

Die Papierchromatogramme wurden mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung besprüht und darauf 5 bis 10 Min. auf 100° erhitzt. Beim aufsteigenden Chromatographieren erhielt man zwei dunkelbraune Flecken, R_f 0,28 und 0,65.

Unter gleichen Bedingungen gab das Erythromycin zwei Flecken R_f 0,23 und 0,32, und Pikromycin und Narbomycin einen Flecken R_f 0,23, der offenbar dem Desosamin entspricht.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule (Leitung *W. Manser*) ausgeführt; das IR.-Absorptionsspektrum verdanken wir Herrn Professor *H. H. Günthard*, die papierchromatographischen Untersuchungen Herrn Dr. *E. Kyburz* und die elektrometrischen Titrations Herrn *W. Simon*.

Zusammenfassung.

Aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces eurythermus* n. sp. konnte ein neues lipophiles kristallines basisches Antibioticum $C_{50\pm 1}H_{89\pm 2}O_{18}N$, das Angolamycin, isoliert werden.

Die Eigenschaften von Angolamycin deuten auf eine Verwandtschaft mit den Antibiotica der Carbomycin- und Erythromycin-Gruppe hin.

Forschungslaboratorium der *CIBA-Aktiengesellschaft*,
Pharmazeutische Abteilung, Basel.

Institut für spezielle Botanik
und Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

139. Die Alkaloide von Buphane Fischeri Baker

von **J. Renz, D. Stauffacher** und **E. Seebeck**.

(6. VI. 55.)

Die Alkaloide der Amaryllidaceen sind in den letzten Jahren besonders intensiv bearbeitet worden. Während bis vor zwei Jahren nur etwa 15 verschiedene Alkaloide beschrieben waren¹⁾, kennt man heute deren bereits etwa vierzig²⁾, die für diese Pflanzenfamilie charakteristisch sind. Von der besonders in Afrika verbreiteten Amaryllidaceen-Gattung Buphane, die neuerdings auch Boöphone genannt wird, ist bisher einzig die *B. disticha* Herb. näher untersucht worden.

Ihre Zwiebeln sind den Eingeborenen von Südafrika als giftig bekannt, denn sie verwenden Zubereitungen davon einerseits für die Herstellung von Pfeilgiften, anderseits

¹⁾ Zusammenfassung von *J. W. Cook & J. D. Loudon* in „The Alkaloids“, herausgegeben von *R. H. F. Manske & H. L. Holmes*, New York 1952, Bd. II, S. 331.

²⁾ Eine Reihe neuer Alkaloide wurde beschrieben von *H. G. Boit*, Chem. Ber. **87**, 624, 681, 724, 1339, 1448, 1704 (1954). – *W. C. Wildman & C. J. Kaufman*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1248 (1955); *L. H. Mason, E. R. Puschett & W. C. Wildman*, ibid. **77**, 1253 (1955).

aber auch für medizinische Zwecke, so z. B. zur Behandlung von Wunden und zur Schmerzlinderung.

Bei der Aufarbeitung der Zwiebeln von *Buphane disticha* ist es gelungen, mehrere Alkaloide zu isolieren. *Tutin*¹⁾ konnte aus den inneren Teilen der Zwiebeln neben zwei wenig definierten amorphen Basen das Buphanin, ein stark basisches, amorphes Alkaloid, und das schwach basische Narcissin, das jetzt mit Lycorin identifiziert ist, isolieren. Das Buphanin soll ähnliche Wirkungen aufweisen wie das Scopolamin. Es liefert bei der alkalischen Hydrolyse eine kristallisierte Verbindung, das Buphanitin, dem die Bruttoformel $C_{23}H_{24}O_6N_2$ zugeschrieben wurde. Etwas später konnte von *Lewin*²⁾ aus den Zwiebeln noch ein weiteres ebenfalls amorphes Alkaloid, das Haemanthin, isoliert werden. *Lewin* gab ihm die Formel $C_{18}H_{23}O_7N$ und berichtet, dass es narkotische Eigenschaften habe und den Tropinen ähnlich sei. Das Haemanthin ist besonders charakterisiert durch eine tief violett-rote Färbung, die es mit konz. Schwefelsäure gibt. Nachdem die Einheitlichkeit dieses Alkaloids zuerst bestritten wurde³⁾, konnte in neuester Zeit von *Cooke & Warren*⁴⁾ gezeigt werden, dass es sich um eine wohldefinierte Verbindung handle, der die Bruttoformel $C_{18}H_{21}O_5N$ zukomme.

Im Anschluss an eine Reise des einen von uns (*J. R.*) nach Zentralafrika standen uns einige Zwiebeln einer bisher nicht untersuchten *Buphane*-Art zur Verfügung. Es handelt sich um die *B. Fischeri Baker*, die in den Hochsteppen von Ostafrika wächst und von den Eingeborenen in medizinischen Zubereitungen verwendet wird. Aus den frischen Zwiebeln dieser Pflanze konnten wir drei neue Alkaloide isolieren, die wir mit Buphanamin, Buphanidin und Buphanisin bezeichnen wollen. Ausserdem gelang es uns, die vor kurzem aus anderen Amaryllidaceen erhaltenen Alkaloide Crinidin⁵⁾⁶⁾ und Ambellin⁶⁾ sowie in Spuren auch das schon länger bekannte und für viele Amaryllidaceen charakteristische Lycorin⁷⁾ aus *B. Fischeri* zu isolieren. Diese sechs Alkaloide machen mengenmässig etwa 95% der nichtphenolischen Alkaloidfraktion von *B. Fischeri* aus. Phenolische Basen sind nur in Spuren⁸⁾ vorhanden. Die Zwiebeln enthalten keine Herzglykoside⁹⁾.

Die für die präparative Aufarbeitung verwendeten Zwiebeln von *B. Fischeri* wurden Anfang August 1954 während der Vegetations-

1) *F. Tutin*, J. chem. Soc. **99**, 1240 (1911).

2) *L. Lewin*, Arch. exp. Path. Pharm. **68**, 333; **70**, 302 (1912).

3) *F. Tutin*, Arch. exp. Path. Pharm. **69**, 314 (1912).

4) *J. K. Cooke & F. L. Warren*, Journ. South African chem. Inst. N. S. **6**, 2 (1953).

5) *H. G. Boit*, Chem. Ber. **87**, 1704 (1954).

6) *L. H. Mason, E. R. Puschett & W. C. Wildman*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1253 (1955).

7) Vgl. *Manske & Holmes*, The Alkaloids Bd. II, S. 331 (1952).

8) Die Menge an phenolischen Basen beträgt nur etwa 0,5% der nichtphenolischen Alkaloidfraktion.

