

## Über die Konstitution von Solanocapsin<sup>1</sup>

Für das in Blättern<sup>2</sup> und Wurzeln<sup>3</sup> von *Solanum pseudo-capsicum* L. vorkommende und zusätzlich von uns aus grünen Früchten dieser Pflanze sowie aus Blättern und unreifen Beeren von *Solanum capsicastrum* Link und *Solanum hendersonii* hort. isolierte Steroidalkaloid Solanocapsin wurde von SCHLITTLER und UEHLINGER<sup>4</sup> die Elementarzusammensetzung  $C_{27}H_{46}N_2O_2$ ,  $H_2O$  ermittelt und eine Spirosolan-Struktur<sup>5</sup> vorgeschlagen. Nach neueren Untersuchungen von BOLL<sup>3</sup> besitzt Solanocapsin die Konstitution eines 3 $\alpha$ -Amino-5 $\xi$ , 22 $\xi$ , 25 $\xi$ -spirosolan-8 (oder-9)-ol (I).

Um die Richtigkeit dieser Struktur zu prüfen und darüber hinaus die Konfiguration der Asymmetriezentren C<sub>5</sub>, C<sub>22</sub> und C<sub>25</sub> zu ermitteln, sollte Solanocapsin wie andere *Solanum*-Spiroaminoketal-Alkaloide<sup>6</sup> zu einem Pregnan-Derivat abgebaut werden. Wie im folgenden gezeigt wird, ist ein solcher Abbau (Acylierung, Isomerisierung zu einem Furosten-Derivat, Oxydation und Abspaltung der 16-Acyloxy-Gruppe zu einem Pregn-16-en-20-on) nicht möglich. Es gelang uns vielmehr, in einer vergleichbaren Reaktionsfolge aus Solanocapsin 3-Acetyl-tigogenin-lacton darzustellen. Auf Grund der Eigenschaften der Zwischenprodukte dieses Abbaues und der Natur der

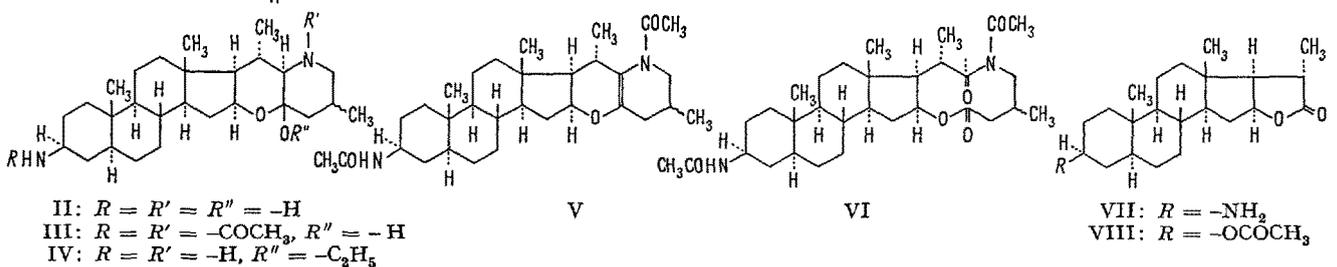
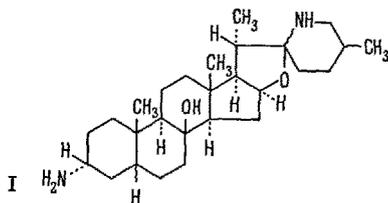
Säure und anschließende Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin) 3 $\beta$ -Acetoxy-16 $\beta$ -hydroxy-5 $\alpha$ -bis-22, 23-nor-cholansäure-lacton (3-Acetyl-tigogenin-lacton, VIII) dargestellt wurde (Ausbeute 55% d. Th., Smp. 219–220°C, Misch-Smp. mit authentischem 3-Acetyl-tigogenin-lacton ohne Depression,  $[\alpha]_D^{25} = -47^\circ$  in Chf, IR-Spektrum identisch mit dem des 3-Acetyl-tigogenin-lacton). Hiermit ist Solanocapsin erstmalig zu einem bekannten Steroid abgebaut worden, wodurch gleichzeitig Stellung und Konfiguration der primären Aminogruppe<sup>8</sup>, Konfiguration an den Asymmetriezentren C<sub>5</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub> und C<sub>20</sub> sowie Fehlen der Hydroxy-Gruppe an C<sub>8</sub> oder C<sub>9</sub> bewiesen wurden. Die genannte Reaktionsfolge II–VIII ist nur möglich, wenn C<sub>22</sub> oder C<sub>23</sub> hydroxyliert ist. Die Stellung der Hydroxy-Gruppe an C<sub>22</sub> (vgl. II) folgt aus der Nichtnachweisbarkeit einer Carbinolamin-Struktur sowie aus der Möglichkeit der Ketalisierung zu IV. Für die angenommene Konfiguration an C<sub>22</sub> und C<sub>23</sub> sprechen die ungehinderte Bildung von N,N'-Diacetyl-solanocapsin (III), dessen leichte Dehydratisierung zu V und IR-spektroskopische Befunde.

K. SCHREIBER und H. RIPPERGER

Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Forschungsstelle für Biologie und Bekämpfung der Nematoden, Mühlhausen (Thüringen, Deutschland), September 12, 1960.

