen 7:3 4 mg Anhydrofalcatinlactam (Schmp. und Misch-Schmp. 195–197°), mit Gemischen 2:8 65 mg Parkamin erhalten werden.

HANS-G. BOIT und WERNER DÖPKE

Alkaloide aus *Hippeastrum brachyandrum* und *Hippeastrum rutilum*¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Mai 1959)

Aus *Hippeastrum brachyandrum* wurden Lycorin, Urceolin, Ambellin, Undulatin, Narcissidin, Crinamidin, Lycorenin und ein neues, als Hippandrin bezeichnetes Alkaloid $C_{17}H_{19}NO_4$ isoliert. *Hippeastrum rutilum* enthielt Lycorin, Haemanthamin, Hippeastrin, Homolycorin und Galanthamin.

Die derzeitigen Kenntnisse über die in Pflanzen der Amaryllidoideen-Gattung *Hippeastrum* auftretenden Alkaloide gründen sich auf Untersuchungen der beiden Arten *H. vittatum* und *H. bifidum*, von denen die erstgenannte Lycorin, Haemanthamin, Vittatin, Hippeastrin, Tazettin und Homolycorin enthielt²⁾, während aus

¹⁾ XXV. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide; XXIV. Mitteil.: H.-G. BOIT und W. DÖPKE, Chem. Ber. 92, 2578 [1959], voranstehend.

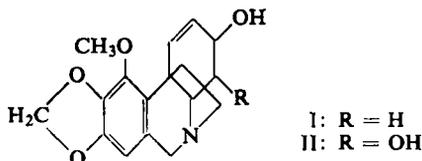
²⁾ H.-G. BOIT, Chem. Ber. 89, 1129 [1956].

H. bifidum lediglich Lycorin zu isolieren war³⁾. Wir haben nunmehr zwei weitere Vertreter untersucht, nämlich das mit *H. vittatum* nahe verwandte, ebenfalls zur Sect. *Lais* gehörende *H. rutilum* Herb. (syn. *Amaryllis rutila* Ker-Gawl.), dessen äußeres Merkmal eine Scheindolde aus 2 bis 4 trichterförmigen Blüten mit grüner zylindrischer Röhre und roten, grün gekielten Segmenten ist, und das wie *H. bifidum* in die Sect. *Habranthus* eingeordnete *H. brachyandrum* Baker (syn. *Habranthus brachyandrus* (Baker) Scaly), welches auf schlankem Schaft eine einzelne, nahezu aufrechte trichterförmige Blüte von hellroter Farbe trägt.

Aus dreijährigen Zwiebeln von *H. rutilum*, die im November in Holland ausgegraben worden waren und 3 Monate gelagert hatten, isolierten wir mit 0.07% Ausbeute ein Basengemisch, das sich in 65% Lycorin, 18% Haemanthamin und je 1% Hippeastrin, Homolycorin und Galanthamin aufteilen ließ. Die Pflanze zeigte demnach hinsichtlich ihres Alkaloidgehaltes eine entfernte Ähnlichkeit mit *H. vittatum*, obwohl Vittatin und Tazettin offensichtlich fehlten. Bei *H. brachyandrum*, von dem ebenfalls dreijährige, im November geerntete und 3 Monate gelagerte Zwiebeln holländischer Herkunft zur Verfügung standen, ergab sich demgegenüber ein völlig abweichendes Bild. Das mit 0.14% Ausbeute erhaltene Basengemisch bestand zu 23% aus Lycorin, zu 15% aus einem mit keiner beschriebenen Verbindung zu identifizierenden Alkaloid vom Schmp. 194° und zu 11% aus dem bisher nur als Inhaltsstoff von *Urceolina miniata* bekannten Urceolin³⁾, während sich 9% als Ambellin, 7% als Undulatin, 4% als Narcissidin und je 2% als Lycorenin und Crinamidin erwiesen.

Das neue Alkaloid, dem wir den Namen Hippandrin geben, ist eine linksdrehende nichtphenolische Base der Bruttoformel $C_{17}H_{19}NO_4$. Es enthält eine Methoxy-, eine Methylendioxy- und eine durch das IR-Spektrum angezeigte Hydroxy-Gruppe und könnte danach die Konstitution eines Hydroxy-methoxy-lycorens oder eines Hydroxy-methoxy-crinens besitzen. Die Struktur der für den aromatischen Ring charakteristischen IR-Banden und das Ausbleiben einer Farbreaktion mit Schwefelsäure deuten darauf hin, daß sich die Methoxy-Gruppe nicht am Benzolkern befindet.

