

KLAUS SCHREIBER und HASSO RÖNSCH

Solanum-Alkaloide, XLIII¹⁾**Synthese von Solanidin aus Demissidin²⁾**

Aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 16. März 1964)

Solanidin (Δ^5 -Solanidenol-(3 β), VI), das Hauptalkaloid der Kartoffelpflanze *Solanum tuberosum* L., wird aus Demissidin (5 α -Solanidanol-(3 β), I), einem Alkaloid der mexikanischen Wildkartoffel *Solanum demissum* Lindl., über folgende Stufen synthetisiert: I \rightarrow 5 α -Solanidanon-(3) (II) \rightarrow 2 α .4 α -Dibrom-5 α -solanidanon-(3) (III) \rightarrow Δ^4 -Solanidenon-(3) (IV) \rightarrow 3-Acetoxy- $\Delta^{3,5}$ -solanidien (V) \rightarrow VI.

Solanidin ist das Hauptalkaloid der Kartoffelpflanze *Solanum tuberosum* L.³⁾ sowie zahlreicher weiterer knollentragender *Solanum*-Arten⁴⁾, in denen es vor allem in Form der Glykoside α -Solanin und α -Chaconin vorkommt⁶⁾.

Die Summenformel von Solanidin (C₂₇H₄₃NO) wurde von C. SCHÖPF und R. HERRMANN⁷⁾, seine Konstitution VI von V. PRELOG und S. SZPILFOGEL⁸⁾ erstmals richtig erkannt. Bei der katalytischen Hydrierung von Solanidin (Δ^5 -Solanidenol-(3 β), VI) wird Demissidin (5 α -Solanidanol-(3 β), I) gebildet⁹⁻¹¹⁾, ein Alkaloid der mexikanischen Wildkartoffel *Solanum demissum* Lindl.¹²⁾ Hiermit ist auch die Raumstruktur von Solanidin gegeben¹³⁾, da Demissidin sowohl aus dem totalsynthetisch zugänglichen¹⁴⁾ und sterisch zugeordneten Spirosolan-

¹⁾ XLII. Mittel.: G. ADAM und K. SCHREIBER, *Angew. Chem.* (i. Druck).

²⁾ Auszug aus der Dissertation H. RÖNSCH, Univ. Jena 1962; vorläufige Mitteil.: K. SCHREIBER und H. RÖNSCH, *Experientia* [Basel] **17**, 491 [1961]; K. SCHREIBER, G. ADAM und H. RÖNSCH, 2. Internat. Symposium „The Chemistry of Natural Products“, 31. 8. 1962 in Prag.

³⁾ Vgl. K. SCHREIBER, in: *Die Kartoffel — Ein Handbuch* (SCHICK-KLINKOWSKI), Bd. I, S. 230, VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin 1961.

⁴⁾ K. SCHREIBER, *Kulturpflanze* **11**, 422 [1963]; i. c.⁵⁾

⁵⁾ Vgl. H.-G. BOIT, *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960*, S. 758, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

⁶⁾ R. KUHN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **66**, 639 [1954]; *Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia* [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A II, *Chemia* **60**, 488 [1955]; R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, *Chem. Ber.* **88**, 1492, 1690 [1955].

⁷⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 298 [1933].

⁸⁾ *Helv. chim. Acta* **25**, 1306 [1942]; i. c.⁹⁾

⁹⁾ Vgl. V. PRELOG und O. JEGGER, in: *The Alkaloids — Chemistry and Physiology* (MANSKE-HOLMES), Bd. III, S. 247, und Bd. VII, S. 343, Academic Press, Inc., New York 1953 und 1960.

¹⁰⁾ H. ROCHELMAYER, *Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* **277**, 340 [1939].

¹¹⁾ V. PRELOG und S. SZPILFOGEL, *Helv. chim. Acta* **27**, 390 [1944].

¹²⁾ R. KUHN und I. LÖW, *Chem. Ber.* **80**, 406 [1947]; K. SCHREIBER und O. AURICH, *Z. Naturforsch.* **18b**, 471 [1963].

¹³⁾ Lediglich die absolute Konfiguration von I und VI an C-22 ist noch nicht streng bewiesen; vgl. K. SCHREIBER, *Habilitationsschrift* Univ. Jena 1961.

