

wesentlicher Einfluß der Substituenten auf das Spektrum des Grundgerüstes zu erkennen war, haben bereits L. HORNER und K. STURM¹⁰⁾ gemessen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Versuche und Fräulein SIGRID SCHEIBE für die sorgfältige Aufnahme der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Modell-Verbindungen sind bereits beschrieben und wurden, soweit möglich, chromatographisch gereinigt; die 3-substituierten Phenoaxazone an Kieselgel in Chloroform, die 7-substituierten an Cellulosepulver im System Butanol/0.2 m Phosphatpuffer p_{H} 12.0. Die Hydroxyverbindungen wurden mit Pyridin-Acetanhydrid in der Kälte, die Aminoverbindungen bei 50° oder in siedendem Acetanhydrid-Natriumacetat acetyliert, an saurem Kieselgel oder Gips aus Benzol/Chloroform/Essigester chromatographiert und aus Benzol oder Benzol/Cyclohexan kristallisiert. Nur das 7-Acetamino-4-methyl-phenoaxazon mußte wegen der geringen Löslichkeit direkt aus siedendem Dimethylformamid umkristallisiert werden.

Die IR-Spektren wurden im Perkin-Elmer Modell 21, die sichtbaren und UV-Spektren im Beckman DU gemessen.

HANS-G. BOIT und WERNER DÖPKE

ALKALOIDE AUS URCEOLINA-, HYMENOCALLIS-, ELISENA-, CALOSTEMMA-, EUSTEPHIA- UND HIPPEASTRUM-ARTEN¹¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Mai 1957)

Aus *Hymenocallis speciosa*, *Elisena longipetala*, *Calostemma purpureum*, *Eustephia yuyuensis* und *Hippeastrum bifidum* werden mehrere bereits in anderen Amaryllidaceen aufgefundene Alkaloide isoliert, aus *Urceolina miniata* darüber hinaus zwei bisher nicht beschriebene Basen Urceolin und Urminin.

A. *Urceolina miniata*

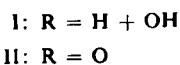
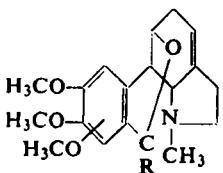
Urceolina miniata Benth. (syn. *Pentlandia miniata* Herb.; *Sphaerotele coccinea* Link, Otto et Klotzsch), eine der 4 bekannten Arten der zur *Narcisseae*-Subtribus *Phaedranassinae* gehörenden Amaryllidoideen-Gattung *Urceolina*, ist eine in den peruanischen Anden heimische Zwiebelpflanze mit kurzgestielten, in der Mitte verbreiterten Blättern, die auf schlankem Schaft eine Dolde aus hängenden scharlachroten Blüten mit in der unteren Hälfte zylindrischer, in der oberen Hälfte krugförmiger Perianthröhre und länglichen, an den Enden gespreizten Segmenten trägt. Dreijährige Zwiebeln dieser chemisch noch nicht untersuchten Amaryllidacee, die Ende November in Holland ausgegraben worden waren und 2 Monate gelagert hatten, enthielten 0.13% Alkaloide²⁾, von denen sich 52% als *Tazettin*, 31% als *Haemanthamin* und 4% als *Lycorin* erwiesen. Darüber hinaus wurden mit je 4% Ausbeute zwei bisher nicht

¹⁰⁾ Chem. Ber. 88, 329 [1955].

¹¹⁾ XVIII. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide; XVII. Mitteil.: H.-G. BOIT, W. STENDER und A. BEITNER, Chem. Ber. 90, 725 [1957].

²⁾ Die Ausbeute-Angaben beziehen sich auf frisches Pflanzenmaterial.

bekannte Alkaloide isoliert: eine stark rechtsdrehende, bei 189–190° schmelzende Base $C_{19}H_{25}O_5N$ mit einer lactolischen Hydroxy-, einer *N*-Methyl- und 3 Methoxy-Gruppen, die vermutlich mit Nerinin (I) stereoisomer ist und *Urceolin* genannt werden



soll, und eine als *Urminin* bezeichnete linksdrehende Base $C_{19}H_{23}O_5N$, Schmp. 177–179°, mit einer durch das IR-Spektrum angezeigten α,β -ungesättigten δ -Lacton-Funktion, einer *N*-Methyl- und 3 Methoxy-Gruppen, in der ein Stereoisomeres des Albomaculins (II) vorliegen könnte.