Für das zuerst in *Crinum moorei* aufgefundene Crinamidin⁴⁾, dessen Bruttoformel nach $C_{15}H_{12}(OH)_2(O_2CH_2)(OCH_3)(:N)$ aufgelöst werden kann, ist früher auf Grund der Übereinstimmung seines IR-Spektrums mit dem des Powellins die Struktur eines



Hydroxypowellins vorgeschlagen worden⁵⁾. Da sich in dem Alkaloid mit Perjodsäure eine α -Glykol-Gruppierung nachweisen läßt, schreiben wir ihm unter Zugrundelegung der inzwischen berichtigten Powellin-Formel (I)⁶⁾, in der lediglich die

3) H.-G. BOIT und W. DÖPKE, Chem. Ber. 90, 1827 [1957].

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

5) H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. 90, 369 [1957].

6) W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 2567 [1958].

Position der am aromatischen Ring haftenden Methoxy-Gruppe noch nicht bewiesen ist, die Konstitution II zu.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Isolierung der Alkaloide

a) *Hippeastrum brachyandrum*: Das aus 0.2 kg frischen Zwiebeln isolierte Alkaloidgemisch wurde in Chloroform aufgenommen, aus dem beim Einengen 55 mg Lycorin kristallisierten. Die in der Mutterlauge verbliebenen Basen, die sich durchweg als nichtphenolisch erwiesen, chromatographierte man zweimal aus Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd, wobei durch Elution mit Benzol 5 mg Lycorenin, mit Benzol/Äthylacetat-Gemischen 7:3 25 mg Ambellin, mit Gemischen 6:4 6 mg Crinamidin, mit Gemischen 5:5 nacheinander 30 mg Urceolin und 43 mg Hippandrin, mit Gemischen 4:6 19 mg Undulatin, mit Äthylacetat/Methanol-Gemischen 9:1 und 8:2 10 mg Lycorin und 12 mg Narcissidin erhalten wurden.

b) *Hippeastrum rutilum*: Das aus 0.4 kg frischen Zwiebeln erhaltene Basengemisch wurde in analoger Weise aufgeteilt. Nach der Abscheidung von 175 mg Lycorin chromatographierte man die durchweg nichtphenolischen Restbasen an Aluminiumoxyd und eluierte mit Benzol/Äthylacetat-Gemischen 9:1 4 mg Homolycorin und 3 mg Galanthamin, mit Gemischen 6:4 3 mg Hippeastrin, mit Gemischen 5:5 52 mg Haemanthamin und mit Äthylacetat/Methanol-Gemischen 9:1 10 mg Lycorin.

Ambellin, Crinamidin, Galanthamin, Haemanthamin, Hippeastrin, Homolycorin, Lycorenin, Lycorin, Narcissidin, Undulatin und Urceolin wurden durch Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischen Präparaten identifiziert.

Hippandrin kristallisiert aus Aceton in Prismen vom Schmp. 194° (Kofler-Block); $[\alpha]_D^{23}$: -110° ($c = 0.2$, in CHCl_3). Im Gemisch mit Crinamin tritt starke Schmp.-Erniedrigung ein. Kaum Verlust bei 100° i. Hochvak.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (301.3) Ber. C 67.75 H 6.35 N 4.65 1 OCH₃ 10.30
Gef. C 67.87 H 6.50 N 4.67 OCH₃ 9.88 N-CH₃ 0

Das IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande bei 2.80 μ . Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist positiv. Die Base gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Sie ist in Aceton mäßig, in Methanol und in Chloroform leicht löslich.

Hippandrin-pikrat fällt aus der Lösung der Base in verd. Essigsäure auf Zusatz von Pikrinsäure in verfilzten Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 179° (Zers.; Kofler-Block) schmelzen.

Berichtigung zur XIX. Mitteil., Chem. Ber. 90, 2198 [1957]:

Die in der Tab. I unter „Rockery Beauty“ aufgeführte Zahl 51 ist aus der Spalte „Galanthin“ zu streichen und in die Spalte „Galanthamin“ zu setzen.