¹⁴⁾ K. SCHREIBER und G. ADAM, *Tetrahedron Letters* [London] **1960**, 5; *Experientia* [Basel] **17**, 13 [1961]; *Liebigs Ann. Chem.* **666**, 155 [1963]; i. c.¹⁷⁾

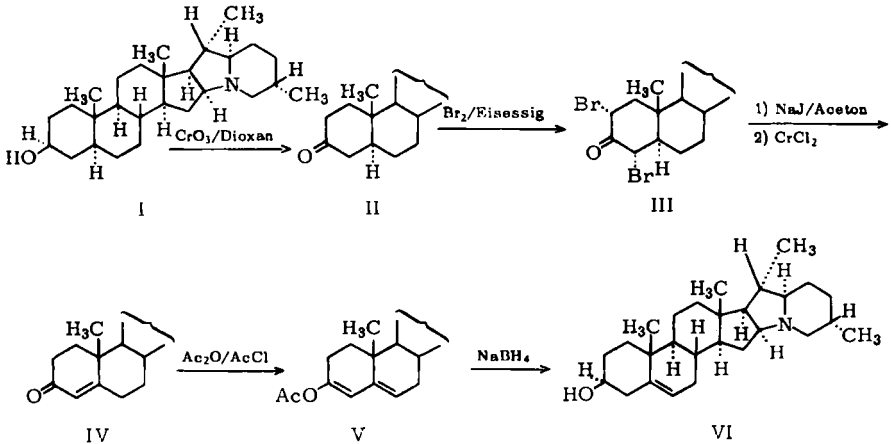
Alkaloid Tomatidin¹⁵⁾ als auch auf direktem Wege aus 3β -Acetoxy- Δ^5 -pregnenon-(20)¹⁶⁾ dargestellt werden konnte. Die Synthese von Solanidin ist bisher noch nicht durchgeführt worden.

Im folgenden wird die Darstellung von Solanidin (VI) aus Demissidin (I) beschrieben, womit nicht nur das seit bereits etwa 100 Jahren bekannte Hauptalkaloid der Kartoffel, sondern gleichzeitig die aus Pflanzenmaterial isolierten Solanidin-glykoside γ -Solanin und γ -Chaconin^{3, 18)} totalsynthetisch zugänglich wurden.

Für die Einführung der Δ^5 -Doppelbindung in das 3β -Hydroxy-5 α -steroid I ist eine Reaktionsfolge über nachstehende Zwischenstufen besonders geeignet: Überführung der 3-Keto-5 α -Verbindung über das entsprechende $2\alpha, 4\alpha$ -Dibrom-3-keton in das 3-Keto- Δ^4 -steroid^{19, 20)} und Reduktion von dessen Enolacetat mit Natriumborant^{21, 22)}. Während diese Reaktionsfolge beispielsweise auch bei der Darstellung Δ^5 -ungesättigter Steroidsapogenine zum Erfolg führte²³⁾, war über ihre Anwendung auf stickstoffhaltige, insbesondere basische Steroide vor unseren Untersuchungen noch nicht berichtet worden²⁴⁾.

Bei unserer Synthese wurde Demissidin (5 α -Solanidanol-(3 β), I) mit KILIANI-Reagens²⁵⁾ in Dioxan in etwa 70-proz. Ausb. zu dem bekannten 5 α -Solanidanon-(3) (II)^{10, 11)} dehydriert. Die Bromierung des basischen 3-Keto-steroids II verlief nur dann präparativ befriedigend (Ausb. 74% d. Th.), wenn die Reaktion in sehr sorgfältig getrocknetem Eisessig in Gegenwart eines größeren Überschusses freien Bromwasserstoffs durchgeführt wurde. Die Konfiguration des so erhaltenen $2\alpha, 4\alpha$ -Dibrom-5 α -solanidanons-(3) (III) an C-2 und C-4 folgt sowohl aus dem IR-Spektrum (Keto-bande bei 1751/cm²⁶⁾) als auch aus den mit der Bromierung verbundenen molaren Rotationsdifferenzen ($\Delta[M]_D = -144^\circ$, Lit.²⁷⁾: -144°). Das basische Bromketon III ist wider Erwarten relativ beständig, zersetzt sich allerdings langsam in siedender Lösung.