B. *Hymenocallis speciosa*

Von den annähernd 50 beschriebenen Arten der zur *Narcisseae*-Subtribus *Eucharidinae* gehörenden Gattung *Hymenocallis* sind bisher *H. littoralis*^{3,4)}, *H. occidentalis* (*H. crassifolia*)^{4,5)} und *H. caymanensis*⁴⁾ auf ihren Alkaloidgehalt geprüft worden, deren Zwiebeln sämtlich Lycorin und Tazettin, im Falle der *H. occidentalis* außerdem Nivalin enthielten. Wir haben nunmehr die aus Westindien stammende *H. speciosa* Salisb. (syn. *Pancratium speciosum* Salisb.) untersucht, die mit *H. littoralis* und *H. caymanensis* verwandt ist, aber eine blütenreichere Dolde, längergestielte Blüten mit kürzeren Perianthröhren und gestielte Blätter aufweist. In vierjährigen Zwiebeln, die im Dezember in Holland geerntet und einen Monat gelagert worden waren, fanden wir 0.03% Alkaloide²⁾, die zu 66% aus Lycorin und zu 1% aus Tazettin bestanden; weitere 16% wurden als Nerinin, 10% als Hippeastrin und 2% als Haemanthamin identifiziert.

C. *Elisena longipetala*

Die Gattung *Elisena*, die mit *Hymenocallis* nahe verwandt ist und wie diese der Subtribus *Eucharidinae* angehört, wird durch 3 in den Anden Perus heimische Arten vertreten, von denen sich *E. longipetala* Herb., die auf langem, zweischneidigem Schaft eine nahezu stiellose Dolde aus weißen Blüten mit langen, schmalen Segmenten trägt, vereinzelt in Kultur befindet. Zweijährige Zwiebeln dieser Pflanze, die in Holland gewachsen waren und im November ausgegraben wurden, enthielten bei der Aufarbeitung im Januar 0.03% Alkaloide²⁾, von denen sich 38% als Lycorin, 33% als Haemanthamin und 17% als Tazettin erwiesen.

D. *Calostemma purpureum*

Als Vertreter der ebenfalls in die Subtribus *Eucharidinae* eingeordneten Gattung *Calostema*, die 4 in Australien vorkommende Arten umfaßt, haben wir *C. purpureum* R. Br. untersucht, deren äußere Kennzeichen linealische, stiellose Blätter und eine Dolde aus zahlreichen dunkelroten Blüten mit eng-zylindrischer Perianthröhre und aufwärts gerichteten, lanzettförmigen Segmenten sind. Aus zweijährigen, im November in Holland geernteten und 2 Monate später aufgearbeiteten Zwiebeln wurden

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

⁴⁾ W. C. WILDMAN und C. J. KAUFMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 5815 [1954].

⁵⁾ C. K. BRIGGS, P. F. HIGHET, R. J. HIGHET und W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2899 [1956].

0.05 % Alkaloide²⁾ erhalten, die zu 86 % aus *Lycorin*, zu 5 % aus *Haemanthamin*, zu 3 % aus *Crinidin* und zu 1.5 % aus *Powellin* bestanden.

E. *Eustephia yuyuensis*

Von der zur *Narcisseae*-Subtribus *Dentiferae* gehörenden Gattung *Eustephia*, die nur wenige in Südamerika heimische Arten umfaßt, stand die durch linealische, stiellose Blätter und eine Dolde aus hängenden, röhrenförmigen Blüten von orangeroter Farbe gekennzeichnete *E. yuyuensis* zur Verfügung. Aus dreijährigen, in Holland gezogenen Zwiebeln, die im Januar nach zweimonatiger Lagerung untersucht wurden, isolierten wir hauptsächlich *Lycorin*, welches 98 % der zu 0.25 % enthaltenen Alkaloide²⁾ ausmachte, sowie geringe Mengen *Galanthamin* (0.3 %) und *Galanthin* (0.2 %).

F. *Hippeastrum bifidum*

Als einziger Vertreter der artenreichen *Narcisseae-Hippeastrinae*-Gattung *Hippeastrum* ist bisher *H. vittatum* chemisch untersucht worden, dessen Zwiebeln *Lycorin*, *Haemanthamin*, *Tazettin*, *Vittatin*, *Hippeastrin* und *Homolycorin* enthielten⁶⁾. In Zwiebeln der nunmehr zum Vergleich analysierten rotblühenden Art *H. bifidum* Bak. (syn. *Habranthus bifidus* Herb.), die Ende Juli in Holland geerntet worden waren und 3 Monate gelagert hatten, konnten bei einem Alkaloidgehalt von 0.02 %²⁾ außer *Lycorin*, welches rd. 50 % der Gesamtalkaloide bildete, keine anderen Basen identifiziert werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Aufarbeitung der Zwiebeln und die Isolierung der Alkaloide erfolgt nach der in den früheren Mitteilungen gegebenen Vorschrift. Die gereinigten Gesamtbasen werden von der Hauptmenge des in Chloroform schwerlösli. *Lycorins* befreit und danach 2mal aus Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert; die Elution erfolgt nacheinander mit Benzol (B), Äthylacetat (E), Chloroform (C) und Methanol (M) und deren Gemischen. Man erhält aus:

Urceolina miniata (0.9 kg): 0.05 g *Urminin* (durch Elution mit B:E 6:4), 0.05 g *Urceolin* (B:E 5:5), 0.65 g *Tazettin* und 0.39 g *Haemanthamin* (B:E 4:6), 0.05 g *Lycorin* (C:M 9:1).

