

Klaus Schreiber und Helmut Ripperger

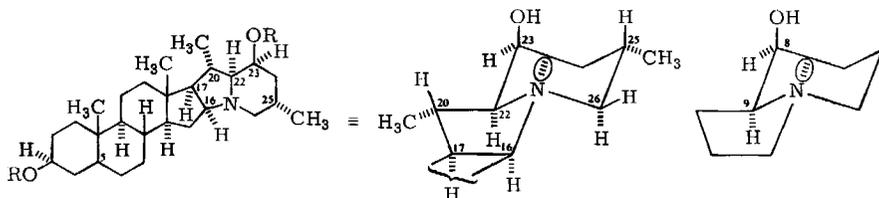
Notiz zur Konfiguration von Leptinidin an C-23¹⁾

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

(Eingegangen am 26. September 1966)

Nach Kuhn und Löw²⁾ enthalten Blätter der südamerikanischen Wildkartoffel *Solanum chacoense* Bitt. neben Solanin und Chaconin weitere, am Aglykon acetylierte Alkaloidglykoside, die als Leptine bezeichnet wurden und durch welche die Resistenz dieser Pflanze gegenüber dem Kartoffelkäfer, *Leptinotarsa decemlineata* Say, bedingt ist. Für das entacetylierte Aglykon der Leptine (Leptinidin) wurde u. a. durch Überführung in 5 α -Solanidan³⁾ sowie durch Abbau zu 3-Hydroxy-5-methyl-2-äthyl-pyridin⁴⁾ die Struktur 23 ξ -Hydroxy-solanidin ermittelt, wobei lediglich die Konfiguration an C-23 noch offen blieb.

Nachdem kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse von Demissidin-hydrojodid (5 α -Solanidanol-(3 β)-hydrojodid) die Stereochemie des Indolizidin-Ringsystems der natürlichen Solanidane geklärt war (2*R*:*N*S:25*S*-Konfiguration)⁵⁾, konnte nunmehr durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen die Konfiguration auch der 23-Hydroxy-Gruppe von Leptinidin ermittelt werden. Danach besitzt Leptinidin, wie im folgenden gezeigt wird, die Struktur des 23 β -Hydroxy-solanidins (Δ^5 -Solanidendiol-(3 β ,23 β), 1), d. h. die 23-Hydroxy-Gruppe hat eine 1,3-diaxiale *cis*-Stellung zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff (vgl. 4).



1: R = H, Δ^5 (Leptinidin)

2: R = H, 5 α H

3: R = Ac, 5 α H

So ist in Übereinstimmung mit dieser Struktur im IR-Spektrum (in CCl_4) von Dihydroleptinidin (5 α -Solanidanol-(3 β ,23 β), 2)³⁾ neben einer Bande bei 3630/cm für die freie 3 β -OH-Gruppe eine weitere Bande bei 3540/cm festzustellen, die auf eine intramolekulare Fünfring-Wasserstoffbrückenbindung der 23 β -OH-Gruppe zurückgeht; das Verhältnis der Integrale

¹⁾ *Solanum*-Alkaloide, LXXX. Mitteil. — LXXIX. Mitteil.: H. Ripperger, H. Budzikiewicz und K. Schreiber, Chem. Ber. 100 (1967), im Druck.

²⁾ R. Kuhn und I. Löw, Angew. Chem. 69, 236 (1957); Tagungsber. Dtsch. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin Nr. 27, 7 (1961); Chem. Ber. 94, 1088 (1961).

³⁾ R. Kuhn und I. Löw, Chem. Ber. 94, 1096 (1961).

⁴⁾ R. Kuhn und I. Löw, Chem. Ber. 95, 1748 (1962).

⁵⁾ E. Höhne, K. Schreiber, H. Ripperger und H.-H. Worch, Tetrahedron [London] 22, 673 (1966).

beider Banden beträgt 57 : 43 %⁶⁾. Diese Befunde stehen in Einklang mit Literaturangaben⁷⁾ für *cis*-8.9-*H*-8-Hydroxy-indolizidin (**5**), in dessen IR-Spektrum (0.007 *m* in CCl₄) ausschließlich OH-Valenzschwingung bei 3522/cm für ein Wasserstoffbrücken-gebundenes Hydroxyl nachgewiesen wurde⁸⁾.

