

Klaus Schreiber und Christian Horstmann¹⁾

Solanum-Alkaloide, LXXV²⁾

Dehydrierung von Demissidin mit Quecksilber(II)-acetat bzw. *N*-Brom-succinimid

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

(Eingegangen am 4. April 1966)

Dehydrierung des Indolizidinringsystems von Demissidin (5 α .22 α H.25 β H-Solanidanol-(3 β), **1**) mit Quecksilber(II)-acetat bzw. *N*-Brom-succinimid führt zu den als Perchlorat isolierten Imoniumsalzen des $\Delta^{22(N)}$ -5 α .25 β H-Solanidenols-(3 β) (**4**) und des $\Delta^{16(N)}$ -5 α .22 α H.25 β H-Solanidenols-(3 β) (**5**). Oxydation des Hauptproduktes **4** (etwa 70–80% des Gemisches) mit H₂O₂ in alkalischem Medium liefert (2*S*)-3 β -Hydroxy-22-oxo-22.23-seco-5 α -solanidansäure-(23) (16 β -[(2*S*)-2-Methyl-3-carboxy-propyl-(1)-amino]-3 β -hydroxy-5 α -22.23-dinor-cholansäurelactam-(22 \rightarrow N), **11**). Dieses Abbauprodukt wird durch den Methylester **12** sowie die *O*(3)-Acetyl-Derivate **13** und **14** charakterisiert. Im Gegensatz zu Demissidin (**1**) werden 22-iso-Demissidin (5 α .22 β H.25 β H-Solanidanol-(3 β), **2**) und das an C-22 und C-25 stereoisomere 5 α .22 β H.25 α H-Solanidanol-(3 β) (**3**) nicht oder mit nur geringen Ausbeuten durch Quecksilber(II)-acetat dehydriert.

Alle Versuche, das Indolizidinringsystem der Solanidan-Alkaloide vom Typ des Solanidins ($\Delta^{5-22\alpha}H.25\beta H$ -Solanidenol-(3 β))³⁾ u. a. durch Abbau nach *Hofmann* bzw. *von Braun* zu öffnen sowie diese Verbindungen in stickstofffreie Steroide zu überführen, waren bisher erfolglos⁴⁾. Lediglich in einem Amer. Patent⁵⁾ wird die Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung einiger natürlicher Solanidane und ihrer Derivate zu den entsprechenden $\Delta^{22(N)}$ -Imoniumsalzen beschrieben. Diese Befunde veranlaßten uns, die Dehydrierung der Solanidane mit Quecksilber(II)-acetat und darüber hinaus mit *N*-Brom-succinimid näher zu untersuchen sowie außerdem zu prüfen, ob auf diesem Weg ein weitergehender Abbau des heterocyclischen Ringsystems dieser Alkaloide möglich ist.

¹⁾ Teil der Dissertat. *Chr. Horstmann*, Univ. Halle 1965.

²⁾ LXXIV. Mitteil.: *G. Adam* und *K. Schreiber*, *Chem. Ber.* **99**, 3173 (1966), vorstehend.

³⁾ Vgl. *H.-G. Boit*, *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960*, S. 758, Akademie-Verlag, Berlin 1961; *V. Prelog* und *O. Jeger*, in: *The Alkaloids — Chemistry and Physiology (Manske-Holmes)*, Bd. III, S. 247, und Bd. VII, S. 343, Academic Press, Inc., New York 1953 bzw. 1960; *K. Schreiber*, ebenda Bd. X (im Druck); zur Nomenklatur vgl. *K. Schreiber*, *Z. Chem.* **3**, 346 (1963).

⁴⁾ Vgl. *C. Schöpf* und *R. Hermann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 298 (1933); *A. Soltys*, ebenda **66**, 762 (1933); *K. Schaffnit*, Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1932; *H. Dieterle* und *H. Rochelmeyer*, *Arch. Pharmaz.* **273**, 532 (1935); *S. Szpilfogel*, Dissertat. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich 1942; vgl. auch *L. H. Briggs*, *W. E. Harvey*, *R. H. Locker*, *W. A. McGillivray* und *R. N. Seelye*, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 3013 (Abbauversuch mit Demissidin-*N*-oxid).

⁵⁾ *Riker Research Laboratories, Inc.*, Los Angeles (übertr. von *M. Tanabe* und *J. W. Bolger*), *Amer. Pat.* 2 911 402 vom 11. 12. 1956, ausgegeben 3. 11. 1959, *C. A.* **54**, 2396 (1960), *C.* 1966, 4-1741.

Die von *Gadamer*⁶⁾ in die Alkaloidchemie eingeführte Dehydrierung tertiärer Amine mit Quecksilber(II)-acetat ist vor allem von *Leonard* und Mitarbb.⁷⁻⁹⁾ eingehend untersucht worden. Danach wird primär durch ein HgOCOCH₃-Kation über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs ein *N*-mercurierter Komplex gebildet. Durch Angriff eines Acetat-Anions auf ein benachbartes Wasserstoffatom, das als Proton eliminiert wird, kommt es zu einem Zerfall dieses Komplexes unter Ausbildung einer CN-Doppelbindung. Das dabei entstehende Quecksilber reagiert mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat zu schwerlöslichem Quecksilber(I)-acetat, das aus der Reaktionslösung ausfällt und dessen Menge ein Maß für den Grad der Umsetzung darstellt. Die nach dem stereoelektronischen Prinzip verlaufende bimolekulare Eliminierung erfordert die transplanare Anordnung sämtlicher an der Reaktion beteiligter Zentren, d. h. *trans*-Stellung des zu eliminierenden Wasserstoffatoms zum einsamen N-Elektronenpaar; dabei reagieren tertiäre CH-Gruppen sehr viel schneller als sekundäre oder primäre^{7,10)}. Durch Zusatz von Dinatrium-äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) konnte *Knabe*¹¹⁾ die bei der Dehydrierung oft auftretenden Nebenreaktionen — Überoxydation, Bildung mercurierter Produkte — unterdrücken; das entstehende Quecksilber fällt in diesem Fall in elementarer Form aus.

Aliphatische tertiäre Amine lassen sich auch mit *N*-Brom-succinimid (NBS) dehydrieren^{12,13)}. Allerdings wurde diese Reaktion bisher nur bei einfachen Verbindungen angewendet. Als Reaktionsprodukte ließen sich sekundäres Amin und Aldehyd isolieren, die durch Hydrolyse intermediär gebildeter Zwischenprodukte entstehen. Über die sterischen Voraussetzungen dieser Reaktion liegen in der Literatur keine Angaben vor. Rein aromatische bzw. gemischt substituierte aliphatisch-aromatische Amine werden durch NBS schnell und mit guter Ausbeute im Kern bromiert¹³⁾.