Hymenocallis speciosa (2.7 kg): 0.60 g *Lycorin* (aus der CHCl_3 -Lösung der Gesamtbasen), 0.15 g *Nerinin* (durch Elution mit B:E 7:3 bis 5:5), 0.02 g *Haemanthamin* und 0.01 g *Tazettin* (B:E 5:5 bis 4:6), 0.09 g *Hippeastrin* (B:E 2:8 bis 1:9).

Elisena longipetala (0.8 kg): 0.085 g *Lycorin* (aus der CHCl_3 -Lösung der Gesamtbasen), 0.08 g *Haemanthamin* und 0.04 g *Tazettin* (durch Elution mit B:E 5:5), 0.005 g *Lycorin* (C:M 9:1).

Calostemma purpureum (1.3 kg): 0.54 g *Lycorin* (aus der CHCl_3 -Lösung der Gesamtbasen), 0.02 g *Crinidin* (durch Elution mit B:E 8:2), 0.03 g *Haemanthamin* (B:E 6:4), 0.01 g *Powellin* (E:C 9:1).

Eustephia yuyuensis (2.0 kg): 4.85 g *Lycorin* (aus der CHCl_3 -Lösung der Gesamtbasen), 0.015 g *Galanthamin* (durch Elution mit B:E 8:2), 0.01 g *Galanthin* (B:E 7:3).

Crinidin, *Galanthamin*, *Galanthin*, *Haemanthamin*, *Hippeastrin*, *Lycorin*, *Nerinin*, *Powellin* und *Tazettin* werden in der früher beschriebenen Weise gereinigt und identifiziert.

⁶⁾ H.-G. Boit, Chem. Ber. 89, 1129 [1956].

Urceolin kristallisiert aus Aceton in flachen Prismen vom Schmp. 189–190° [Kofler]; $[\alpha]_D^{25} : +180^\circ$ ($c = 0.2$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ (347.4) Ber. C 65.69 H 7.25 N 4.03 3 OCH_3 26.80 1 $N\text{-CH}_3$ 4.33
Gef. C 65.30 H 7.12 N 4.08 OCH_3 27.36 $N\text{-CH}_3$ 1.80

Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ. Das IR-Spektrum (in CHCl_3) zeigt eine OH-Bande bei 2.81μ und eine Doppelbande bei 6.25 und 6.30μ ; es ist dem Spektrum des Nerinins ähnlich, aber nicht mit ihm identisch. Urceolin gibt mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure intensiv gelbe Farbreaktion. Es ist in Methanol und in Chloroform leicht, in Aceton mäßig löslich.

Urceolin-pikrat, dargestellt durch Fällung aus verd. essigsaurer Lösung, kristallisiert aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 188° (Zers.) [Kofler].

Urminin kristallisiert aus wenig Aceton in domatischen Prismen vom Schmp. 177–179° [Kofler]; $[\alpha]_D^{25} : -40^\circ$ ($c = 0.2$, in CHCl_3). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ (345.4) Ber. C 66.07 H 6.71 N 4.06 3 OCH_3 26.95 1 $N\text{-CH}_3$ 4.35
Gef. C 65.92 H 6.60 N 4.00 OCH_3 25.19 $N\text{-CH}_3$ 1.78

Die Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen ist negativ. Das IR-Spektrum (in CHCl_3) zeigt eine CO-Bande bei 5.83μ und eine starke Bande bei 6.28μ . Urminin gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Es ist in Methanol und in Chloroform leicht, in Aceton ziemlich leicht löslich.

KURT ALDER und WOLFGANG ROTH

SYNTHESE UND KONFIGURATION
DER CAMPHENILAN- UND DER ISOCAMPHENILANSÄURE
SOWIE DER AUS IHNEN ABGELEITETEN ALKOHOLE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 29. Mai 1957)

Das durch Dien-Synthese dargestellte Addukt aus Cyclopentadien und β,β -Dimethyl-acrylsäure besteht je zur Hälfte aus der *endo*- und der *exo*-Verbindung, die durch die Methode der Jodlactonisierung getrennt werden. Dadurch ist es möglich, die Konfiguration für die Camphenilan- und die Isocamphenilan-säure festzulegen. Das gleiche gilt für die Konfiguration der aus den Estern der beiden Säuren durch Reduktion mit LiAlH_4 hervorgehenden Alkohole (Isocamphanole).

Im Jahre 1893 isolierte A. ETARD¹⁾ aus den Oxydationsprodukten des Camphens (I) eine Monocarbonsäure, die er „Camphensäure“ nannte. J. BREDT²⁾ schlug später für diese Säure den Namen Camphenilan-säure vor. In den folgenden Jahren untersuchten eine Reihe von Autoren das Problem der Oxydation von Camphen und dessen Hydrierungsprodukt Isocamphan (III), stellten die Konstitutionsformel II

¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **116**, 434 [1893].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **310**, 112 [1900].