

## SOLANUM-ALKALOIDE—LXXII.\*

### ÜBER $\gamma_1$ - UND $\delta$ -SOLAMARIN, ZWEI NEUE TOMATIDENOL- GLYKOSIDE AUS *SOLANUM DULCAMARA* L.

H. RÖNSCH und K. SCHREIBER

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben der Deutschen  
Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen 5 April 1966)

**Zusammenfassung**—Aus oberirdischen, vegetativen Organen einer Chemovarietät von *Solanum dulcamara* L. wurden ausser  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solamarin zwei neue Glykoside von Tomatid-5-en-3 $\beta$ -ol (I) isoliert. Eines dieser Steroidalkaloidglykoside,  $\gamma_1$ -Solamarin, wurde als  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-tomatidenol (II) erkannt. Folglich ist es mit  $\gamma$ -Solamarin isomer, das künftig als  $\gamma_2$ -Solamarin bezeichnet werden sollte. Das zweite neue Glykosid  $\delta$ -Solamarin, ist das Desrhamnosyl-Derivat von  $\alpha$ -Solamarin und besitzt somit die Struktur des  $\beta$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-galaktopyranosyl-tomatidenol (III).

**Abstract**—In addition to  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -solamarine two new glycosides of tomatid-5-en-3 $\beta$ -ol (I) have been isolated from overground, vegetative parts of a chemovariety of *Solanum dulcamara* L. The first one,  $\gamma_1$ -solamarine, is isomeric with  $\gamma$ -solamarine (which should be named in future  $\gamma_2$ -solamarine) and has been shown to be  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-tomatidenol (II). The second new glycoside,  $\delta$ -solamarine, is the derhamnosyl derivative of  $\alpha$ -solamarine and therefore the  $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-galactopyranosyl-tomatidenol (III).

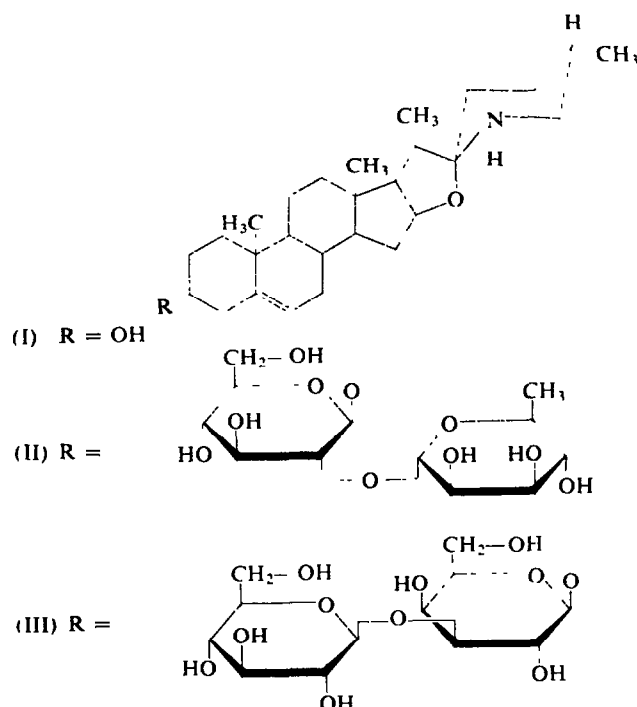
IN FRÜHEREN Mitteilungen<sup>1</sup> berichteten wir über die Isolierung von Tomatid-5-en-3 $\beta$ -ol [(25S)-22 $\beta$ N-Spirosol-5-en-3 $\beta$ -ol, I] aus oberirdischen, vegetativen Organen einer Chemovarietät des Bittersüßen Nachtschattens *Solanum dulcamara* L. (*Solanaceae*) und erwähnten, dass dieses Steroidalkaloid das Aglykon mehrerer Glykoside ist, die sich durch Papier- und Dünnschichtchromatographie trennen lassen. Im folgenden beschreiben wir die präparative Auftrennung des Gemisches, wobei ausser  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solamarin<sup>2</sup> zwei neue Tomatid-5-en-3 $\beta$ -ol-glykoside isoliert wurden.

Hierzu wurde frisches Pflanzenmaterial bei Raumtemperatur mit Methanol extrahiert, der eingeengte, mit Essigsäure angesäuerte Auszug zur Entfernung von Lipoiden mit Benzol ausgeschüttelt sowie anschliessend mit Ammoniak gefällt. Das so gewonnene Rohalkaloid wurde nochmals mit Methanol extrahiert und die methanol. Lösung auf einen stark sauren Ionenaustauscher gegeben. Nach Waschen der Säule mit Methanol zur Abtrennung der neutralen Steroidsaponine wurde das Alkaloidglykosidgemisch durch methanol. Ammoniumhydroxyd eluiert und durch Chromatographie an wasserhaltigem, mit Ammoniak neutralisiertem Kieselgel in seine Komponenten aufgetrennt (Gesamtausbeute 0,2 Prozent, bezogen auf Frischgewicht).

\* LXXI. Mitteil.: G. SNATZKE, H. RIPFERGER, CHR. HORSTMANN und K. SCHREIBER, *Tetrahedron* 22 (1966), im Druck.

<sup>1</sup> K. SCHREIBER und H. RÖNSCH, 2. *Int. Arbeitstagung Biochemie und Physiologie der Alkaloide* vom 21.–25.5.1960 in Halle; vgl. *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol.* 4, 395 (1963); *Tetrahedron Letters* 329 (1963); *Arch. Pharm.* 298, 285 (1965); *Ann. Chem.* 681, 187 (1965).