- 15) a) R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, *Angew. Chem.* **64**, 397 [1952]; b) Y. SATO und H. G. LATHAM JR., *Chem. and Ind.* **1955**, 444; c) Y. SATO und H. G. LATHAM JR., *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3146 [1956].
- 16) G. ADAM und K. SCHREIBER, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 943; *Tetrahedron* [London] (im Druck); *Angew. Chem.* (im Druck); K. SCHREIBER und G. ADAM, *Tetrahedron* [London] (im Druck); I. c. 17).
- 17) Vgl. G. ADAM, *Z. Chem.* **3**, 379, 403 [1963].
- 18) K. SCHREIBER, *Angew. Chem.* **67**, 127 [1955].
- 19) G. ROSENKRANZ, S. KAUFMANN, J. PATAKI und C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1046 [1950]; G. ROSENKRANZ, O. MANCERA, J. GATICA und C. DJERASSI, ebenda **72**, 4077 [1950].
- 20) R. M. EVANS, J. C. HAMLET, J. S. HUNT, P. G. JONES, A. G. LONG, J. F. OUGHTON, L. STEPHENSON, T. WALKER und B. M. WILSON, *J. chem. Soc.* [London] **1956**, 4356; R. M. EVANS, G. F. H. GREEN, J. S. HUNT, A. G. LONG, B. MOONEY und G. H. PHILLIPPS, ebenda **1958**, 1529.
- 21) B. BELLEAU und T. F. GALLAGHER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4458 [1951].
- 22) W. G. DAUBEN und J. F. EASTHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4463 [1951]; W. G. DAUBEN, R. A. MICHELI und J. F. EASTHAM, ebenda **74**, 3852 [1952].
- 23) Y. MAZUR, N. DANIELI und F. SONDEHEIMER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5889 [1960]; J. ROMO, *Bol. Inst. Quim. Univ. nac. autonoma México* **7**, 53 [1955], *C. A.* **50**, 12088 [1956].
- 24a) Vgl. K. SCHREIBER und H. RÖNSCH, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 329; Synthese von Δ^5 -Tomatidenol-(3 β) aus Tomatidin.
- 24b) Vgl. auch W. NAGATA, T. TERASAWA und T. AOKI, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 869; Synthese von *rac*-Latifolin aus *rac*-Dihydrolatifolin.
- 25) 53 g Chrom(VI)-oxyd und 80 g konz. Schwefelsäure in 400 ccm Wasser; H. KILIANI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 676 [1913].
- 26) R. N. JONES, D. A. RAMSAY, F. HERLING und K. DOBRINER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2828 [1952].
- 27) L. F. FIESER und M. FIESER, *Steroide*, S. 314, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1961.



Dehydrohalogenierung von III durch Kochen mit Natriumjodid in Aceton und nachfolgende reduktive Dehalogenierung der intermediär entstehenden 2 α -Jod-3-keto- Δ^4 -Verbindung mit Chrom(II)-chlorid nach ROSENKRANZ und Mitarbb.¹⁹⁾ führte in 14-proz. Ausb. zu einer Substanz, die in allen Eigenschaften mit authentischem Δ^4 -Solanidenon-(3) (IV)¹¹⁾ übereinstimmte. IV war von der etwa doppelten Menge 5 α -Solanidanon-(3) (II) begleitet, das sich durch Chromatographie an Al_2O_3 gut abtrennen ließ. Im Gegensatz zu den bei der Δ^5 -Tomatidenol-(3 β)-Synthese gemachten Erfahrungen^{24a)} führte die Anwendung des modifizierten Verfahrens von EVANS²⁰⁾ zu keiner Erhöhung der Ausbeute an IV, sondern vielmehr zur völligen Verharzung.

Aus der Relaisubstanz IV erhielten wir nach der Methode von H. H. INHOFFEN²⁸⁾ (Umsetzung mit Acetanhydrid/Acetylchlorid) in 71-proz. Ausb. das Enolacetat 3-Acetoxy- $\Delta^{3,5}$ -solanidadien (V). Sowohl das IR- (Banden bei 1641, 1673 und 1755/ cm^{29}) als auch das UV-Spektrum (λ_{max} 233 nm³⁰⁾) stehen mit dieser Struktur im Einklang.