Um Störungen durch die Δ^5 -Doppelbindung des Solanidins auszuschließen, verwendeten wir für unsere Untersuchungen vorerst Demissidin ($5\alpha,22\alpha\text{H},25\beta\text{H}$ -Solanidanol-(3 β), **1**)³⁾. Wie nunmehr auch durch Röntgenstrukturanalyse von **1**-Hydrojodid bewiesen wurde¹⁴⁾, bieten die natürlichen Solanidane für die Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung günstige strukturelle Voraussetzungen: Der bicyclisch gebundene Stickstoff besitzt *S*-Konfiguration¹⁵⁾, sein einsames Elektronenpaar steht transplanar zu den Wasserstoffatomen an C-16 (16*S*), C-22 (22*R*) und C-26; die Kohlen-

6) *J. Gadamer*, Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **29**, 156 (1919).

7a) *N. J. Leonard*, *A. S. Hay*, *R. W. Fulmer* und *W. W. Gash*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 439 (1955); 7b) *N. J. Leonard*, *L. A. Miller* und *P. D. Thomas*, ebenda **78**, 3463 (1956); 7c) *N. J. Leonard* und *D. F. Morrow*, ebenda **80**, 371 (1958).

8a) *N. J. Leonard* und *F. P. Hauck jr.*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5279 (1957); 8b) *N. J. Leonard* und *A. G. Cook*, ebenda **81**, 5627 (1959); *N. J. Leonard* und *W. K. Musker*, ebenda **81**, 5631 (1959); 8c) *N. J. Leonard* und *W. K. Musker*, ebenda **82**, 5148 (1960).

9) Vgl. *J. Szmuszkovicz*, Advances org. Chem. **4**, 1 (1963).

10) Vgl. auch *F. Bohlmann* und *Ch. Arndt*, Chem. Ber. **91**, 2167 (1958); *F. Bohlmann*, *W. Weise*, *D. Rahtz* und *Ch. Arndt*, ebenda **91**, 2176 (1958); *F. Bohlmann*, ebenda **92**, 1798 (1959); *H. Möhrle*, Arch. Pharmaz. **297**, 474 (1964); **299**, 122 (1966) sowie weitere hier zitierte Lit.

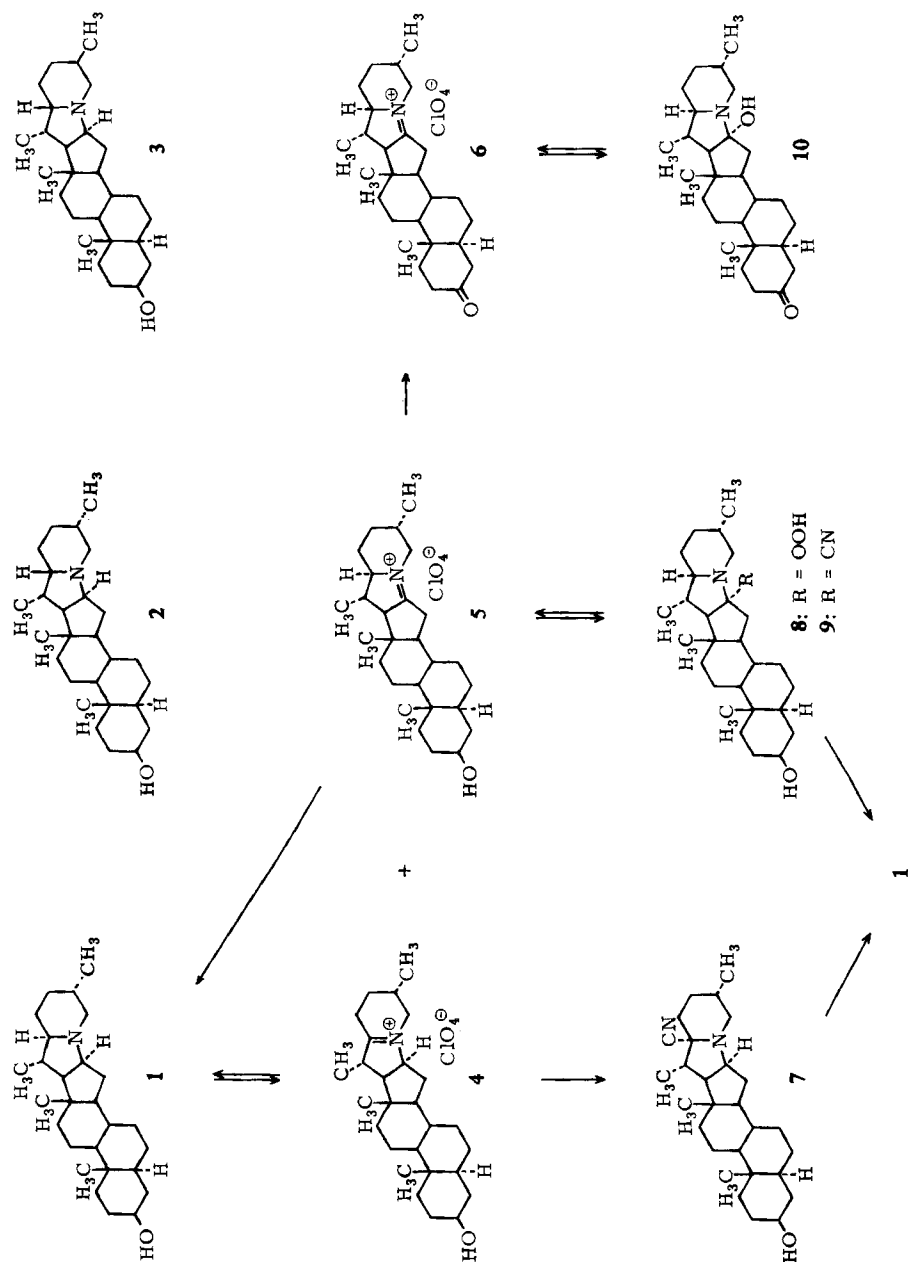
11) *J. Knabe*, Arch. Pharmaz. **292**, 416 (1959); Pharmazie **20**, 741 (1965).

12) *S. Dunstan* und *H. B. Henbest*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4905.

13) *L. Horner*, *E. Winkelmann*, *K. H. Knapp* und *W. Ludwig*, Chem. Ber. **92**, 288 (1959); vgl. *L. Horner* und *E. H. Winkelmann*, Angew. Chem. **71**, 349 (1959).