9) Über das Vorkommen von Herzglykosiden in Amaryllidaceen liegen nur Andeutungen vor. So wird für Extrakte aus der westafrikanischen *Crinum yuccaeiflorum Salisb.* eine Digitaliswirkung angegeben [*A. Chevalier & Raymond-Hamet*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **231**, 1191 (1950)]. Das ostasiatische *Crinum asiaticum L.* wird in China bei Wassersucht verwendet [*A. Chevalier*, Rev. int. Bot. appl. **31**, 46 (1951)]. Aus einer *Crinum*-Art von Madagaskar (*C. firmifolium Baker?*) konnten hingegen von *A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **36**, 824 (1953), keine Stoffe mit digitalisähnlicher Wirkung isoliert werden.

ruhe dieser Pflanze¹⁾ in Ostafrika gesammelt²⁾. Die einzelnen birnenförmigen, etwa kopfgrossen Zwiebeln wogen durchschnittlich 1 kg. Sie sind ausserordentlich gut gegen Wasserverlust geschützt, da die innern saftigen weissen Zwiebelteile von einer dicken Schicht von zahlreichen braunen, dünnen, zähen und seidig glänzenden Häuten umgeben sind, die rund 1/4 des Zwiebelgewichtes ausmachen. Wir haben deshalb die vertrockneten und die frischen Zwiebelteile getrennt aufgearbeitet, konnten aber, wie später gezeigt wird, keine wesentlichen Unterschiede im Alkaloidgehalt feststellen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die frischen Zwiebelteile ohne vorheriges Trocknen in Gegenwart von Methanol zu zerkleinern und anschliessend zu extrahieren. Der vom Methanol befreite, sauer reagierende Extrakt wurde mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Alkaloide gingen vollständig in das organische Lösungsmittel über. Aus dem Eindampfrückstand der Chloroformlösung konnten die Alkaloide mit Benzol quantitativ herausgelöst werden. Zur Abtrennung von mitgelösten neutralen Substanzen wurden die Basen der benzolischen Lösung mit wässriger Weinsäurelösung entzogen und nach Zusatz von überschüssigem Kaliumcarbonat wieder in Chloroform übergeführt. Die Abtrennung von Spuren phenolischer Basen und von gefärbten Begleitstoffen erfolgte durch Waschen der Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge, worauf wir die Alkaloid-Fraktion dem in der Tab. 1 skizzierten Trennungsvorgang unterwarfen.

Bei der Behandlung des Gesamtalkaloidgemisches mit Aceton kristallisiert das Hauptalkaloid Buphanamin in grossen, schräg abgeschnittenen Prismen (Fig. 1) aus. Dieselben sind meistens mit etwas Crinidin verunreinigt, das sich durch Umkristallisieren nur schwer entfernen lässt. Durch chromatographische Reinigung an Aluminiumoxyd wird das Buphanamin indessen leicht einheitlich erhalten. Die reine Verbindung schmilzt bei 184–186° und besitzt einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -205^\circ$ (in 95-proz. Alkohol). Auf Grund der Analyse der freien Base und des Perchlorats kann die Bruttoformel $C_{17}H_{19}O_4N$ abgeleitet werden. Buphanamin besitzt unter den Buphane-Fischeri-Alkaloiden die stärksten basischen Eigenschaften. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe auf.

Das aus Aceton-Äther in länglichen Prismen kristallisierende Perchlorat schmilzt bei 232–234° und hat in 95-proz. Alkohol einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -154^\circ$.

¹⁾ Auch für *B. disticha* wird angegeben, dass der Alkaloidgehalt je nach der Jahreszeit und dem Vegetationsstadium der Pflanze schwankt. Der höchste Gehalt an Haemanthin wird für den Monat Juli angegeben. Vgl. *J. K. Cooke & F. L. Warren, Journ. South African chem. Inst.* **6**, 2 (1953).

²⁾ Für die Beschaffung des Drogenmaterials möchten wir Herrn *Peter R. O. Bally* in Nairobi unsern besten Dank aussprechen. Die Zwiebeln stammen von dem Hügelzug Mwami Hill am Ostrand der Kapiti Plains, ca. 50 km südöstlich von Nairobi.

Tabelle 1.

Zerlegung des Alkaloidgemisches in seine Komponenten.

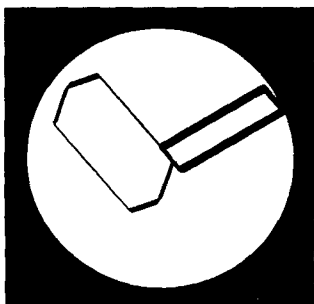
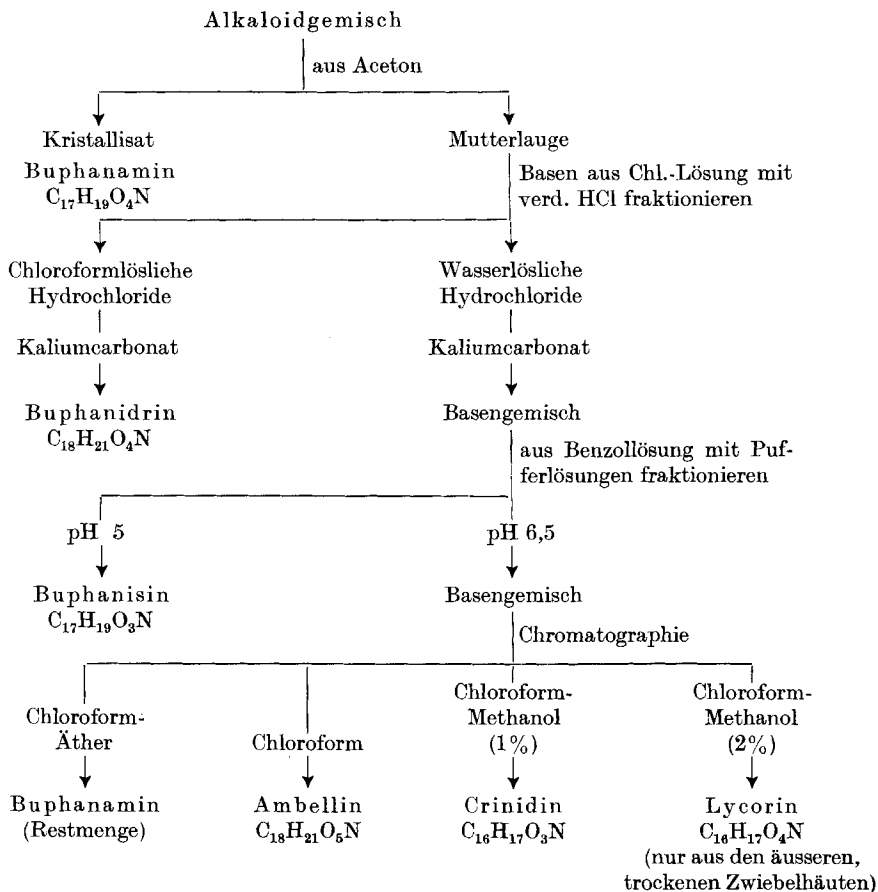


Fig. 1.
Buphanamin-Base
aus Aceton krist.