Die Reduktion des Enolacetats V mit Natriumborant³¹⁾ lieferte in 75-proz. Ausb. Solanidin (Δ^5 -Solanidenol-(3 β), VI), das sich mit einer authentischen Alkaloidprobe aus *S. tuberosum* nach Misch-Schmp., Drehwert, IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm als identisch erwies.

Herrn Dr. K. HELLER, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena, sind wir für die Aufnahme und Mithilfe bei der Interpretation der IR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. A. SCHOELLER, Kronach/Obfr., ausgeführt.

28) Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2141 [1936]; U. WESTPHAL, ebenda **70**, 2128 [1937].

29) R. N. JONES, P. HUMPHRIES, E. PACKARD und K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 86 [1950]; l. c.²⁷⁾, S. 186.

30) L. DORFMAN, Chem. Reviews **53**, 47 [1953].

31) Zur Methode vgl. l. c.²²⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS bestimmt und sind korrigiert. — Die spezif. Drehungen wurden in Chloroform gemessen. — Die IR-Spektren wurden von lufttrockenen Substanzen mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 in Nujol aufgenommen, falls nicht anders angegeben. — Zur Aufnahme des UV-Spektrums diente das Zeiss-Universal-Spektrophotometer VSU 1 (Quarzprisma). — Zur Elementaranalyse wurden die Proben bei den jeweils angegebenen Temperaturen i. Hochvak. über P_2O_5 und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Für die Säulenchromatographie wurde Al_2O_3 (Merck), standardisiert nach BROCKMANN, verwendet. — Die Dünnschichtchromatographie erfolgte an Schichten von Al_2O_3 (Merck) mit 10-proz. Gipszusatz; aufsteigende Entwicklung mit Benzin (60–70°)/Triäthylamin (95:5) (Steighöhe etwa 10 cm), wenn nicht anders angegeben; Sichtbarmachung mit Jodlösung (5 g Jod + 10 g KJ/100 ccm Wasser, vor Gebrauch 1:100 verdünnt).

5 α -Solanidanon-(3) (II): Zu 5 g *D ϵ missidin* (5 α -Solanidanol-(3 β), I) und 15 ccm 20-proz. Schwefelsäure in 400 ccm gereinigtem Dioxan wurden innerhalb von 30 Min. 15 ccm KILIANI-Reagens²⁵⁾ unter Rühren zugegeben. Falls erforderlich, wurde nach weiteren 30 Min. überschüss. Chrom(VI)-oxyd mit einigen Tropfen Äthanol reduziert. Die trübe Lösung wurde von grünen, öligen Chromsalzen dekantiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Den Rückstand schüttelte man unter Zusatz von Benzol so lange mit 5-proz. Natronlauge, bis sich das Steroid praktisch vollständig in der Benzolschicht gelöst hatte. Der mit Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Extrakt wurde i. Vak. eingeengt (5.2 g). Bei Chromatographie der in 100 ccm Benzol gelösten Substanz an 200 g Al_2O_3 (Akt.-St. I) konnten durch Elution mit Benzol und Benzol + 10% Essigester 3.55 g (71% d. Th.) II erhalten werden; Schmp. 211–214° (aus Aceton/Wasser), $[\alpha]_D^{20}$: +40.0° ($c = 0.50$) (Lit.^{15c)}: 210–213°, $[\alpha]_D^{20}$: +43.5°; vgl. auch I. c. 9).

2 α ,4 α -Dibrom-5 α -solanidanon-(3) (III): 500 mg II wurden in 20 ccm wasserfreiem Eisessig (Sdp. 117.6–118.0°) gelöst und mit 1 ccm 20-proz. Bromwasserstoff/Eisessig-Lösung versetzt. Hierzu tropfte man 2.3 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Brom in Eisessig (2.00 g Brom/10 ccm Lösung) innerhalb von 5 Min. unter Umschütteln. Die Bromaufnahme erfolgte augenblicklich, wobei primär labile Bromderivate in Form gelblicher, flockiger Ausfällungen auftraten. Diese lösten sich anfänglich schnell, gegen Ende der Bromierung jedoch wesentlich langsamer. Die schließlich vorliegende Suspension klärte sich nach 2–3stdg. Aufbewahren unter gelegentlichem Umschütteln. Bei weiterem Stehenlassen kam es zur Abscheidung von 800 mg kristallinem III-Acetat. Zur Gewinnung der freien Base wurde das noch etwas Essigsäure enthaltende Acetat gepulvert und in 20–30 ccm n_{10} NaOH suspendiert. Nach Ausschütteln mit Methylchlorid wurden die Extrakte mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. bei 20° Badtemp. zur Trockne eingeengt; Ausb. 516 mg III (74% d. Th.). Zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther bei Raumtemp. ergab watteartig verfilzte Nadeln vom Schmp. 221–224° und $[\alpha]_D^{20}$: +5.2° ($c = 0.72$). — Zur Analyse wurde bei Raumtemp. getrocknet.