14) *E. Höhne*, *K. Schreiber*, *H. Ripperger* und *H.-H. Worch*, Tetrahedron [London] **22**, 673 (1966).

15) Zur Konfigurationskennzeichnung asymmetrischer Stickstoffatome durch *R* und *S* nach der Sequenzregel vgl. *R. S. Cahn*, *C. K. Ingold* und *V. Prelog*, Experientia [Basel] **12**, 81 (1956); *G. Bernáth*, Nature [London] **189**, 304 (1961).



stoffatome 16 und 22 sind tertiär und somit im Vergleich zur 26-Methylen-Gruppe begünstigt. Diese sterischen Verhältnisse werden durch das Auftreten einer *Bohlmann-Bande*¹⁶⁾ mittlerer Intensität bei 2700–2810/cm bestätigt¹⁴⁾.

16) F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **69**, 641 (1957); *Chem. Ber.* **91**, 2157 (1958).

Beim Erhitzen von Demissidin (1) mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat in 50-proz. Essigsäure auf dem Dampfbad begann nach 5 Min. die Abscheidung von Quecksilber(I)-acetat; nach 1.5 Stdn. entsprach die abgeschiedene Menge einem Umsatz von 97% d. Th. Aus der gelben Reaktionslösung wurde in 40-proz. Ausbeute ein Produkt isoliert, das nach Überführung in das Perchlorat die für Imoniumsalze charakteristischen IR-Banden bei 1663 und 1711/cm¹⁷) sowie eine schwache breite Bande bei 2025/cm¹⁸) aufwies. Im Dünnschichtchromatogramm an Al₂O₃ (Entwicklung mit Benzol/Methanol 10:1) ließen sich 2 Substanzen mit den R_F-Werten 0.10 (Hauptprodukt) und 0.49 feststellen; Demissidin (R_F 0.81) war nicht mehr nachzuweisen.

Zum gleichen Ergebnis führte die Dehydrierung nach Knabe¹¹⁾ unter Zusatz von ÄDTA. Die jodometrische Bestimmung des ausgeschiedenen Quecksilbers nach Rupp¹⁹⁾ ergab einen Umsatz von 92% d. Th.; die präparative Ausbeute an Imoniumsalz betrug hierbei 70%.

Das nach beiden Verfahren gewonnene Reaktionsprodukt erwies sich als ein Gemisch von $\Delta^{22(N)}$ -5 α .25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (4) als Hauptkomponente (R_F 0.10) und $\Delta^{16(N)}$ -5 α .22 α H.25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (5) (R_F 0.49), deren präparative Trennung und Strukturermittlung im folgenden beschrieben werden.

Das Perchlorat 4 vom R_F 0.10 ließ sich bereits durch fraktionierte Kristallisation des Gemisches in reiner Form gewinnen. Seine Imoniumsalzstruktur wird durch IR-Banden bei 1663 und 2020/cm bestätigt. Wie andere Imoniumverbindungen⁹⁾ konnte auch 4 durch katalytische Hydrierung, Reduktion mit Lithiumalanat oder Natriumborant bzw. durch Erhitzen mit Natrium-1.2-propylenglykolat in 1.2-Propylenglykol²⁰⁾ glatt wieder in die tertiäre Ausgangsbasis 1 übergeführt werden. Mit KCN erhielt man 2 α -Cyan-5 α .25 β H-solanidanol-(3 β) (7). Die Einführung der Cyangruppe ist durch eine neu auftretende IR-Bande bei 2218/cm^{8a)} sowie durch das Fehlen der Imoniumbanden erkennbar. Die Konfiguration von 7 an C-22 ist nicht bewiesen, doch dürfte ein rückseitiger Angriff des Cyanid-Ions unter Ausbildung der (22*R*)-Konfiguration sehr wahrscheinlich sein. Auch Verbindung 7 ließ sich wie 4 durch katalytische Hydrierung sowie durch LiAlH₄, NaBH₄ bzw. Natrium-1.2-propylenglykolat zu Demissidin (1) reduzieren.

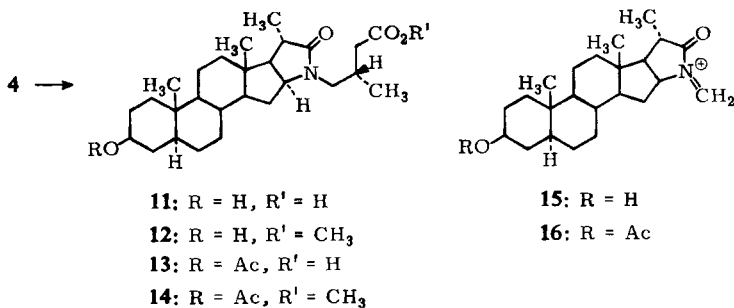
Die $\Delta^{22(N)}$ -Doppelbindung des Dehydrierungsprodukts 4 wurde durch dessen Oxydation mit H₂O₂ in alkalischem Medium zu (2*S*)-3 β -Hydroxy-22-oxo-22.23-seco-5 α -solanidansäure-(23) (16 β -[*(2S)*-Methyl-3-carboxy-propyl-(1)-amino]-3 β -hydroxy-5 α -22.23-dinor-cholansäurelactam-(22 \rightarrow N), 11) bewiesen. Diese Säure kann nur durch oxydativen Abbau des $\Delta^{22(23)}$ -Enamins entstanden sein, das mit der Imoniumbase von 4 im Gleichgewicht steht. Die Struktur von 11 ergab sich aus Elementar-

¹⁷⁾ N. J. Leonard und W. W. Gash, J. Amer. chem. Soc. 76, 2781 (1954); D. E. Edwards, F. H. Clarke und B. Douglas, Canad. J. Chem. 32, 235 (1953).