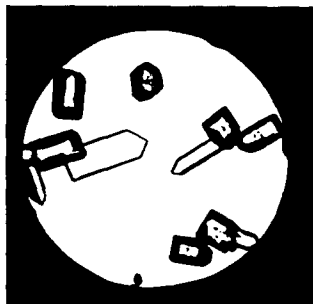


Fig. 2.
Buphanidrin-perchlorat
aus Wasser krist.

Die aus der Mutterlauge der Buphanamin-Kristallisation anfallenden Alkaloide wurden in Chloroform aufgenommen und mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, wobei ein Teil als chloroformlösliches Hydrochlorid in Lösung verblieb. Wir erhielten aus dieser Fraktion ein neues Alkaloid, das als freie Base amorph ist und das wir mit Buphanidrin bezeichnen wollen. Es lässt sich über ein gut kristallisierendes Perchlorat (Fig. 2) vom Smp. $240-242^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +5,5^{\circ}$ (in 95-proz. Alkohol), reinigen. Für die farblose, glasige, über das Perchlorat gereinigte Buphanidrinbase lässt sich die Bruttoformel $C_{18}H_{21}O_4N$ ableiten. Sie ist im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von $150-170^{\circ}$ unzersetzt destillierbar und besitzt einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +1,5^{\circ}$. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie wie das Buphanamin eine violette Farbreaktion. Buphanidrin ist etwas schwächer basisch als Buphanamin. Zur weiteren Charakterisierung des Buphanidrins wurden noch das Hydrobromid vom Smp. $195-197^{\circ}$ (Zers.) und das Hydrorhoxid vom Smp. $200-202^{\circ}$ (Zers.) hergestellt. Auch diese beiden Salze sind schön kristallisierende Verbindungen.

In den Zwiebeln von Buphane Fischeri ist das Buphanidrin in etwas geringerer Menge enthalten als das Buphanamin. Die im folgenden beschriebenen Alkaloide treten gegenüber diesen beiden Basen mengenmässig sehr stark zurück.

Die in die wässrige Salzsäure übergegangenen Alkaloide wurden mit Alkali in Freiheit gesetzt, hierauf in Benzol aufgenommen und nacheinander mit einer Phosphatpufferlösung vom pH 6,5 und mit einer Citratpufferlösung vom pH 5 ausgeschüttelt. In die Citratpufferlösung ist ein weiteres Alkaloid übergegangen, das mit keinem der bisher bekannten identisch ist und für das wir die Bezeichnung Buphanisin vorschlagen.

Buphanisin kristallisiert aus Äther in feinen Prismen. Es ist durch einen überraschend tiefen Schmelzpunkt bei $122-124^{\circ}$ charakterisiert und besitzt in 95-proz. Alkohol einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -26^{\circ}$. Auf Grund der Analyse errechnet sich dafür die Formel $C_{17}H_{19}O_3N$.

Das Buphanisin unterscheidet sich in mancher Beziehung von den bisher beschriebenen Alkaloiden aus B. Fischeri. So ist es z. B. in Aceton spielend löslich und zeigt die charakteristische Violettanfärbung beim Auflösen in konz. Schwefelsäure nicht. Die Lösung bleibt zunächst farblos und färbt sich nach einiger Zeit lediglich gelb. Es ist durch eine wesentlich schwächere Basizität ausgezeichnet und wird von Aluminiumoxyd nur sehr schwach festgehalten, so dass es z. B. beim Chromatographieren aus einer Aluminiumoxyd-Säule bereits von Äther wieder eluiert wird.

Die Phosphatpufferlösung vom pH 6,5 enthält noch ein Gemisch von Alkaloiden, die stärker basisch sind als Buphanisin. Sie wurden mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und an einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. Durch Elution mit verschiedenen Lösungsmit-

teln konnte das Gemisch in vier einheitliche Verbindungen aufgeteilt werden. Chloroform-Äther (1:9) eluierte noch etwas Buphanamin. Mit reinem Chloroform wird aus der Säule in sehr geringer Menge ein hochschmelzendes Alkaloid herausgelöst. Nach allen seinen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Drehwert, Bruttoformel, Methoxylgehalt, Methylendioxygruppen-Test, UV.-Spektrum, ist es identisch mit Ambellin, das kürzlich¹⁾ aus der südafrikanischen Amaryllidacee *Brunsvigia rosea* (Lam.) Haun. (= *Amaryllis belladonna* L.) isoliert wurde. Das aus Buphane Fischeri erhaltene Ambellin kristallisiert aus Aceton in kurzen, feinen Prismen vom Smp. 254–256° (Zers.). In 95-proz. Alkohol beträgt der Drehwert $[\alpha]_D^{21} = +35^\circ$. Die Analyse stimmt auf eine Formel $C_{18}H_{21}O_5N^2)$. Wie Buphanamin und Buphanidin zeigt Ambellin eine violette Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

Bei der weiteren Entwicklung des Chromatogramms mit Chloroform, das 1% Methanol enthält, tritt aus der Säule ein Alkaloid aus, das aus Aceton in feinen, langen Prismen vom Smp. 208–210° kristallisiert. Der Drehwert liegt bei $[\alpha]_D^{21} = -21^\circ$ (in 95-proz. Alkohol). Die Ergebnisse der Analyse sprechen für die Formel $C_{16}H_{17}O_3N$. Diese Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin entsteht ein Acetylderivat, $C_{18}H_{19}O_4N$, Smp. 145–146°, $[\alpha]_D^{21} = +68^\circ$ (in 95-proz. Alkohol). Alle Eigenschaften des Grundkörpers sowohl wie seines Acetylderivates sprechen für die Identität dieses Alkaloids mit Crinidin, das erst kürzlich von Boit³⁾ aus der Hackenlilie, *Crinum Moorei* J. D. Hooker, ebenfalls einer südafrikanischen Amaryllidacee, isoliert werden konnte. Boit beschreibt für das Crinidin eine auffallende Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration, wenn die Messungen in Chloroform durchgeführt werden. Wir beobachteten an unserem Alkaloid aus Buphane die gleiche Erscheinung: $[\alpha]_D^{21} = -23^\circ$ ($c = 0,5$); -19° ($c = 1$) und $-9,6^\circ$ ($c = 2$).

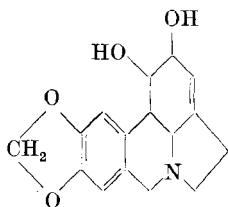
Kürzlich wurde von Mason, Puschett & Wildman¹⁾ die Isolierung eines Alkaloides Crinin aus zwei nicht näher bestimmten südafrikanischen *Crinum*-Arten beschrieben. Die Eigenschaften des Crinins, sowie auch diejenigen seines Acetylderivates machen es sehr wahrscheinlich, dass dieses Alkaloid mit dem Crinidin aus *Crinum Moorei* und Buphane Fischeri identisch ist.

