

druck abdestilliert. Die abgeschiedenen festen Produkte wurden abgesaugt und mit verd. Salzsäure nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit überschüss. 30-proz. Natronlauge versetzt und das dabei ausgefallene harzig-ölige Produkt in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde 5 mal mit je 50ccm 2n HCl durchgeschüttelt und die salzaure Lösung wieder mit überschüss. konz. Natronlauge versetzt. Das ausgefallene IV wurde abgetrennt, getrocknet, in Benzol gelöst und durch Anspritzen mit Petroläther wieder ausgefällt. Dabei fiel zuerst ein zähes Öl, mit dem diese Behandlung wiederholt wurde, wobei das reine IV nach eintägigem Stehenlassen aus der Mutterlauge kristallisierte. Es wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.9 g (63 % d. Th.); Schmp. 107°.

$C_{19}H_{21}ON_3$ (307.4) Ber. C 74.24 H 6.89 N 13.67 Gef. C 74.28 H 7.05 N 13.46

Jodmethylat: 3.1 g (0.01 Mol) IV wurden in 50ccm absol. Äthanol gelöst, mit 1.45 g (0.01 Mol) *Methyljodid* versetzt, über Nacht stehengelassen und danach das ausgefallene *Jodmethylat* abfiltriert. Ausb. 4.3 g (96 % d. Th.); Schmp. 190–192° (Zers.).

$C_{20}H_{24}ON_3J$ (449.3) Ber. C 53.46 H 5.38 N 9.35 J 28.25

Gef. C 53.44 H 5.50 N 9.26 J 27.97

HANS-G. BOIT und HORST EHMKE

XIV. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide¹⁾

ÜBER CHLIDANTHIN, NARCISSAMIN UND NERININ

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 8. Oktober 1956)

Für Chlidanthin, Narcissamin und Nerinin werden die Strukturformeln III, IV und VI abgeleitet.

Chlidanthin ist kürzlich aus Zwiebeln von *Chlidanthus fragrans* isoliert und als tertiäre Phenolbase der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}O_3N$ mit einer Methoxy- und einer N-Methyl-Gruppe beschrieben worden²⁾. Orientierende Versuche haben darüber hinaus die Anwesenheit einer C,C-Doppelbindung und einer Ätherbrücke wahrscheinlich gemacht, so daß in dem Alkaloid das gleiche Grundgerüst wie in dem isomeren Galanthamin (II)³⁾ vermutet werden konnte. Die Hydrolyse von Chlidanthin mit Bromwasserstoffsäure führte in der Tat zum Hydrobromid einer bei 203° schmelzenden Base, die sich als identisch mit dem auf dem gleichen Wege aus Galanthamin gewonnenen Apogalanthamin⁴⁾ erwies. Da für Apogalanthamin die Konstitution I durch Abbau sichergestellt ist³⁾, kann dem Chlidanthin die vorläufige Strukturformel III zugeschrieben werden.

Als weiteres Alkaloid, das mit dem Galanthamin in naher struktureller Beziehung steht, haben wir das in Gartensorten von *Narcissus pseudonarcissus* entdeckte Narcissamin⁵⁾ erkannt. Die bereits beschriebenen N-Methyl-methosalze (Jodid und Per-

1) XIII. Mitteil.: H.-G. BOIT und W. DÖPKE, Chem. Ber. **89**, 2462 [1956].

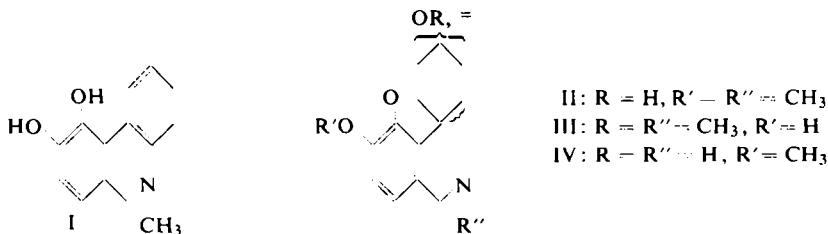
2) H.-G. BOIT, Chem. Ber. **89**, 1129 [1956].

