

dann blau-grünen Niederschlag um, der zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff, dann mit Äther gewaschen wird, bis das Filtrat farblos ist. Das Produkt löst sich in Wasser mit roter Farbe und blauer Fluoreszenz.

Ferrocen aus Ferricinumbromoferrat (III): 2 g Substanz, gelöst in 30 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure, werden bei 50° unter Rühren tropfenweise mit einer salzsauren, 10-proz. Zinn(II)-chlorid-Lösung versetzt. Das ausgefallene Ferrocen wird nach Waschen mit 20-proz. Salzsäure und Wasser aus 10 ccm Ligroin umkristallisiert: Schmp. 172°, Misch-Schmp. mit einem Ferrocenpräparat: 172°.

In entsprechender Weise läßt sich auch das grüne Reaktionsprodukt zu Ferrocen reduzieren.

## 26. Hans-G. Boit und Wolfgang Stender: Über die Konstitution des Haemanthidins (IX. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide<sup>1)</sup>)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 29. Oktober 1955)

Auf Grund seiner Methylierbarkeit zu Tazettin ist dem Haemanthidin die Struktur des *N*-Desmethyl-tazettins zuzuschreiben; die beiden Alkaloide unterscheiden sich aber möglicherweise konfiguratativ voneinander.

Das Alkaloid Haemanthidin wurde zuerst in der *Haemanthus*-Hybride „König Albert“<sup>2)</sup>, später auch in *Haemanthus puniceus*<sup>3)</sup>, *Sprekelia formosissima* und *Vallota purpurea*<sup>1)</sup> aufgefunden und als einfach-ungesättigte sekundäre Base der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N mit einer Methylendioxy-, einer Methoxy- und einer alkoholischen Hydroxy-Gruppe charakterisiert<sup>2)</sup>. Das restliche Sauerstoffatom liegt zweifellos in einer Ätherbrücke vor, da im IR-Spektrum keine Carbonyl-Bande auftritt und die Anwesenheit einer zweiten, nicht acylierbaren Hydroxy-Gruppe ausgeschlossen werden kann.

Wir haben das Alkaloid zunächst mit Kaliumpermanganat abgebaut, um die Substitution am aromatischen Kern zu ermitteln. Dabei erhielten wir Hydrastsäure (4,5-Methylendioxy-phthalsäure), die als solche wie auch in Form ihres Methylimids mit einem auf dem gleichen Wege aus Lycorin und Tazettin dargestellten Präparat identifiziert wurde<sup>4)</sup>. Einen weitergehenden Einblick in die Konstitution vermittelte der Hofmannsche Abbau. Das aus *N*-Methyl-haemanthidin-jodmethylat mit Silberoxyd gewonnene Methohydroxyd lieferte bei der thermischen Zersetzung eine Methinbase, deren kristallisiertes Pikrat im Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Pikrat des Tazettinmethins (*N,N*-Dimethylglycin-6-phenyl-piperonyl-esters)<sup>5, 6)</sup> übereinstimmte. Dieses überraschende Ergebnis veranlaßte uns, das *N*-Methyl-haemanthidin-jodmethylat, -methoperchlorat und -methopikrat mit den entsprechenden Ta-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. 88, 1590 [1955].

<sup>2)</sup> H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 1339 [1954].

<sup>3)</sup> W. C. Wildman u. C. J. Kaufman, J. Amer. chem. Soc. 77, 1248 [1955].

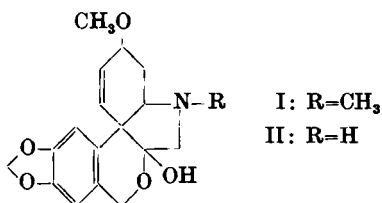
<sup>4)</sup> Aus Haemanthamin, dem Begleitalkaloid des Haemanthidins<sup>2)</sup>, haben wir durch analogen Abbau Cotarnsäure (3-Methoxy-4,5-methylendioxy-phthalsäure) erhalten.

<sup>5)</sup> E. Späth u. L. Kahovec, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1501 [1934].

<sup>6)</sup> W. I. Taylor, S. Uyeo u. H. Yajima, J. chem. Soc. [London] 1955, 1962.

zettin-methosalzen zu vergleichen, wobei sich auch hier Identität ergab. Wir stellten daraufhin erneut aus Haemanthidin und Methyljodid das nicht kristallisierte *N*-Methyl-haemanthidin-hydrojodid her und verwandelten es in die freie Base. Als diese aus Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde, kristallisierte sie zu 80 % in Prismen vom Schmp. 207–208° und der spezif. Drehung +154°, die in allen Eigenschaften mit Tazettin übereinstimmten.

Haemanthidin besitzt demnach die Konstitution des *N*-Desmethyl-tazettins und kann, nachdem kürzlich für Tazettin die Struktur I sehr wahrscheinlich gemacht worden ist<sup>7)</sup>, durch die Formel II wiedergegeben werden. Der beträchtliche Unterschied in der spezif. Drehung der beiden Alkaloide (–41°



gegenüber +154°) deutet allerdings darauf hin, daß beim Übergang des Haemanthidins in Tazettin eine Epimerisierung, vermutlich am ketalischen Kohlenstoffatom, erfolgt.