¹⁾ L. H. Mason, E. R. Puschett & W. C. Wildman, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1253 (1955).

²⁾ Die amerikanischen Autoren (l. c.) geben für Ambellin folgende Daten an: Smp. 260–261° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = +32,2^\circ$ (in Chloroform) und als Bruttoformel $C_{18}H_{21}O_5N$. Auch die Auflösung der Bruttoformel in $C_{15}H_{12}N(O_2CH_2)(OH)(OCH_3)_2$ und die Absorption bei 288 m μ ($\log \epsilon = 3,15$) im UV. stimmen mit unsern Befunden für das Ambellin aus B. Fischeri überein. Siehe darüber S. 1221.

³⁾ H. G. Boit, Chem. Ber. **87**, 1704 (1954). Wir danken Herrn Prof. Dr. H. G. Boit bestens für die Überlassung einer Probe von Crinidin. Durch Vergleich der IR.-Spektren und durch den Misch-Smp. konnte gezeigt werden, dass unser Crinidin mit dem authentischen Material identisch ist.

Standen für die eben beschriebene Chromatographie Präparate aus den frischen inneren Zwiebelteilen von *Buphane Fischeri* zur Verfügung, so konnte nach der Elution des Crinidins aus der Aluminiumoxyd-Säule kein weiteres Alkaloid mehr eluiert werden. Präparate aus den Zwiebelhäuten hingegen lieferten bei der Elution mit Chloroform, das 2% Methanol enthielt, noch eine sehr geringe Menge Lycorin, dem nach den neuesten Untersuchungen¹⁾ die Formel I zukommt.



I, Lycorin

Das aus Alkohol kristallisierte Präparat schmilzt bei 250–255° (Zers.) und besitzt in 95-proz. Alkohol einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -90^\circ$. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine braunrote Färbung. Wegen der Schwerlöslichkeit des Lycorins und wegen seines hohen Smp. zeigen die Angaben über dieses weitverbreitete Alkaloid in der Literatur keine gute Übereinstimmung²⁾. Für die Identität unseres Präparates aus *Buphane Fischeri* mit Lycorin sprechen aber auch die Analysen, ferner die UV.- und IR.-Spektren.

Mit Ausnahme des Lycorins sind die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Alkaloide sowohl in den frischen inneren Zwiebelteilen als auch in den vertrockneten äusseren Zwiebelhäuten enthalten. In der Tab. 2 sind die Ausbeuten der einzelnen Alkaloide zusammengestellt.

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, sind die beiden neuen Alkaloide Buphanamin und Buphanidrin in etwa gleicher Menge in der Zwiebel vorhanden. Sie machen die Hauptmenge der Alkaloide aus, während Crinidin, das neue Buphanisin, Ambellin und Lycorin in nur geringer Menge isoliert werden konnten. Zieht man den hohen Wassergehalt von ca. 80% der inneren frischen Zwiebelteile gegenüber den fast ganz trockenen äusseren Zwiebelhäuten in Betracht, so erscheint die starke Anreicherung von Alkaloiden im Zwiebelinnern bemerkenswert.

¹⁾ L. G. Humber, H. Kondo, K. Kotera, S. Takagi, K. Takeda, W. I. Taylor, B. R. Thomas, Y. Tsuda, K. Tsukamoto, S. Uyeo, H. Yajima & N. Yanaihara, J. chem. Soc. 1954, 4622.

²⁾ In der Zusammenfassung von Manske & Holmes in „The Alkaloids“, II, S. 331 (1952), wird der Smp. bei 276–278° und 266–267° angegeben. Mason, Puschett & Wildman, l. c., geben 250–255° an und erwähnen, dass Lycorin aus verschiedenem Pflanzenmaterial nie unter 225° schmilzt. Nach A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 35, 824 (1953), liegt der Smp. für das aus Chloroform-Alkohol kristallisierte Lycorin bei 270–273°.

Tabelle 2.

Ausbeuten der einzelnen Alkaloide aus Buphane Fischeri.

Alkaloid	Aus 1 kg der inneren frischen Zwiebelteile		Aus 1 kg Zwiebelhäuten	
	Menge	% der Gesamt- alkaloide	Menge	% der Gesamt- alkaloide
Buphanamin . . .	2,50 g	50,0 %	1,52 g	44 %
Buphanidrin . . .	1,94 g	38,7 %	1,51 g	44 %
Crinidin	0,28 g	5,6 %	95 mg	2,7 %
Buphanisin	0,20 g	4,0 %	14 mg	0,4 %
Ambellin	1,7 mg	0,033%	2,8 mg	0,08%
Lycorin	—	—	8,2 mg	0,24%

Alle aus Buphane Fischeri isolierten Alkaloide enthalten je eine Methylendioxy-Gruppe, und demnach fällt auch die Probe nach *Gaebel*¹⁾ bei allen positiv aus. An weiteren funktionellen Gruppen lassen sich Anwesenheit oder Fehlen von freien Hydroxylgruppen aus den IR.-Spektren herauslesen. Nur Buphanidrin und Buphanisin enthalten keine freie Hydroxylgruppe. Ausser beim Crinidin und Lycorin sind noch je eine bzw. zwei Methoxylgruppen vorhanden.

In der Tab. 3 haben wir zur besseren Übersicht die Formeln und einige Eigenschaften der von uns isolierten Alkaloide zusammengestellt.

Tabelle 3.

Formeln und charakteristische Eigenschaften der Alkaloide aus Buphane Fischeri.

Alkaloid	Brutto- formel	Partialformel	Smp.	$[\alpha]_D^{20}$ Alkohol	Farbreaktion mit konz. H ₂ SO ₄
Buphanamin	C ₁₇ H ₁₉ O ₄ N	C ₁₅ H ₁₃ N O ₂ CH ₂ (OH)(OCH ₃)	84 186°	— 205°	violett
Buphanidrin	C ₁₈ H ₂₁ O ₄ N	C ₁₅ H ₁₃ N(O ₂ CH ₂)(OCH ₃) ₂	(amorph)	+ 1,5°	violett
Ambellin	C ₁₈ H ₂₁ O ₅ N	C ₁₅ H ₁₂ N(O ₂ CH ₂)(OH)(OCH ₃) ₂ ²⁾	254 256°	+ 35°	violett
Buphanisin	C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	C ₁₅ H ₁₄ N(O ₂ CH ₂)(OCH ₃)	122–124°	— 26°	farblos – gelb
Crinidin	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N	C ₁₅ H ₁₄ N(O ₂ CH ₂)(OH)	208–210°	— 21°	farblos – gelb
Lycorin	C ₁₆ H ₁₇ O ₄ N	C ₁₅ H ₁₃ N(O ₂ CH ₂)(OH) ₂	250–255°	— 90°	braunrot

Aus der Tab. 3 geht hervor, dass auf Grund der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure zwei Alkaloidgruppen unterschieden werden können. Diese Zweiteilung findet z. B. auch ihren Ausdruck in den UV.- und IR.-Spektren. So zeigen Buphanamin, Buphanidrin und Ambellin, die durch die violette Schwefelsäurereaktion ausgezeichnet sind, im UV.-Spektrum nur ein deutlich ausgebildetes Maximum bei

¹⁾ G. O. Gaebel, Arch. Pharm. **248**, 225 (1910).