$C_{27}H_{41}Br_2NO$ (555.4) Ber. C 58.38 H 7.44 Br 28.78 N 2.52
Gef. C 58.14 H 7.46 Br 28.30 N 2.67

*IR-Banden (in Chlf.)*³²⁾: 812, 825, 842, 848, 856, 860, 869, 878, 918, 923, 928, 946, 962, 986, 1003, 1026, 1044, 1062, 1108, 1122, 1130, 1142, 1163, 1173, 1200, 1213, 1228, 1241, 1253, 1264, 1272, 1280, 1293, 1306, 1310, 1318, 1330, 1333, 1339, 1346, 1363, 1379, 1384, 1392, 1416, 1424, 1429, 1453 (s), 1457 (s), 1473, 1480, 1751/cm (s) (2 α ,4 α -Dibrom-3-keto-steroid).

³²⁾ Die Abbildung dieses IR-Spektrums findet sich bei H. RÖNSCH, Dissertat. Univ. Jena 1962.

Δ⁴-Solanidenon-(3) (IV): 200 mg *III* und 250 mg wasserfreies *Natriumjodid* in 40 ccm trockenem *Aceton* wurden 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Versetzen der filtrierten Lösung mit ca. 4 ccm verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurde freies Jod beseitigt. Die nunmehr fast farblose, trübe Lösung klärte sich nach Zugabe von 10 ccm Wasser und ergab mit 2 ccm 10-proz. Ammoniak eine feinkristalline Fällung. Die Ätherextrakte lieferten nach Waschen, Trocknen (Na_2SO_4) und Einengen i. Vak. bei ca. 20° einen teilweise kristallinen Rückstand (152 mg), der in 40 ccm *Aceton* gelöst und hierauf unter CO_2 mit 4 ccm *Chrom(II)-chlorid*-Lösung*) behandelt wurde. Aus der nach 20 Min. filtrierten, mit 10 ccm Wasser versetzten Mischung destillierte man i. Vak. das *Aceton* möglichst weitgehend ab. Die verbliebene wäbr. Suspension wurde mit 30 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und mit *Benzol* extrahiert. Die übliche Aufarbeitung ergab 126 mg eines harzigen Rohproduktes, das nach dem Dünnschichtchromatogramm aus etwa gleichen Mengen *IV* (R_F 0.21) und dem gesätt. *Sa-Keton II* (R_F 0.50) bestand. Chromatographie an 20 g Al_2O_3 (Akt.-St. I) und Elution mit *Benzin* + 5% Triäthylamin lieferten 38 mg *II* vom Schmp. 210–213° (aus *Aceton/Wasser*) und $[\alpha]_D^{25}$: +39.2° ($c = 0.60$). Mit *Benzin* + 10% Triäthylamin erhielt man 20 mg (14% d. Th.) des gewünschten ungesätt. *Ketons IV* vom Schmp. 218–222° (aus *Aceton/Wasser*) und $[\alpha]_D^{25}$: +90.7° ($c = 0.48$), nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm identisch mit authent. *Δ⁴-Solanidenon-(3)* (Lit.¹¹): Schmp. 213–216.5°, $[\alpha]_D^{25}$: +89.0°).