### Summary

Solanocapsine has for the first time been degraded to a known steroid, 3 $\beta$ -acetoxy-16 $\beta$ -hydroxy-5 $\alpha$ -bis-22, 23-nor-cholanic lactone. According to this and further experimental evidence, solanocapsine is 3 $\beta$ -amino-22, 26-imino-16 $\beta$ , 23-epoxy-5 $\alpha$ , 22 $\alpha$ , 23 $\beta$ , 25 $\xi$ -cholestan-23-ol.



Selen-Dehydrierungsprodukte<sup>4</sup> (5-Methyl-2-äthyl-pyridin und 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren) sowie bei Annahme eines Cholestan-Kohlenstoffgerüsts für dieses Alkaloid ist die Bildung von 3-Acetyl-tigogenin-lacton mit der Konstitution II (3 $\beta$ -Amino-22, 26-imino-16 $\beta$ , 23-oxido-5 $\alpha$ , 22 $\alpha$ , 23 $\beta$ , 25 $\xi$ -cholestan-23-ol) für Solanocapsin in Einklang zu bringen.

Aus Solanocapsin (II) entsteht mit Acetanhydrid/Pyridin in praktisch quantitativer Ausbeute ein N,N'-Diacetyl-Derivat III (Smp. 278–280°C,  $[\alpha]_D^{25} = -38,6^\circ$ , IR-Banden bei 1560, 1630, 3270–3300  $cm^{-1}$ ). Dieses spaltet beim Kochen in Eisessig 1 Mol Wasser ab (Ausbeute 69% d. Th.). Die entstehende ungesättigte Verbindung V, N,N'-Diacetyl-3 $\beta$ -amino-22, 26-imino-16 $\beta$ , 23-oxido-5 $\alpha$ , 25 $\xi$ -cholest-22-en (Smp. 179–181°C,  $[\alpha]_D^{19} = +3,7^\circ$ , IR-Banden bei 1565, 1640, 1703  $cm^{-1}$ ), lässt sich mit  $CrO_3$ /Eisessig bei Raumtemperatur zu VI (Ausbeute 59% d. Th., Smp. 279–281°C,  $[\alpha]_D^{25} = +0,9^\circ$ ; IR-Banden bei 1160, 1545, 1635, 1685, 1720  $cm^{-1}$ ) oxydieren. Bei der salzsauren Hydrolyse von VI (24 h Kochen mit 14% HCl in 60%igem Äthanol) entsteht in 25%iger Ausbeute 3 $\beta$ -Amino-16 $\beta$ -hydroxy-5 $\alpha$ -bis-22,23-nor-cholansäure-lacton (VII, Smp. des Hydrochlorides 335°C, des Pikrats 257 bis 259°C, IR-Banden des Hydrochlorids bei 1020, 1187, 1765  $cm^{-1}$ ), aus dem durch Desaminierung mit salpetriger

<sup>1</sup> *Solanum*-Alkaloide. XII. Mitteilung. – XI. Mitteilung: K. SCHREIBER und H. RÖNSCH, Abh. dtsh. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol. (im Druck).

<sup>2</sup> M. G. BREYER-BRANDWIJK, Bull. Sci. Pharmacol. 36, 541 (1929). – G. BARGER und H. L. FRAENKEL-CONRAT, J. chem. Soc. London 1936, 1537.

<sup>3</sup> P. M. BOLL, Ph. D. Thesis, Michigan State University (1957); Vortrag anlässlich des Intern. Symposiums «Chemie und Biochemie der *Solanum*-Alkaloide», Dtsch. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin vom 2.–5. 6. 1959, Tagungsbericht Nr. 27 (im Druck). – Vgl. P. M. BOLL, H. A. LILLEVIK, R. Y. GOTTSCHALL und E. H. LUCAS, Antibiotics Annual 1955–1956, 255.

<sup>4</sup> E. SCHLITTLER und H. UEHLINGER, Helv. chim. Acta 35, 2034 (1952).

<sup>5</sup> Bezüglich der Spirosolan-Nomenklatur vgl. K. SCHREIBER, Abh. dtsh. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol. 1956, 143 (1957).

<sup>6</sup> Y. SATO, A. KATZ und E. MOSETTIG, J. Amer. chem. Soc. 73, 880 (1951); 74, 538 (1952). – Y. SATO, H. K. MILLER und E. MOSETTIG, J. Amer. chem. Soc. 73, 5009 (1951). – R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, Chem. Ber. 85, 416 (1952). – Y. SATO, H. G. LATHAM und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 22, 1496 (1957). – Y. SATO, N. IKEKAWA und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 24, 893 (1959); 25, 783 (1960).

<sup>7</sup> Alle Schmelzpunkte korrigiert; alle Drehwerte in Pyridin, wenn nicht anders angegeben; IR-Spektren in Nujol, aufgenommen mit dem UR 10 des VEB C. Zeiss, Jena. Herrn Dr. K. HELLER, Jena, danken wir für Aufnahme und Diskussion dieser Spektren.

<sup>8</sup> Zum Mechanismus der Desaminierung vgl. C. W. SHOPPEE, D. E. EVANS und G. H. R. SUMMERS, J. chem. Soc. London 1957, 97.