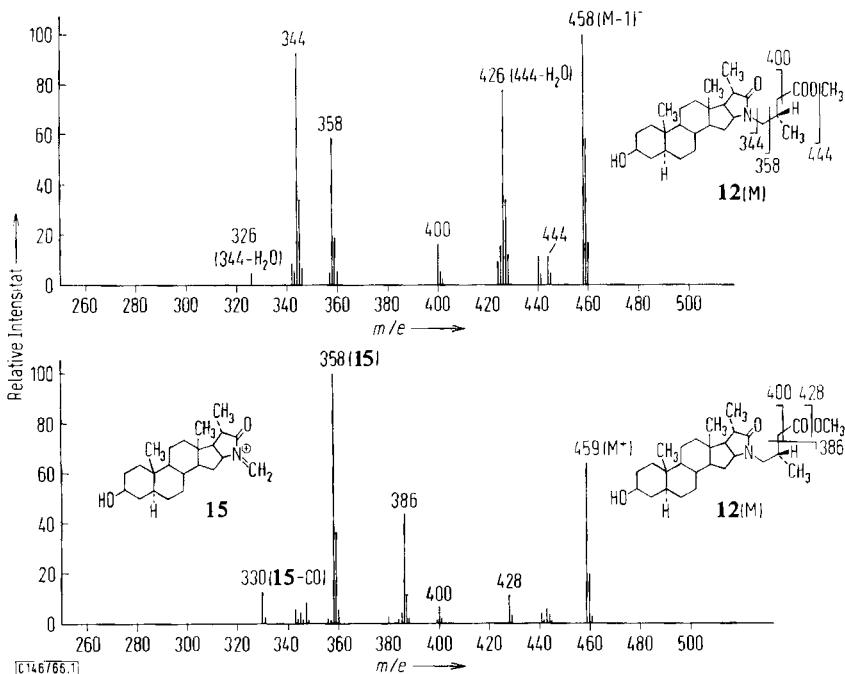
¹⁸⁾ N. J. Leonard und Mitarbb.^{7a)} fanden bei einem durch Dehydrierung von Chinolizidin erhaltenen Imoniumsalz ebenfalls eine schwache IR-Bande bei 2025/cm.

¹⁹⁾ Vgl. G. O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 3. Aufl., S. Hirzel Verlag, Leipzig 1954.

²⁰⁾ Vgl. hierzu auch K. Schreiber und H. Rönsch, Tetrahedron [London] 21, 645 (1965).



analyse, Elektronenanlagerungs-²¹⁾ und Elektronenstoß-Massenspektrum²²⁾ (vgl. Abbild.) sowie aus den IR-spektroskopischen Daten der freien Säure **11**, ihres mit Diazomethan gewonnenen Methylesters **12**, der *O*(3)-Acetyl-Verbindung **13** und des *O*(3)-Acetyl-Methylesters **14** (siehe Versuchsteil). Dem charakteristischen Hauptfragment mit *m/e* 358 im Elektronenstoß-Massenspektrum von **11** und **12** (vgl. Abbild.) dürfte Struktur **15** zukommen, wie durch exakte Massenbestimmungen am



²¹⁾ Zur Methodik vgl. *M. von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmeler und K. Schreiber, Experientia [Basel] 19, 178 (1963); M. von Ardenne, K. Steinfelder und R. Tümmeler, Z. Chem. 5, 287 (1965).*

²²⁾ Vgl. *H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. II: Steroids, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes, Holden-Day, Inc., San Francisco-London-Amsterdam 1964.*

entsprechenden *O*(3)-Acetyl-Fragment-Ion **16** (m/e 400.2851 = $C_{25}H_{38}NO_3^+$)²³) im Massenspektrum von **14** gesichert wurde.

Das bei Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von Demissidin (**1**) entstandene Nebenprodukt $\Delta^{16(N)}$ -5 α ,22 α H,25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (**5**) vom R_F 0.49 ließ sich durch fraktionierte Kristallisation bzw. Chromatographie nicht rein abtrennen; man erhielt es jedoch auf einem Umweg. So fiel bei der H_2O_2 -Oxydation des Perchloratgemisches (**4** + **5**), die ebenfalls (aus **4**) zur 22,23-Seco-solanidansäure **11** führte, eine schwerlösliche Verbindung aus, welche sich mit Perchlorsäure in das Imoniumsalz **5** zurückverwandeln ließ. Dieses zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 1711/cm. Dehydrierung der 3 β -Hydroxy-Gruppe von **5** mit Chromsäure (*Kilian-Reagens*²⁴) und Fällen des Oxydationsprodukts mit Natronlauge ergab ein 3-Oxocarbinolamin, das sich in allen Eigenschaften mit dem bereits bekannten²⁵), aus Dihydratomatidin B dargestellten 16 α -Hydroxy-5 α ,22 α H,25 β H-solanidanon-(3) (**10**) als identisch erwies. Ebenso zeigten die aus **10** mit Perchlorsäure gewonnenen Imoniumsalze **6** keine Unterschiede.

Mit KCN lieferte das Perchlorat **5** 16 α -Cyan-5 α ,22 α H,25 β H-solanidanol-(3 β) (**9**). Beide Verbindungen ließen sich, ebenso wie **4** und **7**, zu Demissidin (**1**) reduzieren.

Die Konstitution der aus $\Delta^{16(N)}$ -Solanidenol-(3 β)-perchlorat **5** mit H_2O_2 in alkalischem Medium erhältlichen schwerlöslichen Verbindung ist nicht völlig geklärt. Es könnte sich hier um das 16 α -Hydroperoxy-5 α ,22 α H,25 β H-solanidanol-(3 β) (**8**) handeln. Die Substanz lieferte schwankende Analysenwerte; im IR-Spektrum finden sich keine Banden für C=C- oder C=N-Doppelbindungen; bei Abwesenheit von H_2O_2 entsteht die Verbindung nicht.

Rieche und Mitarbb. erhielten aus Carbinolaminen und Alkylhydroperoxiden α -Alkylperoxyamine²⁶), aus Enaminen und H_2O_2 jedoch Dimere, deren zum Stickstoff α -ständige C-Atome durch eine Peroxybrücke verbunden sind und die in Lösung im Gleichgewicht mit Enamin und H_2O_2 vorliegen²⁷).

Nach den vorliegenden Befunden verläuft die Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von Demissidin (**1**) unter Bildung sowohl der $\Delta^{22(N)}$ - als auch der $\Delta^{16(N)}$ -Imoniumverbindung **4** und **5**. Dabei ist die Einführung der endocyclischen $\Delta^{22(N)}$ -Doppelbindung begünstigt; nach den Ergebnissen der H_2O_2 -Oxydation besteht das Dehydrierungsprodukt zu 67% aus **4** und zu 33% aus **5**. Beide Imoniumsalze unterscheiden sich beträchtlich in ihren Drehwerten ($[\alpha]_D$ von **4**: -56.8° , von **5**: -104.7° , in Methanol). Aus den gefundenen Drehwerten der bei Dehydrierung erhaltenen Gemische (bei Umsetzung in Gegenwart von ÄDTA $[\alpha]_D$: -70.6° , in Abwesenheit von ÄDTA $[\alpha]_D$: -66.0°) errechnet sich ein **4**:**5**-Verhältnis von 71:29% bzw. 81:19%.