²⁾ L. H. Mason, E. R. Puschett & W. C. Wildman, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1253 (1955).

285–290 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,2$). Im IR.-Spektrum besitzen Buphanamin und Buphanidrin (vgl. Fig. 3 und 4) im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} zwei starke Banden bei $1506\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ und bei $1620\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$.

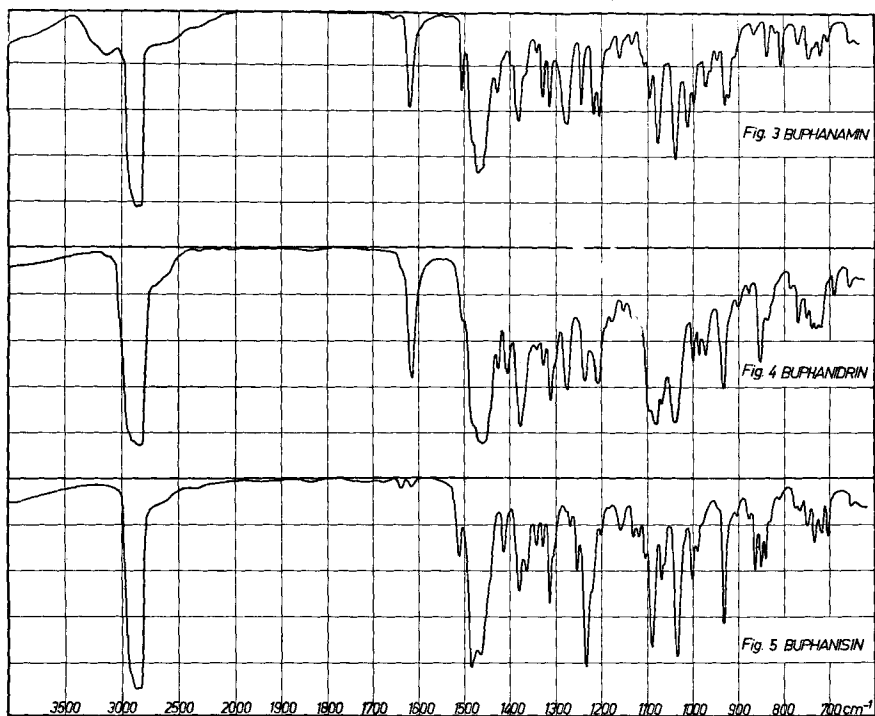


Fig. 3–5.

IR.-Spektren in Nujol-Paste aufgenommen.

Andererseits besitzen Buphanisin und Crinidin in ihren UV.-Spektren zwei deutlich ausgebildete Maxima, nämlich bei $240\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,5$) und bei $295\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,7$). In den IR.-Spektren (vgl. Fig. 5 für Buphanisin) ist im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} nur eine starke Bande, nämlich bei 1507 cm^{-1} , vorhanden. Die Farbreaktion der Alkaloide dieser Gruppe mit konz. Schwefelsäure ist wenig charakteristisch.

Die erwähnten Analogien in bezug auf die Spektren und Farbreaktionen, sowie die Analysenergebnisse (vgl. Tab.3) machen es wahrscheinlich, dass der C_{15} -Grundkörper der neuen Buphane-Alkaloide sehr ähnlich aufgebaut ist wie derjenige des Lycorins (I)¹⁾, d. h., dass diese Alkaloide sich ebenfalls von einem Phenanthridinringsystem ableiten.

¹⁾ L. G. Humber, H. Kondo, K. Kotera, S. Takagi, K. Takeda, W. I. Taylor, B. R. Thomas, Y. Tsuda, K. Tsukamoto, S. Uyeo, H. Yajima & N. Yanaiharu, J. chem. Soc. 1954, 4622.

Experimenteller Teil¹⁾.

1. Isolierung der Gesamtalkaloide: 15 kg frische, innere weisse Teile der Zwiebeln von Buphane Fischeri, die ca. 80% Wasser enthielten, wurden in einer Reib-scheibenmühle zusammen mit viel Methanol zu Brei zerkleinert und je 1 Std. mit 100 l Methanol, dann 50 l Methanol und nochmals 50 l Methanol gerührt, abfiltriert und jeweils abgepresst. Die vereinigten schwach sauren, methanolischen Lösungen wurden im Vakuum bei 40° auf 3,7 l eingengt, worauf man diese wässrige, saure Lösung mit Kaliumcarbonat sättigte. Durch Ausrühren nacheinander mit 5, 3 und 2 l Chloroform entzog man ihr total 200 g einer braunen Masse, welche die Basen und neutrale Stoffe enthielt.

Man nahm nun den Rückstand in 4 l Benzol auf und rührte zuerst mit 2 l und dann mit 1 l 5-proz. Weinsäure und schliesslich noch mit 1 l Wasser aus. Die auftretenden, starken Emulsionen liessen sich durch Filtration mit Hyflo weitgehend beseitigen. Verdünnte Schwefelsäure nahm dann aus der benzolischen Lösung keine Basen mehr auf.

Die vereinigten wässrig weinsäuren Lösungen wurden mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und zuerst mit 2,5 l, dann 1 l Chloroform ausgerührt. Die schmutzig grün gefärbte Chloroform-Phase wurde mit 1 l n. Natronlauge gewaschen, wobei sich eine nahezu farblose Chloroform-Lösung und eine dunkelgrüne, alkalische wässrige Phase voneinander trennten (gefärbte, phenolische Basen 460 mg). Die Chloroformlösung wurde darauf dreimal mit Wasser gewaschen und durch mehrmaligen Zusatz von Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum und wiederholtem Abrauchen des Rückstands mit Benzol blieben 75 g nicht-phenolische Basen als leicht braune, durchsichtige, honigartige Masse zurück.

2. Buphanamin: Die 75 g Gesamtalkaloide wurden in 150 cm³ heissem Aceton gelöst und blieben über Nacht stehen. Dabei kristallisierten 30,8 g rohes Buphanamin in grossen, schräg abgeschnittenen Prismen, die in 600 cm³ heissem Aceton gelöst wurden. Man engte diese Lösung auf 150 cm³ ein und liess erkalten, worauf 25,0 g Buphanamin vom Smp. 180–182° erhalten wurden. Aus den eingengten Mutterlaugen kristallisierten beim Stehen im Kühlschrank weitere 7,4 g Buphanamin vom Smp. 182–184°.