Diese Feststellungen werden durch das NMR-Spektrum von Diacetyl-dihydroleptinidin (3β,23β-Diacetoxy-5α-solanidan, **3**)³⁾ bestätigt: Gut aufgelöstes Heptett zentriert bei δ 4.68 ppm (*J* = 10 und 5 Hz, Halbbandenbreite = 23 Hz) für das axiale 3α-Proton sowie schmales, nicht aufgelöstes Signal bei δ 5.07 ppm (Halbbandenbreite = 6 Hz) für das äquatoriale 23α-Proton; das Verhältnis der integrierten Signale beträgt hier 58 : 42 %⁶⁾. Auch diese Befunde korrespondieren mit Literaturangaben^{7,9)}.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn und Frau Dr. I. Löw, Heidelberg, sind wir für die freundliche Überlassung authentischer Proben von Dihydroleptinidin und dessen Diacetylderivat sowie Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann, Berlin, für die Aufnahme des NMR-Spektrums sehr verbunden.

Beschreibung der Versuche

Das IR-Spektrum wurde mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 aufgenommen; Konzentration 5.80 mg 2/6.0 ccm Tetrachlorkohlenstoff (0.0023 *m*); Schichtdicke 2 cm.

Das NMR-Spektrum von **3** wurde mit dem Varian-Spektrometer HA 100 bei Raumtemp. in Deuteriochloroform als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als innerem Standard unter Verwendung des Varian-Computers C 1024 gemessen: δ 0.83 (Singulett, 19-H), 0.86 (Singulett, 18-H), 2.00 (Singulett, O(3)-Ac), 2.04 (Singulett, O(23)-Ac), 2.5–3.0 (breites Multipllett, 16α-H (?) und 26β-H), 4.68 (Heptett, *J* = 10 Hz für diaxiale, *J* = 5 Hz für axial-äquatoriale Spin-Spin-Kopplung, Halbbandenbreite = 23 Hz, axiales 3α-H) und 5.07 ppm (nicht aufgelöstes Multipllett, Halbbandenbreite = 6 Hz, äquatoriales 23α-H). Das vergleichsweise unter etwa denselben Bedingungen aufgenommene Spektrum von 3β-Acetoxy-5α-solanidan zeigt folgende Signale¹⁾: δ 0.82 (Singulett, 18-H und 19-H), 1.99 (Singulett, O(3)-Ac), 2.4–2.9 (breites Multipllett, 16α-H (?) und 26β-H) und etwa 4.6 ppm (breites Multipllett, axiales 3α-H).

⁶⁾ Sowohl beim untersuchten Dihydroleptinidin (**2**) als auch bei dessen Diacetylderivat **3** handelte es sich um sehr kleine Restpräparate, die nach dünn-schichtchromatographischen Befunden mit geringen Mengen Dihydrosolanidin (bei **2**) bzw. dessen Acetylverbindung (bei **3**) verunreinigt waren. Dadurch bedingt beträgt in den untersuchten Präparaten das Verhältnis der Substituenten an C-3 und C-23 nicht 1 : 1, sondern ist geringfügig zugunsten des 3-Substituenten verschoben. Auch ein Konformerengleichgewicht mit z. T. äquatorialer 23β-Hydroxy-Gruppe ist nicht ausgeschlossen.

⁷⁾ C. P. Rader, R. L. Young jr. und H. S. Aaron, J. org. Chemistry **30**, 1536 (1965).

⁸⁾ Vgl. hierzu auch G. Eglinton in: J. C. P. Schwarz, Physical Methods in Organic Chemistry, S. 66, Oliver & Boyd, Edinburgh-London 1964.

⁹⁾ Vgl. N. S. Bhacca und D. H. Williams, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Illustrations from the Steroid Field, S. 77, Holden-Day, San Francisco-London-Amsterdam 1964, sowie die hier zitierte Literatur.