Bei Dehydrierung von Demissidin (**1**) mit *N*-Brom-succinimid in Dioxan/Wasser bei Raumtemperatur nach einem von *Dunstan* und *Henbest*¹²) angegebenen Verfahren beobachtete man kurz nach dem Zusammengeben der Komponenten eine kräftige Gelbfärbung, die nach einigen Minuten wieder verschwand. Das nach Zugabe

²³) Aufgenommen mit einem doppelfokussierenden AEI-Massenspektrometer MS 9.

²⁴) Lösung von 53 g Chrom(VI)-oxid in 80 g 96-proz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser; vgl. *H. Killian*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 676 (1913).

²⁵) *Y. Sato* und *H. G. Latham jr.*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3146 (1956).

²⁶) *A. Rieche*, *E. Schmitz* und *E. Beyer*, Chem. Ber. **92**, 1206 (1959).

²⁷) *A. Rieche*, *E. Schmitz* und *E. Beyer*, Chem. Ber. **92**, 1212 (1959).

von Natriumcarbonatlösung in 85-proz. Ausbeute ausfallende Reaktionsprodukt lieferte ein Perchlorat, welches sich nach dem Dünnschichtchromatogramm, IR-Spektrum, Drehwert ($[\alpha]_D$: -67.2° in Methanol) und dem Ergebnis der H_2O_2/OH^\ominus -Oxydation mit dem bei Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung erhaltenen Gemisch der Imoniumsalze **4** und **5** als identisch erwies. Die NBS-Dehydrierung des Indolizidin-Ringsystems von **1** führt somit zu den gleichen Reaktionsprodukten wie jene mit Quecksilber(II)-acetat und dürfte also analogen stereoelektronischen Einflüssen unterworfen sein.

Im Gegensatz zu Demissidin (**1**) wurden 22-iso-Demissidin ((NS)-5 α .22 β H.25 β H-Solanidanol-(3 β), **2**)^{14,25,28} sowie das an C-22 und C-25 stereoisomere (NS)-5 α .22 β H.-25 α H-Solanidanol-(3 β) (**3**)^{14,28,29} durch Quecksilber(II)-acetat/ÄDTA unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht bzw. in nur sehr geringer Ausbeute dehydriert. In beiden Verbindungen liegt *cis*-Stellung des einsamen N-Elektronenpaars und des C-22-Wasserstoffatoms vor¹⁴); die Dehydrierung nach C-16 dürfte wie bei Demissidin (**1**) auch im Falle von **2** und **3** benachteiligt sein und daher langsam verlaufen.

Wir danken Herrn Dr. R. Tümmler, Forschungsinstitut Manfred von Ardenne, Dresden, für die Aufnahme der Elektronenanlagerungs-Massenspektren, Herrn Dr. H. Budzikiewicz, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig, für Aufnahme und Interpretation der Elektronenstoß-Massenspektren sowie Fräulein E. Mielke für zuverlässige technische Mitarbeit. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. W. Knobloch und Frau F. Knobloch†, Institut für Pharmakologie des medizinisch-biologischen Forschungszentrums Berlin-Buch der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach *Boëtius* bestimmt und sind korrigiert. — Die spezif. Drehungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in Chloroform gemessen. — Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 in Nujol, die UV-Spektren mit dem Zeiss-Universalspektrophotometer VSU 1 (Quarzprisma) aufgenommen. Die Elektronenanlagerungs-Massenspektren wurden mit dem Dresdener Molekül-Massenspektrographen²¹⁾, die Elektronenstoß-Massenspektren mit einem Atlas-Massenspektrometer CH 4 (Ionisierungsenergie 70 eV, Ionisierungsstrom 30 μ A, direkte Probeführung) bzw. mit einem doppelfokussierenden AEI-Massenspektrometer MS 9 erhalten. — Für die Mikroelementaranalysen trocknete man die Substanzen bei 110° i. Hochvak. über P_2O_5 /Paraffin bis zur Gewichtskonstanz. — Zur Säulenchromatographie verwendeten wir Kieselsäuregel (VEB Feinchemie Eisenach), das 45 Min. in einer Kugelmühle mahlen und anschließend durch ein 0.5 mm-Sieb gegeben wurde. — Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Glasplatten der Größe 13 \times 25 cm durch Aufgießen und gleichmäßiges Verteilen einer Suspension von 13 g Al_2O_3 (VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, 10% Gipszusatz) in 16 ccm 0.1 n NaOH bzw. 6 g Kieselgel G (Merck) in 13 ccm Wasser beschichtet. Die Al_2O_3 -Platten wurden zur Aktivierung 2 Stdn. bei 120° erhitzt, die Kieselgel-Platten vor ihrer Verwendung mindestens 36 Stdn. bei Raumtemp. getrocknet. Die Detektion der Verbindungen erfolgte nach aufsteigender Entwicklung der Chromatogramme mit Jodlösung (1 g Jod + 2 g KJ/l Wasser). Die angegebenen R_F -Werte sind nicht streng reproduzierbar und stellen Mittelwerte aus verschiedenen Bestimmungen dar.

²⁸⁾ Y. Sato und N. Ikekawa, J. org. Chemistry **26**, 1945 (1961); vgl. K. Schreiber, Chr. Horstmann und G. Adam, Chem. Ber. **97**, 2368 (1964).

²⁹⁾ Y. Sato, H. G. Latham jr. und E. Mosettig, J. org. Chemistry **22**, 1496 (1957).

Dehydrierung von Demissidin (1) mit Quecksilber(II)-acetat/ÄDTA: 1.00 g **1** in 30 ccm 50-proz. Essigsäure wurde mit einer Lösung von 2.50 g *Quecksilber(II)-acetat* und 2.92 g *ÄDTA* in 12 ccm 1-proz. Essigsäure versetzt und 45 Min. auf dem Dampfbad erhitzt; nach 5–10 Min. setzte die Abscheidung von *Quecksilber* ein. Es wurde vom *Quecksilber* abfiltriert, das Filtrat mit Na_2CO_3 bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung trocknete man über Na_2SO_4 und versetzte mit 0.4 ccm 70-proz. *Perchlorsäure*/Methanol (1:1). Nach 15stdg. Aufbewahren bei 0° hatten sich 0.87 g (69%) farblose Nadeln abgeschieden, die aus Methanol/Äther umkristallisiert wurden: Schmp. 260–265° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: -70.6° ($c = 0.606$, Methanol). Nach dem DC (Al_2O_3 , Benzol/Methanol 10:1) $\Delta^{22(\text{N})}$ -5 α .25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (**4**) (Hauptprodukt, R_F 0.10) und $\Delta^{16(\text{N})}$ -5 α .22 α H.25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (**5**) (R_F 0.49); Demissidin (**1**) (R_F 0.81) war nicht mehr nachzuweisen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{NO}[\text{ClO}_4$ (498.1) Ber. C 65.10 H 8.91 N 2.81 Gef. C 64.77 H 9.05 N 2.96

IR: 1663, 1710 und 2025 (Imoniumsalz) sowie 3500/cm (Hydroxyl).