Zur letzten Reinigung des Alkaloids wurden in einem Beispiel 2,70 g roh kristallisiertes Buphanamin in 70 cm³ eines Gemisches von Chloroform-Äther (1:1) gelöst und an einer 30 cm hohen Säule aus 40 g Aluminiumoxyd „Merck“ adsorbiert. Eluiert wurde mit 70 cm³-Portionen von Chloroform-Äther (1:1). Nach 8 Fraktionen war die Elution praktisch beendet. Alle 8 Fraktionen lieferten bei der Kristallisation aus Aceton reines Buphanamin vom Smp. 184–186°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Aceton veränderte den Smp. nicht mehr. Man erhielt so 2,36 g reinstes Buphanamin, das nach 3stündigem Trocknen im Hochvakuum die folgenden Daten lieferte: Smp. 184–186°, $[\alpha]_D^{20} = -205^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,69, 0,68 in 95-proz. Äthanol).

C ₁₇ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 67,76	H 6,36	O 21,23	N 4,65	1 OCH ₃ 10,30%
(301,330)	Gef. „ 67,71; 68,03	„ 6,22; 6,37	„ 21,36	„ 4,76	„ 10,02%

In konz. Schwefelsäure löst sich das Buphanamin sofort mit intensiv violetter Farbe. Die Probe nach *Gaebel*, welche die Methylendioxy-Gruppierung anzeigt, fiel positiv aus. UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei 285 mμ, log ε = 3,18.

Buphanamin-perchlorat: 100 mg Buphanamin wurden in 5 cm³ 30-proz. Essigsäure gelöst und in der Wärme mit 2 cm³ gesättigter Ammoniumperchlorat-Lösung versetzt. Die nach dem Erkalten in feinen, langen Prismen abgeschiedenen Kristalle von Buphanamin-perchlorat wurden abgenutscht und aus Aceton-Äther umkristallisiert: Smp. 232–

¹⁾ Die Smp. wurden im *Kofler*-Block bestimmt. Aufheizgeschwindigkeit in der Nähe des Smp. ca. 20°/min. Die spezifischen Drehungen sind durchwegs in Rohren zu 2 dm Länge gemessen worden. Die Mikroanalysen wurden in unserm mikroanalytischen Laboratorium (Dr. W. *Schöniger*) ausgeführt. Die UV.- und IR.-Spektren wurden in unserm spektralanalytischen Laboratorium (Dr. M. *Kohler*, Dr. H. G. *Leemann*) aufgenommen.

234°, $[\alpha]_D^{20} = -154^\circ$ ($c = 0,35$ in 95-proz. Äthanol). Zur Analyse wurde die Substanz 3 Std. im Hochvakuum getrocknet.

$C_{17}H_{19}O_4N$, $HClO_4$	Ber. C 50,82	H 5,02	O 31,86%
(401,795)	Gef. „ 50,78	„ 5,20	„ 31,56%

3. Buphanidrin. a) *Buphanidrin-perchlorat*: Das rund 43 g wiegende Basengemisch der Mutterlauge, aus der das rohe Buphanamin auskristallisiert war, wurde in 500 cm³ Chloroform gelöst und mit 500 cm³ n. Salzsäure gut geschüttelt. Nach der Trennung der Schichten wurden diese je zweimal mit wenig Wasser bzw. Chloroform gewaschen.

Die vereinigten wässerigen, sauren Lösungen wurden mit konz. Natronlauge unter Eiskühlung sorgfältig neutralisiert und mit überschüssigem Kaliumcarbonat alkalisch gemacht, worauf mit Chloroform 13 g freie Basen, die aus den wasserlöslichen Hydrochloriden stammten, aufgenommen wurden.

Die Chloroformschicht, welche die chloroformlöslichen Hydrochloride enthielt, wurde mit konz. Kaliumcarbonatlösung gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum blieben 30 g einer hellbraunen, durchsichtigen, honigartigen Masse zurück, die allen Kristallisationsversuchen widerstand. Sie wurde in 250 cm³ 5-proz. Essigsäure gelöst, durch Talk klar filtriert und in der Wärme mit 120 cm³ einer gesättigten Ammoniumperchlorat-Lösung versetzt. Das sofort ausfallende Buphanidrin-perchlorat erschien zunächst ölig, war aber nach 1 Std. vollständig kristallin erstarrt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum wogen die Kristalle 37,9 g (entsprechend 28,8 g Buphanidrin). Aus den Mutterlaugen wurden noch 740 mg freie, gelbliche Basen gewonnen, die aber nur noch schmierige Perchlorate lieferten.

Das roh kristallisierte Buphanidrin-perchlorat wurde mehrmals aus Aceton-Äther (1:1) umkristallisiert, worauf das 4 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknete Präparat folgende Werte aufwies: Smp. 240–242°, $[\alpha]_D^{20} = +5,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,706$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{21}O_4$, $HClO_4$	Ber. C 51,99	H 5,33	O 30,78	2 OCH_3 14,92%
(415,821)	Gef. „ 51,98; 51,81	„ 5,30; 5,36	„ 30,40	„ 13,17%

In konz. Schwefelsäure löst sich das Buphanidrin-perchlorat mit violetter Farbe auf. Die Probe nach Gaebel auf Methylendioxy-Gruppierung fiel positiv aus. UV.-Spektrum: Maximum bei 289 m μ , $\log \epsilon = 3,29$.

b) *Freies Buphanidrin*: 2 g Buphanidrin-perchlorat wurden in 5 cm³ warmem Aceton gelöst und mit 5 cm³ 2-n. Ammoniak und 50 cm³ Wasser versetzt, worauf man die ausgefallene Base dreimal mit je 50 cm³ Chloroform ausschüttelte. Die Chloroformlösungen wurden je zweimal mit 20 cm³ dest. Wasser gewaschen und dann durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Beim Eindampfen der Chloroformlösung im Vakuum zur Trockne entstand ein weisser Schaum, der jedoch bald zu einem farblosen Honig zusammenfiel. Er wurde noch zweimal mit Aceton hochgezogen und dann im Hochvakuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (1,492 g). Das glasige, farblose Präparat war hygroscopisch und kristallisierte bis jetzt aus keinem Lösungsmittel. $[\alpha]_D^{20} = +1,5^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 0,63$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{21}O_4N$	Ber. C 68,55	H 6,71	O 20,29	N 4,44%
(315,356)	Gef. „ 68,28	„ 6,68	„ 19,89	„ 4,11%

In konz. Schwefelsäure löst sich das Buphanidrin mit violetter Farbe auf.