3-Acetoxy-Δ^{3,5}-solanidadien (V): 500 mg *Δ⁴-Solanidenon-(3) (IV)* wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 15 ccm *Acetylchlorid* unter Argon am Steigrohr zum Sieden erhitzt, wobei Gasstrom und Wärmezufuhr so einreguliert wurden, daß laufend etwas *Acetylchlorid* verdampfte und die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb von 7–8 Stdn. auf 105–110° anstieg. Beim Erkalten kristallisierten 442 mg *V-Hydrochlorid* als Nadeln, die beim Waschen mit Äther fast farblos erhalten wurden; Schmp. 248–260° (Zers.).

Zur Gewinnung der freien Base wurde die Lösung des *Hydrochlorids* in 10 ccm *Methanol* mit 20 ccm Wasser und 5 ccm *n NaOH* versetzt und sofort 3 mal mit Äther extrahiert. Die mit Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Ätherextrakte ergaben 393 mg (71% d. Th.) rohes kristallines *V*. Dünnschichtchromatographisch ließ sich neben *V* (R_F 0.72) noch Ausgangsmaterial *IV* (R_F 0.21) nachweisen. Deshalb wurde das Rohprodukt in *Hexan* + 1% *Essigester* gelöst und an 40 g Al_2O_3 (Akt.-St. III**) chromatographiert. Elution mit dem gleichen Gemisch ergab dünnschichtchromatographisch einheitliches *Enolacetat V*, Nadeln vom Schmp. 159.5–161.5° (aus *Aceton*), $[\alpha]_D^{25}$: –76.8° ($c = 0.42$), λ_{max} 235 nm ($\log \epsilon = 4.26$) in *n-Hexan*. — Zur Analyse wurde bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_2$ (437.7) Ber. C 79.59 H 9.90 N 3.20 Gef. C 79.35 H 9.83 N 3.39

*IR-Banden*³²): 695, 778, 797, 806, 824, 840, 853, 856, 874, 905, 920(s), 957, 969, 975, 992, 1006, 1019, 1042, 1065, 1078, 1082, 1104, 1112, 1124(s), 1145(s), 1170, 1197(s), 1217(s), 1223(s), 1238, 1250, 1262, 1273, 1292, 1312, 1335, 1346, 1368(s), 1379(s), 1390, 1640 und 1673 (Dien, CC-Valenzschwingung), 1755/cm (Estercarbonyl im *Enolacetat*).

Solanidin (Δ⁵-Solanidenol-(3β), VI): Die mit einigen Tropfen verd. Natronlauge stabilisierte Lösung von 50 mg *Natriumborant* in 5 ccm *Methanol* tropfte man innerhalb von 30 Min. zu der siedenden Lösung von 80 mg des *Enolacetats V* (Schmp. 158–160°) in 10 ccm

*) 10 g Zinkstaub, 0.8 g Quecksilber(II)-chlorid, 10 ccm Wasser und 0.5 ccm konz. Salzsäure wurden 5 Min. geschüttelt. Nachdem man die überstehende Flüssigkeit abgegossen hatte, wurden 20 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben sowie 5 g *Chrom(III)-chlorid-hexahydrat* unter CO_2 portionsweise eingetragen. Die himmelblaue Lösung wurde bis zum Gebrauch unter CO_2 aufbewahrt (vgl. l. c.¹⁹).

**) Bei Chromatographie an Al_2O_3 der Akt.-St. I wurde aus *V* quantitativ das Ausgangsketon *IV* zurückgebildet.

Methanol und 2.5 ccm Äther. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 1.5 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Nachdem man eine weitere Stde. im Sieden belassen hatte, gab man 10 ccm 5-proz. Ammoniak und 50 ccm Äther hinzu. Die 2mal mit Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Ätherextrakte lieferten 77 mg Rückstand, der, in Benzol gelöst, an 20 g Al_2O_3 (Akt.-St. II) chromatographiert wurde. Elution mit anfänglich 0.1%, ab Frakt. 7 mit 0.3% Methanol in Benzol ergab (Frakt. 13–17) 55 mg (75% d. Th.) *Solanidin* (VI). Aus Isopropylalkohol/Wasser Nadeln vom Schmp. 214.5–216.5° und $[\alpha]_D^{20}$: -23.4° ($c = 0.64$) (Lit.⁹): Schmp. 219°, $[\alpha]_D^{20}$: -27.3° . VI erwies sich nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm (R_F 0.14) mit authent. *Solanidin* aus *S. tuberosum* als identisch.