UV (Äthanol): λ_{max} 223 nm ($\log \epsilon$ 3.08).

Die Bestimmung des abgeschiedenen Quecksilbers nach *Rupp*¹⁹⁾ ergab 97.6 mg Hg, entsprechend einem Umsatz von 92%, bezogen auf **1**.

Dehydrierung von Demissidin (1) mit Quecksilber(II)-acetat ohne Zusatz von ÄDTA: 0.70 g **1** in 30 ccm 50-proz. Essigsäure wurden nach Zugabe von 1.80 g *Quecksilber(II)-acetat* in wenig 1-proz. Essigsäure 1.5 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Es hatten sich 0.88 g *Quecksilber(I)-acetat* (96%, bezogen auf **1**) abgeschieden. Man sättigte das dunkelgelbe Filtrat mit H_2S , zentrifugierte das *Quecksilbersulfid* ab, versetzte mit Na_2CO_3 bis zur schwach alkalischen Reaktion und extrahierte mehrfach mit Äther. Die äther. Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und mit 0.4 ccm 70-proz. *Perchlorsäure*/Methanol (1:1) versetzt. Nach 15stdg. Aufbewahren bei 0° hatten sich schwach gelbliche Nadeln abgeschieden, die aus Methanol/Äther umkristallisiert wurden: 0.34 g (39%) farblose kompakte Nadeln vom Schmp. 252 bis 254° (Zers.) und $[\alpha]_D^{25}$: -66.0° ($c = 0.420$, Methanol). Nach DC (Al_2O_3 , Benzol/Methanol 10:1) und IR-Spektrum nahezu identisch mit dem aus **4** (Hauptkomponente) und **5** bestehenden Gemisch, das bei Dehydrierung von **1** mit *Quecksilber(II)-acetat/ÄDTA* erhalten wird.

Dehydrierung von Demissidin (1) mit N-Brom-succinimid (NBS): 200 mg **1** in 20 ccm Dioxan und 1 ccm Wasser wurden mit 150 mg *NBS* in 1 ccm Dioxan und 0.1 ccm Wasser versetzt. Die dabei auftretende kräftige Gelbfärbung verschwand innerhalb 2 Min. Nach 5 Min. fügte man gesätt. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser zu, saugte den ausgefallenen Niederschlag ab und trocknete ihn i. Vak. über Blaugel. Man erhielt 170 mg (82%) eines gelblich gefärbten Produktes, das in wenig Methanol gelöst und mit 0.1 ccm 70-proz. *Perchlorsäure*/Methanol (1:1) versetzt wurde. Zusatz von Äther lieferte das Perchlorat, kleine Nadeln vom Schmp. 255–260° (Zers.) und $[\alpha]_D^{25}$: -67.2° ($c = 0.522$, Methanol); nach IR-Spektrum und DC (Al_2O_3 , Benzol/Methanol 10:1) nahezu identisch mit den bei *Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung* von **1** erhaltenen Gemischen der Perchlorate **4** und **5**. Daneben ließen sich sehr geringe Mengen Ausgangsverbindung **1** (R_F 0.81) nachweisen.

$\Delta^{22(\text{N})}$ -5 α .25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (**4**): 500 mg des bei Dehydrierung von **1** erhaltenen Gemisches (**4** + **5**) löste man in wenig Methanol und engte bis zur beginnenden Kristallisation ein. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. erhielt man **4** in Form farbloser Plättchen vom Schmp. 270–277° (Zers.) und $[\alpha]_D^{25}$: -56.8° ($c = 0.606$, Methanol); DC (Al_2O_3 , Benzol/Methanol 10:1): R_F 0.10, neben Spuren von **5** vom R_F 0.49.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{NO}[\text{ClO}_4$ (498.1) Ber. C 65.10 H 8.91 N 2.81 Gef. C 64.82 H 8.96 N 2.93

IR: 1663 und 2020 (Imoniumsalz) sowie 3525/cm (Hydroxyl).

UV (Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 219 nm (3.27), 325 nm (1.05).

^{116}N -5 α .22 α H.25 β H-Solanidenol-(3 β)-perchlorat (5): 100 mg 16 α -Hydroperoxy-5 α .22 α H.-25 β H-solanidanol-(3 β) (8) in 30 ccm Äther wurden mit 0.04 ccm 70-proz. Perchlorsäure/Methanol (1:1) versetzt. Nach 15stdg. Aufbewahren bei 0° hatten sich 107 mg farblose Nadeln abgeschieden: Schmp. 302° (Zers.) und $[\alpha]_D^{18}$: -104.7° ($c = 0.524$, Methanol); DC (Al_2O_3 , Benzol/Methanol 10:1): R_F 0.49.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{NO}_4$ (498.1) Ber. C 65.10 H 8.91 N 2.81 Gef. C 64.97 H 8.86 N 2.99
 IR: 1711 und 2025 (Imonium) sowie 3538/cm (Hydroxyl).
 UV (Äthanol): λ_{max} 225.5 nm ($\log \epsilon$ 3.40).

16 α -Hydroxy-5 α .22 α H.25 β H-solanidanon-(3) (10): 50 mg Perchlorat 5 in 0.4 ccm Eisessig und 10 ccm Aceton versetzt man mit 0.17 ccm Kiliani-Reagens²⁴), schüttelte 30 Min. bei Raumtemp., dekantierte von abgeschiedenen grünen Harztropfen und fügte das doppelte Volumen Wasser sowie 4n NaOH bis zur alkalischen Reaktion zu. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 31 mg (77%) vom Schmp. 129–136°, nach dem IR-Spektrum völlig identisch mit authent. 10 vom Schmp. 132–137°, dargestellt aus Dihydrotomatidin B²⁵) (Lit.²⁵): Schmp. 138–143°).

IR: 1712 (6-Ring-Keton) und 3490/cm (Hydroxyl).

^{116}N -5 α .22 α H.25 β H-Solanidenon-(3)-perchlorat (6): 20 mg des Carbinolamins 10 in 10 ccm Äther wurden mit 0.04 ccm 70-proz. Perchlorsäure/Methanol (1:10) versetzt. Nach 15stdg. Stehenlassen bei 0° hatten sich farblose Plättchen vom Schmp. 272–275° (Zers.) abgeschieden.