1,02 g amorphes Buphanidrin wurden in einem Kugelrohr unter 0,04 mm Druck bei einer Luftbadtemperatur von 150–170° destilliert. Neben einem braunroten Rückstand von 102 mg wurden 896 mg farbloses, glasiges, hygroscopisches Destillat erhalten: $[\alpha]_D^{20} = +1,8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 0,54$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{21}O_4N$	Ber. C 68,55	H 6,71	O 20,29	N 4,44%
(315,356)	Gef. „ 68,92	„ 6,66	„ 20,62	„ 4,70%

c) *Buphanidrin-hydrobromid*: 320 mg Buphanidrin wurden in 10 cm³ 0,1-n. äthanolischer Bromwasserstoffsäure gelöst, worauf man im Vakuum unter Wasserausschluss zur Trockne eindampfte und im Hochvakuum 4 Std. bei Zimmertemperatur trocknete.

Der erhaltene weisse Schaum wurde in 0,5 cm³ abs. Methanol gelöst und mit abs. Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen über Nacht waren 330 mg Buphanidrin-hydrobromid in feinen; zugespitzten, zu Büscheln vereinigten Prismen auskristallisiert, Smp. 195—197°. Umkristallisieren aus wenig Methanol-Äther änderte den Smp. nicht. Zur Analyse wurde das Salz 3 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknet: Smp. 195—197° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +5,6^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,08$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{21}O_4N$, HBr	Ber. C 54,55	H 5,60	O 16,15	N 3,54	Br 20,17%
(396,280)	Gef. „ 54,50	„ 5,89	„ 16,05	„ 3,48	„ 20,48%

d) *Buphanidrin-hydrochlorid*: 1,4 g amorphes Buphanidrin wurden in 10 cm³ 10-proz. Essigsäure gelöst und mit 2 g Ammoniumrhodanid in 5 cm³ Wasser versetzt. Die sofort entstehende schmierige, rötliche Fällung kristallisierte bald durch und wurde dreimal aus Aceton-Äther umkristallisiert, wobei das Salz in feinen, glänzenden Prismen erschien. Für die Analyse wurde es 4 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknet. Smp. 200—202° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +8,1^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 0,867$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{21}O_4N$, HCNS	Ber. C 60,94	H 5,92	O 17,09	N 7,48	S 8,56%
(374,448)	Gef. „ 61,02	„ 6,02	„ 17,15	„ 7,15	„ 8,25%

4. *Buphanisin*: Die 13 g des Gemisches von Basen, die wasserlösliche Hydrochloride bildeten, wurden in 1 l Benzol gelöst; diese Lösung wurde zunächst dreimal mit 800 cm³ $\frac{1}{15}$ -m. Phosphatpufferlösung vom pH 6,5 und dann dreimal mit 500 cm³ $\frac{1}{10}$ -m. Citratpufferlösung vom pH 5 geschüttelt.

Die wässrigen Lösungen vom pH 6,5 wurden vereinigt, mit wenig Benzol gewaschen, mit Kaliumcarbonat gesättigt und die ausgefallenen Basen dreimal mit je 800 cm³ Chloroform aufgenommen. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, worauf man das Chloroform abdestillierte. So wurden 9,5 g Basen als weisser Schaum erhalten, die dann chromatographisch zerlegt wurden (siehe 5. und 6. Abschnitt).

Ganz analog wurden die wässrigen Lösungen mit dem pH 5 aufgearbeitet und lieferten 3,45 g Basen als gelbliches Öl, das bald teilweise kristallisierte. Nach Lösen in 40 cm³ warmem Äther und Einengen der Lösung kristallisierten 3,0 g Buphanisin in sehr feinen, büschelig angeordneten, verfilzten Prismen. Nach dem Umkristallisieren aus Äther und dreistündigem Trocknen im Hochvakuum bei 60° wies das Buphanisin folgende Daten auf: Smp. 122—124°, $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ ($c = 0,76$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{17}H_{19}O_3N$	Ber. C 71,59	H 6,71	O 16,82	N 4,91	1 OCH ₃ 10,88%
(285,330)	Gef. „ 71,50; 71,44	„ 6,72; 6,53	„ 16,84	„ 4,62	„ 11,21%

In konz. Schwefelsäure löst sich Buphanisin farblos auf, erst nach einiger Zeit oder bei hoher Konzentration färbt sich die Lösung gelb. Probe nach *Gaebel* auf Methylendioxy-Gruppierung positiv. UV.-Spektrum: Maxima bei 239 m μ und 295 m μ , $\log \epsilon = 3,50$ und 3,75.

Aus den Mutterlaugen des Buphanisins konnten durch Ausschütteln mit Chloroform und verdünnter Salzsäure (vgl. 3a) noch 450 mg rohes, amorphes Buphanidrin gewonnen werden. Daraus wurden 530 mg kristallisiertes Buphanidrin-perchlorat erhalten, was 400 mg reinem Buphanidrin entspricht.

Die nach den Ausschüttelungen mit den Pufferlösungen verbliebene benzolische Lösung enthielt nur noch Spuren salzsäurelöslicher, brauner, harziger Basen, die verworfen wurden.

5. *Ambellin*: Die 9,5 g Basengemisch, die aus der Pufferlösung vom pH 6,5 anfielen (s. Abschnitt 4), wurden in 35 cm³ Chloroform-Äther-Gemisch 1:1 an einer Säule von 1 kg Aluminiumoxyd „*Merck*“ adsorbiert. Die Elution erfolgte in 200 cm³-Portionen. 4,4 l Chloroform-Äther-Gemisch 1:9 eluierten 5,3 g Buphanamin. Mit Chloroform-Äther-Gemisch 1:1 wurde nichts eluiert. 2 l Chloroform eluierten dann 56 mg einer schwer löslichen Substanz, wovon aus 5 cm³ heissem Aceton 23 mg Ambellin in feinen, schweren Prismen kristallisierten. Beim Umkristallisieren aus heissem Aceton und dreistündigem Trocknen im Hochvakuum bei 80° wurde Ambellin mit folgenden Daten erhalten: Smp. 254—256° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +35^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,366$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{21}O_5N$	Ber. C 65,24	H 6,39	2 OCH ₃ 18,73%
(331,356)	Gef. „ 65,26	„ 6,48	„ 18,45%

In konz. Schwefelsäure löst sich Ambellin mit violetter Farbe auf. Der positive Ausfall der Probe nach *Gaebel* zeigte die Methylendioxy-Gruppierung an. UV.-Spektrum: Maximum bei 286 m μ , log ϵ = 3,19.

Aus den Mutterlauge konnte auch durch nochmaliges Chromatographieren kein Ambellin mehr gewonnen werden.

6. Crinidin: Nach der Elution des Ambellins wurden mit Chloroform (2 l), dem 1% Methanol zugesetzt war, 4,2 g Crinidin gewonnen. Es wurde aus heissem Aceton umkristallisiert und dabei in feinen, langen, farblosen Prismen erhalten. Zur Analyse wurde das Präparat 3 Std. im Hochvakuum bei 80° getrocknet: Smp. 208–210°, $[\alpha]_D^{20} = -21^\circ$, $-22^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 0,50$, 0,686 in 95-proz. Äthanol). Konzentrationsabhängige Drehung in Chloroform: $[\alpha]_D^{20} = -9,6^\circ$ ($c = 2,037$); $[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$ ($c = 1,016$); $[\alpha]_D^{20} = -23^\circ$ ($c = 0,508$).