3) S. KOBAYASHI, T. SHINGU und S. UYEZO, Chem. and Ind. **1956**, 177.

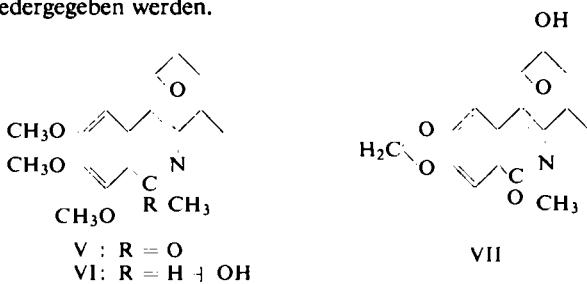
4) N. F. PROSKURNINA und A. P. JAKOWLEWA, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1035 [1955] (C. **1956**, 1025).

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

chlorat) dieser Base erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden Galanthamin-methosalzen^{5a)}, wodurch für Narcissamin die Bruttformel C₁₆H₁₉O₃N und die Konstitution des N-Desmethyl-galanthamins (IV) festgelegt sind.



Für das in *Nerine sarniensis*⁶⁾ und in *Zephyranthes candida*⁷⁾ aufgefundenen Nerinin, C₁₅H₁₂O(OH)(OCH₃)₃(NCH₃), haben wir als mögliche Strukturformel die eines Methoxy-lycorenins vorgeschlagen⁷⁾, da das Alkaloid wie Lycorenin mit starker Mineralsäure intensiv gelbe Farbreaktion zeigte und bei der Oxydation mit Chromsäure eine wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht näher untersuchte Base lieferte, die eine Lacton-Funktion zu enthalten schien. Inzwischen ist von WILDMAN und Mitarbeitern⁸⁾ aus *Haemanthus albomaculatus* ein Alkaloid Albomaculin der wahrscheinlichen Struktur V eines Methoxy-homolycorins isoliert worden, welches diese Autoren für das dem Lactol Nerinin entsprechende Lacton hielten. Ein direkter Vergleich von Albomaculin mit dem Oxydationsprodukt des Nerinins hat nunmehr die Identität der beiden Stoffe ergeben⁹⁾ und damit die vermutete Beziehung des Nerinins zum Albomaculin bestätigt. Nerinin kann demnach durch die Strukturformel VI wiedergegeben werden.



Dem Alkaloid Clivonin aus *Clivia miniata* schreiben WILDMAN und Mitarbeiter⁸⁾ die Konstitution VII zu, die sich von der für Hippeastrin vorgeschlagenen¹⁰⁾ nur durch das Fehlen der Doppelbindung im hydroaromatischen Ring unterscheidet. Ein Vergleich des aus Hippeastrin durch Hydrierung dargestellten Dihydrohippeastrins

^{5a)} *Anm. b. d. Korr.:* Die Identität von N-Methyl-narcissamin-jodmethyleat und Galanthamin-jodmethyleat ist inzwischen auch von H. M. FALES, L. D. GIUFFRIDA und W. C. WILDMAN (J. Amer. chem. Soc. **78**, 4145 [1956]) festgestellt worden.

⁶⁾ H.-G. BOIT, Chem. Ber. **87**, 1704 [1954].

⁷⁾ H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. **88**, 1590 [1955].

⁸⁾ C. K. BRIGGS, P. F. HIGHET, R. J. HIGHET und W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2899 [1956].

⁹⁾ Herr Dr. WILDMAN hat freundlicherweise diesen Vergleich vorgenommen, wofür wir ihm zu Dank verpflichtet sind.

¹⁰⁾ H.-G. BOIT und H. EHMKE, Chem. Ber. **89**, 2093 [1956].

mit Clivonin hat gezeigt, daß die beiden Basen nach Schmp., optischer Drehung und IR-Spektrum sehr ähnlich, aber nicht identisch sind⁹⁾, so daß es sich um Diastereomere handeln dürfte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chlidanthin-hydrobromid kristallisiert aus Wasser in derben Prismen vom Schmp. 213° (Zers.).