IR: 1709 (6-Ring-Keton und Imoniumsalz) sowie 2020/cm (Imoniumsalz).

22 α -Cyan-5 α .25 β H-solanidanol-(3 β) (7): 200 mg 4 wurden in einer Lösung von 200 mg Kaliumcyanid in 20 ccm Wasser suspendiert; bis zur Klärung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge lieferten nach Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen i. Vak. unter Stickstoff 165 mg (97%) gelblichen Rückstand, der aus Methanol/Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 180–184° (Zers.) und $[\alpha]_D^{18}$: +25.0° ($c = 0.482$) kristallisierte.

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}$ (424.6) Ber. C 79.20 H 10.45 N 6.60 Gef. C 79.50 H 10.63 N 6.53
 IR: 2218 (Cyan) und 3554/cm (Hydroxyl).

16 α -Cyan-5 α .22 α H.25 β H-solanidanol-(3 β) (9): 100 mg 5 gaben mit 100 mg KCN in 10 ccm Wasser und Aufarbeiten, wie für 7 beschrieben, 78 mg (91%) 9, das aus Methanol/Wasser in kleinen Nadeln vom Schmp. 191–192° und $[\alpha]_D^{18}$: -9.3° ($c = 0.420$) kristallisierte.

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}$ (424.6) Ber. C 79.20 H 10.45 N 6.60 Gef. C 79.32 H 10.58 N 6.75
 IR: 2212 (Cyan) und 3400/cm (Hydroxyl).

Demissidin (5 α .22 α H.25 β H-Solanidanol-(3 β), 1)

a) Durch katalytische Hydrierung von 4: 50 mg 4 in 5 ccm Eisessig wurden nach Zugabe von 20 mg PtO_2 5 Stdn. bei Raumtemp. hydriert. Übliche Aufarbeitung und Kristallisation aus Methanol/Wasser lieferten 35 mg (87%) filzige Nadeln vom Schmp. 216–218°.

b) Durch NaBH_4 -Reduktion von 4: 50 mg 4 und 25 mg NaBH_4 in 20 ccm Methanol ließ man 4 Stdn. bei Raumtemp. stehen, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzte den Rückstand mit Wasser und schüttelte mit Methylenchlorid aus. Nach Abdestillation des Methylenchlorids i. Vak. wurde der farblose amorphe Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 32 mg (80%) Nadeln vom Schmp. 216–218°.

c) Durch LiAlH_4 -Reduktion von 4: 25 mg 4 wurden in 10 ccm Äther suspendiert und mit 50 mg LiAlH_4 8 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser

filtrierte man die Ätherlösung ab und trocknete sie über Na_2SO_4 . Abdestillieren i. Vak. und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol/Wasser lieferten 16 mg (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 215–217°.

d) *Durch Reduktion von 4 mit Natrium-1.2-propylenglykolat*: 200 mg **4** wurden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 10 ccm 1.2-Propylenglykol 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe von Wasser fiel ein bräunlicher Niederschlag aus, der an 20 g Kieselgel chromatographiert wurde. Elution mit Essigester lieferte 117 mg **1**, das aus Methanol/Wasser in Nadeln vom Schmp. 216–218° kristallisierte.

e) *Durch Reduktion von 5, 7, 8 bzw. 9 mit den unter a) bis d) angeführten Methoden.*

Alle nach a) bis e) erhaltenen Reduktionsprodukte erwiesen sich nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und DC mit authent. *Demissidin*³⁾ als identisch.

16 α -Hydroperoxy-5 α .22 α H.25 β H-solanidanol-(3 β) (8) und (25S)-3 β -Hydroxy-22-oxo-22.23-seco-5 α -solanidansäure-(23) (16 β -[(2S)-2-Methyl-3-carboxy-propyl-(1)-amino]-3 β -hydroxy-5 α -22.23-dinor-cholansäurelactam-(22 \rightarrow N), 11): 700 mg des bei Dehydrierung von Demissidin (**1**) erhaltenen Gemisches von **4** und **5** in 70 ccm Methanol wurden auf 0° abgekühlt, mit 3.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung und anschließend mit 3.5 ccm 30-proz. wäbr. Kalilauge versetzt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung von Nadeln. Man ließ den Ansatz 15 Stdn. bei 0° stehen, saugte die Kristalle ab und wusch mit Methanol: 42 mg **8** vom Schmp. 140–144° und $[\alpha]_D^{25}$: -36.0° ($c = 0.482$). Durch Zusatz von Wasser zum Filtrat erhielt man noch 135 mg amorphes **8**, das aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde und sich in allen Eigenschaften mit dem direkt auskristallisierten Produkt als identisch erwies. Die Gesamtausbeute an **8** betrug 33%, bezogen auf **4** + **5**.

$\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_3$ (431.6) Ber. C 75.13 H 10.51 N 3.25 Gef. C 76.18 H 10.73 N 3.37

IR: 706, 726, 761, 777, 817, 831, 870, 896, 913, 940, 957, 967, 993, 1008, 1023, 1040, 1068, 1085, 1099, 1123, 1141, 1179, 1203, 1212, 1228, 1234, 1262, 1280, 1297, 1314, 1344, 1379, 1460, 3300 und 3470/cm (Hydroxyl).

Das nach Abtrennung von **8** erhaltene Filtrat wurde mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert und mehrfach mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Trocknen der organ. Phase über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. lieferte 382 mg einer schwach gelben Substanz, die nach DC (Kieselgel G, Methylenchlorid/Methanol 2:1) aus der Hauptkomponente **11** vom R_F 0.27 neben Verunreinigungen mit den R_F -Werten 0.05, 0.12 und 0.63 bestand. An Al_2O_3 (Benzol/Methanol 10:1) wanderte Verbindung **11** nicht. 300 mg wurden, in Essigester gelöst, an 60 g Kieselgel chromatographiert (Elution mit Essigester/Eisessig 149:1, Frakt. zu 20 ccm). Frakt. 3–15 enthielten 28 mg, bestehend aus **11** (R_F 0.27) und einer weiteren Verbindung vom R_F 0.63, Frakt. 18–48 202 mg **11** sowie Frakt. 49–57 33 mg **11** neben Verunreinigungen mit den R_F -Werten 0.12 und 0.05. Der Rückstand der Frakt. 18–48 (**11**) wurde aus Methanol/Wasser unter Zusatz einiger Tropfen 20-proz. Schwefelsäure umkristallisiert: farblose Plättchen vom Schmp. 240–244° und $[\alpha]_D^{25}$: -1.8° ($c = 0.500$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_4$ (445.6) Ber. C 72.77 H 9.73 N 3.14 Gef. C 73.04 H 10.04 N 3.13

Elektronenanlagerungs-Massenspektrum (Verdampfungstemp. 180°, Expositionszeit 10 Sek.): Hauptpeaks bei m/e 444 ($M - 1$), weitere Peaks u. a. bei m/e 358 ($M - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$) und 344 (Abspaltung des Methyl-carboxy-propyl-Restes).