$C_{16}H_{17}O_3N$	Ber. C 70,83	H 6,32	O 17,69	N 5,16%
(271,304)	Gef. „ 71,08; 70,77	„ 6,42; 6,44	„ 17,59	„ 4,83%

Crinidin enthält keine OCH₃-Gruppe; die Methoxylbestimmung verlief negativ.

In konz. Schwefelsäure löst sich Crinidin farblos, erst bei grösserer Konzentration oder nach längerem Stehen tritt Gelbfärbung auf. Der Nachweis der Methylendioxy-Gruppierung nach *Gaebel* war positiv. UV.-Spektrum: Maxima bei 240 m μ und 295 m μ , log ϵ = 3,50 und 3,70. Unser Präparat wurde weiterhin identifiziert durch eine Mischprobe mit authentischem Crinidin von *H. G. Boit*, wobei keine Depression des Smp. auftrat, sowie durch Aufnahme der IR.-Absorptionsspektren beider Präparate, die absolut identisch waren.

Acetyl-Crinidin; aus Crinidin nach *H. G. Boit*: Smp. 145–146° in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur. $[\alpha]_D^{20} = +68^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,11$ in 95-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{19}O_4N$	Ber. C 68,99	H 6,11	O 20,42%
(313,340)	Gef. „ 69,00	„ 6,51	„ 20,42%

7. Isolierung der Alkaloide aus den Zwiebelhäuten von *Buphane Fischeri*: 4 kg Häute wurden einen Tag lang in 30 l Methanol eingeweicht, worauf man die braune Lösung abfiltrierte, im Vakuum bei 40° auf 1 l einengte, mit Kohle schüttelte und durch Talk klar filtrierte. Dieselbe Extraktion wiederholte man mit je 15 l Methanol noch dreimal, wobei man die Häute in einer Presse jeweils gut auspresste. Die vereinigten, schwach sauren, methanolischen Extrakte wurden wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 13,8 g Gesamtalkaloid-Gemisch erhalten, das wie in den Abschnitten 2 bis 6 in die einzelnen Alkaloide aufgeteilt wurde. Man erhielt dabei: 6,08 g Buphanidrin, 6,06 g Buphanamin, 0,38 g Crinidin, 56 mg Buphanisin, 11 mg Ambellin und 31 mg Lycorin.

Lycorin: Das Lycorin war in der Pufferlösung mit pH 6,5 (s. Abschnitt 4) enthalten. Bei der Chromatographie des Alkaloidgemisches an Aluminiumoxyd „*Merck*“ in der oben beschriebenen Weise (Abschnitt 5. und 6.) wurde es nach dem Crinidin mit 800 cm³ Chloroform, dem 2% Methanol zugesetzt waren, eluiert. Aus viel heissem Äthanol umkristallisiert zeigte es folgende Daten: Smp. 250–255° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -91^\circ$; $-88^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,099$; 0,111 in 95-proz. Äthanol).

$C_{16}H_{17}O_4N$	Ber. C 66,88	H 5,96	O 22,28%
(287,300)	Gef. „ 66,80	„ 6,05	„ 22,03%

In konz. Schwefelsäure löst sich Lycorin mit braunroter Farbe.

Zusammenfassung.

Die Zwiebeln der in Ostafrika (Kenya) heimischen Amaryllidacee *Buphane Fischeri Baker* enthalten auf Frischgewicht bezogen 0,4 bis 0,5% Alkaloidgemisch, das in sechs einheitliche Alkaloide, fünf kristallisierte und eine amorphe Base, zerlegt werden konnte. Von diesen erwiesen sich drei als neu, nämlich das kristallisierte Buphanamin $C_{17}H_{19}O_4N$ (ca. 50% der Gesamtalkaloide), das amorphe Buphanidrin

$C_{18}H_{21}O_4N$ (ca. 40% der Gesamtalkaloide) und das kristallisierte Buphanisin $C_{17}H_{19}O_3N$ (ca. 4% der Gesamtalkaloide). Die übrigen drei ebenfalls kristallisierten Basen Ambellin $C_{18}H_{21}O_5N$, Crinidin $C_{16}H_{17}O_3N$ und Lycorin $C_{16}H_{17}O_4N$ sind in Buphane Fischeri nur in geringer Menge vorhanden (0,03 bis 5% der Gesamtalkaloide) und bereits in anderen Amaryllidaceen angetroffen worden.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
Sandoz (Leitung Prof. A. Stoll), Basel.

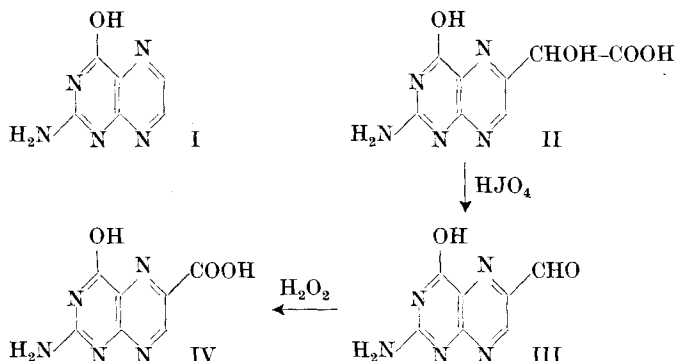
140. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*.

2. Mitteilung¹⁾

von M. Viscontini²⁾, E. Loeser²⁾, P. Karrer²⁾ und E. Hadorn³⁾.

(13. VI. 55.)

In dieser 2. Mitteilung berichten wir über weitere Ergebnisse unserer Arbeit, die wir bei der Isolierung und Konstitutionsaufklärung von fluoreszierenden, biologisch wichtigen Stoffen aus *Drosophila melanogaster* (Wildstämme) festgestellt haben.



1. Die als HB_1 in unserer 1. Mitteilung bezeichnete Substanz ist das 2-Amino-6-oxy-pterin (I).

Das aus Wasser umkristallisierte Produkt hat folgende Elementaranalyse ergeben:

$C_6H_5ON_5, \frac{1}{2} H_2O$ (172,14)	Ber. C 41,86 Gef. „ 41,71	H 3,49 „ 3,85	N 40,68% ⁴⁾ „ 38,62%
--	------------------------------	------------------	------------------------------------

¹⁾ 1. Mitteilung Helv. **38**, 397 (1955).

²⁾ Chemisches Institut der Universität Zürich.

³⁾ Zoologisch-vgl. anatomisches Institut der Universität Zürich.

⁴⁾ Unter gleichen Bedingungen hat das synthetische Produkt die folgenden Analysenwerte gezeigt: C 42,05; 41,83 H 3,76; 3,52%.