Hydrierung von Chlidanthin: 29 mg (0.1 mMol) Chlidanthin in 10 ccm *n*/10 HCl verbrauchen in Gegenwart von 20 mg Platinoxyd bei Raumtemp. rasch 2.5 ccm Wasserstoff. Das aus der Lösung mit Natriumhydrogencarbonat und Chloroform isolierte Dihydrochlidanthin kristallisiert aus Aceton in kurzen Prismen vom Schmp. 215–216°.

Apogalanthamin aus Chlidanthin: Man erhitzt 50 mg Chlidanthin mit 1.5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Durchleiten von Kohlendioxyd 4 Stdn. zum Sieden. Aus der i. Vak. eingeengten Lösung kristallisieren 45 mg Apogalanthamin-hydrobromid, die nach dem Umlösen aus Alkohol für sich und im Gemisch mit einem auf dem gleichen Wege aus Galanthamin dargestellten Präparat bei 232–233° schmelzen. Die aus dem Hydrobromid freigesetzte Base zeigt den Schmp. und Misch-Schmp. 202–203° (Zers.).

N-Methyl-narcissamin-jodmethylat: Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Wasser 281 bis 282° (Zers.) (Lit.⁵⁾: 278–279°); Mischprobe mit Galanthamin-jodmethylat (Schmp. 283 bis 284°) ebenso.

Galanthamin-methoperchlorat: Aus Wasser lange Prismen vom Schmp. 277–278° (Zers.); Mischprobe mit *N*-Methyl-narcissamin-methoperchlorat (Schmp. 276–277°) ebenso.

Oxydation von Nerinin: Man trägt in die Lösung von 15 mg Nerinin in 1 ccm 18-proz. Schwefelsäure portionsweise 12 mg Kaliumdichromat unter gelindem Erwärmen ein und beläßt das Reaktionsgemisch 15 Min. auf dem Dampfbad. Der mit Wasser verdünnten Lösung werden die Basen mit Ammoniak-Chloroform entzogen und in verd. Salzsäure aufgenommen, aus der sich mit Chloroform ein Hydrochlorid ausschütteln läßt. Die aus diesem freigesetzte harzige Base liefert nach dem Lösen in verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumperchlorat 5 mg Prismen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 269–270° (Zers.) schmelzen. Das Salz ist nach dem IR-Spektrum mit Albomaculin-perchlorat identisch⁹⁾.

Dihydrohippeastrin: 63 mg (0.2 mMol) Hippeastrin in 15 ccm *n*/10 HCl nehmen in Gegenwart von 40 mg Platinoxyd bei Raumtemp. innerhalb von 10 Min. etwa 5 ccm Wasserstoff auf. Das aus der Lösung mit Ammoniak-Chloroform isolierte Basengemisch liefert beim Verreiben mit Aceton 25 mg rautenförmige Kristalle, die nach dem Umlösen aus Aceton bei 187–188° schmelzen; $[\alpha]_D^{25}$: +50° (*c* = 0.25, in Chloroform). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$C_{17}H_{19}O_5N$ (317.3) Ber. C 64.34 H 6.04 Gef. C 64.01 H 6.12

Dihydrohippeastrin-perchlorat kristallisiert aus Wasser in derben Prismen vom Schmp. 269° (Zers.).

Die als Anmerkung in einer früheren Mitteilung¹¹⁾ gemachte Angabe, daß Haemanthamin beim Abbau mit Permanganat Cotarnsäure liefert, beruhte auf einem Irrtum, indem bei dem betreffenden Versuch an Stelle vom Haemanthamin versehentlich Ambellin eingesetzt worden war. Der Abbau von Haemanthamin, ebenso auch der von Crinidin und von Crinamin, führt vielmehr zu Hydrastsäure.

¹¹⁾ H.-G. BOIT und W. STENDER, Chem. Ber. **89**, 161 [1956].