Elektronenstoß-Massenspektrum: Peaks u. a. bei m/e 445 (M^+), 427 ($M - \text{H}_2\text{O}$), 401 ($M - \text{CO}_2$), 400 ($M - \text{CO}_2\text{H}$), 386 ($M - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$), 358 (**15**, Hauptpeak) und 340 (**15** - H_2O).

IR: 731, 745, 772, 804, 842, 861, 882, 912, 937, 942, 967, 1018, 1047, 1085, 1126, 1148, 1185, 1247, 1282, 1309, 1336, 1362, 1384, 1402, 1419, 1451, 1466, 1660 (tert. Amid), 1728 und 3065 (Carboxylgruppe), 3500/cm (Hydroxyl).

Verbindung **11** wurde ausschließlich erhalten, wenn man reines **4** in gleicher Weise mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^\ominus$ oxydierte, während einheitliches **5** unter diesen Bedingungen nur **8** lieferte.

(25*S*)-3 β -Hydroxy-22-oxo-22.23-*seco*-5 α -solanidansäure-(23)-methylester (16 β -[(2*S*)-2-Methyl-3-methoxycarbonyl-propyl-(1)-amino]-3 β -hydroxy-5 α -22.23-dinor-cholansäurelactam-(22 \rightarrow N), **12**): In eine Lösung von 40 mg **11** in 8 ccm Äther und 4 ccm Methanol wurde Diazomethan bis zur schwachen Gelbfärbung eingeleitet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 174° und $[\alpha]_D^{25}$: -4.6° ($c = 0.664$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_4$ (459.6) Ber. C 73.16 H 9.87 N 3.05 Gef. C 72.71 H 9.91 N 3.06

Elektronenanlagerungs-Massenspektrum (Verdampfungstemp. 160°, Expositionszeit 60 Sek.): Hauptpeak bei m/e 458 ($M-1$), weitere zum Teil starke Peaks bei m/e 444, 426, 400, 358, 344 und 326 (vgl. Abbild.).

Elektronenstoß-Massenspektrum: Peaks u. a. bei m/e 459 (M^+), 428, 400, 386, 358 (**15**, Hauptpeak) und 330 (vgl. Abbild.); metastabile Peaks u. a. für die Übergänge 459 \rightarrow 386 ($m/e \sim 325$) und 459 \rightarrow 358 ($m/e \sim 280$).

IR: 727, 788, 793, 846, 871, 893, 912, 922, 944, 970, 1000, 1013, 1054, 1088, 1145, 1173, 1202, 1235, 1263, 1277, 1292, 1302, 1326, 1338, 1362, 1413, 1432, 1660 (tert. Amid), 1740 (Estercarbonyl), 3360/cm (Hydroxyl).

(25*S*)-3 β -Acetoxy-22-oxo-22.23-*seco*-5 α -solanidansäure-(23) (16 β -[(2*S*)-2-Methyl-3-carboxy-propyl-(1)-amino]-3 β -acetoxy-5 α -22.23-dinor-cholansäurelactam-(22 \rightarrow N), **13**): 100 mg **11** wurden mit 0.5 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Pyridin 24 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Man versetzte mit Wasser, machte schwach ammoniakalisch und säuerte dann mit 20-proz. Schwefelsäure an, wobei **13** ausgefällt wurde. Der Niederschlag wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 74 mg (69%) Plättchen vom Schmp. 208–210° (Sublimation ab 195°) und $[\alpha]_D^{18}$: -20.8° ($c = 0.563$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{NO}_5$ (487.7) Ber. C 71.41 H 9.30 N 2.87 Gef. C 71.46 H 9.28 N 2.97

IR: 728, 742, 841, 862, 882, 897, 912, 921, 934, 967, 997, 1017, 1032, 1090, 1105, 1125, 1136, 1155, 1181, 1193, 1247, 1248 (Acetyl), 1290, 1307, 1335, 1349, 1359, 1381, 1398, 1415, 1449, 1462, 1660 (tert. Amid), 1723 (Ester- und Carboxylcarbonyl), 3040/cm (Carboxyl-OH).

(25*S*)-3 β -Acetoxy-22-oxo-22.23-*seco*-5 α -solanidansäure-(23)-methylester (16 β -[(2*S*)-2-Methyl-3-methoxycarbonyl-propyl-(1)-amino]-3 β -acetoxy-5 α -22.23-dinor-cholansäurelactam-(22 \rightarrow N), **14**): In eine Lösung von 22 mg **13** in 4 ccm Äther und 2 ccm Methanol wurde Diazomethan bis zur schwachen Gelbfärbung eingeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol/Wasser erhielt man **14** in Nadeln vom Schmp. 107–110° und $[\alpha]_D^{19}$: -13.3° ($c = 0.847$).

Elektronenstoß-Massenspektrum: Peaks u. a. bei m/e 501 (M^+), 487 (**13**), 428 ($M - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{CH}_3$) und 400.2851 ($\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{NO}_3^+ = \text{16}$)²³).

IR: 723, 740, 759, 788, 800, 831, 845, 860, 883, 893, 903, 912, 937, 948, 959, 1014, 1021, 1053, 1076, 1096, 1121, 1149, 1169 und 1198 (Methylester), 1242 (Acetyl), 1258, 1270, 1290, 1309, 1319, 1343, 1355, 1363, 1378, 1680 (tert. Amid), 1724 (Acetyl), 1740/cm (Methylester).

Dehydrierungsversuch von 5 α .22 β H.25 β H-Solanidanol-(3 β) (22-iso-Demissidin, **2**) und 5 α .22 β H.25 α H-Solanidanol-(3 β) (**3**) mit Quecksilber(II)-acetat/ÄDTA: Beim Versuch, **2**²⁵ bzw. **3**²⁹) unter den für Demissidin (**1**) angeführten Bedingungen mit Quecksilber(II)-acetat/ÄDTA zu dehydrieren, wurde in beiden Fällen nahezu quantitativ unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Daneben ließen sich durch DC Spuren anderer Verbindungen nachweisen.

[146/66]