### Beschreibung der Versuche

**Abbau des Haemanthidins zu Hydrastsäure:** Man tropft zu der mit Kalilauge schwach alkal. gemachten, noch klaren Lösung von 0.3 g Haemanthidin in 20 ccm verd. Schwefelsäure unter Rühren etwa 150 ccm 1-proz. wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung, bis deren Farbe bestehen bleibt, bringt den Manganschlamm durch Einleiten von Schwefeldioxyd zur Lösung, macht schwefelsauer und extrahiert mit Äther. Der Ätherrückstand wird mit ammoniakal. Calciumchlorid-Lösung versetzt, nach dem Filtrieren mit Salzsäure angesäuert und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die von diesem aufgenommenen Säuren sublimiert man i. Hochvak. und löst das Sublimat aus Aceton zu Prismen um, die für sich und im Gemisch mit Hydrastsäure (aus Lycorin oder Tazettin auf demselben Wege dargestellt) bei 173–175° schmelzen. Zur Überführung in das Methylimid wird die Säure mit äthanol. Methylamin-Lösung eingedampft, der Rückstand 15 Min. auf 200° erhitzt und i. Hochvak. sublimiert. Das Produkt schmilzt für sich und im Gemisch mit Hydrastsäure-methylimid bei 228–229°.

**Hofmannscher Abbau des Haemanthidins:** Man löst 0.6 g *N*-Methyl-haemanthidin-jodmethylat<sup>3)</sup> in heißem Wasser, wandelt es durch Zusatz von Silberoxyd in die quartäre Base um, dampft die Lösung i. Vak. ein, erhitzt den Rückstand 30 Min. unter 2 Torr auf 80–90° und extrahiert mit Äther. Die nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende harzige Base wird nach der Destillation i. Hochvak. mit alkohol. Pikrinsäure in das krist. Pikrat (0.25 g) verwandelt, welches nach dem Umlösen aus Methanol und aus Aceton für sich und im Gemisch mit Tazettin-methin-pikrat<sup>5)</sup> bei 178° schmilzt. Die aus dem Pikrat regenerierte Base zeigt in Chloroform-Lösung ( $c = 0.5$ ) keine optische Drehung.

<sup>7)</sup> T. Ikeda, W. I. Taylor u. S. Uyeyo, Chem. and Ind. 1955, 1088, und Privatmitteil. von Prof. Uyeyo.

Überführung von Haemanthidin in Tazettin: Man erhitzt 0.5 g Haemanthidin in wenig Methanol mit Methyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß, löst das nach dem Abdestillieren verbleibende Harz in Wasser, schüttelt mit Äther aus, macht die wäßr. Schicht ammoniakalisch und extrahiert mit Chloroform. Der Chloroform-Rückstand, der eine spezif. Drehung von etwa  $+200^\circ$  (in Chloroform) zeigt, wird in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Durch Eluieren mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 9:1 bis 1:9 erhält man insges. 0.4 g Prismen, die für sich und im Gemisch mit Tazettin bei  $207-208^\circ$  schmelzen;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+154^\circ$  ( $c = 0.5$ , in Chloroform).

## 27. Hans-G. Boit und Horst Ehmke: Die Alkaloide einiger Gartensorten von *Narcissus pseudonarcissus* und *N. incomparabilis* (X. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide<sup>1)</sup>)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 29. Oktober 1955)

Aus verschiedenen Gartensorten von *Narcissus pseudonarcissus* werden Haemanthamin, Galanthamin, Galanthin, Lycorin, Lycorenin und zwei neue, als Pluviin und Narcissamin bezeichnete Alkaloide isoliert. Gartensorten von *N. incomparabilis* enthalten im wesentlichen dieselben Alkaloide, nur daß Narcissidin an Stelle von Narcissamin auftritt.

*Narcissus pseudonarcissus* L., die Gelbe Narzisse, stellt eine formenreiche Art dar, von der viele Gartensorten unter dem Sammelbegriff „Trompeten-Narzissen“ gezüchtet werden. Als charakteristisches Merkmal weisen sie eine große, glockenförmige Nebenkrone (Trompete) auf, die mindestens ebenso lang ist wie die Perigon-Abschnitte. *Narcissus incomparabilis* Mill., die Unvergleichliche Narzisse, unterscheidet sich von *N. pseudonarcissus* hauptsächlich durch die kürzere Nebenkrone, die hier nur etwa halb so lang ist wie die Perigon-Abschnitte. Auch von dieser Art, die früher als Bastard von *N. pseudonarcissus* und *N. poeticus* angesehen wurde, sind zahlreiche Gartensorten als sogen. „Schalen-Narzissen“ bekannt, deren Blütenfarbe ebenso wie die der Trompeten-Narzissen von Orange gelb bis Weiß variiert, wobei Nebenkrone und Perianth verschieden gefärbt sein können.

Die Anwesenheit von Alkaloiden in wild wachsendem *N. pseudonarcissus* ist zuerst von A. W. Gerrard<sup>2)</sup> festgestellt worden, der in den Zwiebeln eine amorphe Base („Pseudonarcissin“) zweifelhafter Einheitlichkeit auffand. A. J. Ewins<sup>3)</sup> isolierte aus Zwiebeln der gleichen Art ein kristallisiertes Alkaloid „Narcissin“, das sich später als identisch mit dem von K. Morishima in *Lycoris radiata* entdeckten Lycorin erwies<sup>4)</sup>; in einer kultivierten Varietät (*N. princeps*) konnten indes nur Spuren von Alkaloiden nachgewiesen werden. In jüngster Zeit berichteten schließlich J. W. Cook, J. D. Loudon und P.

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: H.-G. Boit u. W. Stender, Chem. Ber. 89, 161 [1956]; vorstehend.

<sup>2)</sup> Pharmac. J. [3] 8, 214 [1877].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 97, 2406 [1910].

<sup>4)</sup> Y. Asahina u. Y. Sugii, Arch. Pharmac. 251, 357 [1913].