Von den so gewonnenen 5 Alkaloidglykosiden erwiesen sich 3 auf Grund ihrer physikalischen Konstanten, Hydrolyseprodukte sowie des dünnschicht- und papierchromatographischen Vergleichs mit authentischen Verbindungen als identisch mit den von Boll<sup>2</sup> bereits beschriebenen Tomatidenol-glykosiden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solamarin.<sup>\*,3</sup> Von den Hauptalkaloiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Solamarin wurden zur weiteren Charakterisierung die entsprechenden *N*-Nitroso-Derivate hergestellt.<sup>4</sup>



Bei den weiterhin isolierten Glykosiden handelt es sich um 2 neue Verbindungen; nach Säurehydrolyse liessen sich neben Tomatid-5-en-3 $\beta$ -ol (I) papierchromatographisch Glucose und Rhamnose bzw. Glucose und Galaktose nachweisen.<sup>†</sup>

\* Der von Boll<sup>2</sup> für  $\gamma$ -Solamarin angeführte Drehwert ( $-86,1^\circ$  in Pyridin) korrespondiert nicht mit dem von uns ermittelten ( $-53,4^\circ$  in Pyridin). Eine erneute Überprüfung durch Boll (persönliche Mitteilung vom 18.2.1966) an einem allerdings nicht reinen Präparat ergab  $[\alpha]_D -47,9^\circ$  ( $c=0,20$ , Pyridin).

† Nach Boll<sup>2,5</sup> soll in *S. dulcamara* ausser  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solamarin noch ein viertes Tomatidenol-glykosid, Soladulcamarin, vorkommen, das jedoch bei Säurehydrolyse 1 Mol. D-Glucose, 2 Moll. L-Rhamnose und 1 Mol. L-Arabinose liefert.

<sup>2</sup> P. M. BOLL, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1819 (1962).

<sup>3</sup> Auch R. BOGNÁR und S. MAKLEIT, *Acta Chim. Acad. Hung.* **46**, 205 (1965), bestätigten kürzlich das Vorkommen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Solamarin in *S. dulcamara*. S. M. KUPCHAN, S. J. BARBOUTIS, J. R. KNOX und C. A. LAU CAM, *Science* **150**, 1827 (1965), isolierten aus der gleichen *Solanum*-Art  $\beta$ -Solamarin und berichteten über dessen tumorinhibierende Wirkung. Neben  $\beta$ -Solamarin konnten Kupchan *et al.* eine Anzahl weiterer Alkaloide nachweisen.

<sup>4</sup> Zur Darstellung von *N*-Nitroso-spirosolanol-glykosiden vgl. K. SCHREIBER und H. RIPPERGER, *Arch. Pharm.* **296**, 717 (1963); K. SCHREIBER und O. AURICH, *Z. Naturforsch.* **18b**, 471 (1963). Verbindungen dieses Typs lassen sich nach der Methode von R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 (1955), glatt permethylieren und liefern dabei im Gegensatz zu den freien Spirosolanol-glykosiden dünnschichtchromatographisch einheitliche Permethylnitroso-spirosolanol-glykoside (H. RÖNSCH und K. SCHREIBER, unveröffentlicht).

<sup>5</sup> H. B. RASMUSSEN und P. M. BOLL, *Acta Chem. Scand.* **12**, 802 (1958).

Boll<sup>6</sup> stellte fest, dass die Trisaccharidkomponente des  $\alpha$ -Solamarins mit Solatriose, der  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2<sub>Galakt.</sub>)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-D-galaktopyranose,<sup>7</sup> identisch ist. Solatriose ist ausserdem Bestandteil des Solanidin-glykosids  $\alpha$ -Solanin<sup>7</sup> und des Solasodin-glykosids  $\alpha$ -Solasonin.<sup>8</sup> Bei  $\beta$ -Solamarin<sup>9</sup> handelt es sich, wie auch bei dem Solanidin-glykosid  $\alpha$ -Chaconin,<sup>10</sup> dem Solasodin-glykosid  $\alpha$ -Solamargin<sup>11</sup> und dem Steroidsaponin Dioscin,<sup>12</sup> um Verbindungen der Chacotriose, der  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2<sub>Gluc.</sub>)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose.<sup>10</sup>  $\gamma$ -Solamarin wurde von Boll<sup>9</sup> als das  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-tomatidenol erkannt. Dieses Glykosid entspricht somit im Aufbau seiner Kohlenhydratkomponente dem Solanidin-glykosid  $\beta_2$ -Chaconin,<sup>10</sup> das bei partieller Säurehydrolyse des  $\alpha$ -Chaconins neben  $\beta_1$ -Chaconin, dem  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-solanidin, entsteht.<sup>10</sup>

In Analogie zu diesen Befunden vermuteten wir, dass es sich bei dem von uns aus *S. dulcamara* neu isolierten Rhamnosyl-glucosyl-tomatidenol um ein mit  $\gamma$ -Solamarin isomeres, also dem  $\beta_1$ -Chaconin entsprechendes Glykosid handelt. Dies liess sich in der Tat durch Partialhydrolyse von  $\beta$ -Solamarin mit 0,1 N Mineralsäure bestätigen (vgl. dazu auch Lit.<sup>9</sup>), so dass wir für das neue Rhamnosyl-glucosyl-tomatidenol die Bezeichnung  $\gamma_1$ -Solamarin, für das von Boll<sup>2,9</sup> beschriebene  $\gamma$ -Solamarin jedoch den neuen Namen  $\gamma_2$ -Solamarin vorschlagen. Da die Konstitution sowohl von  $\beta$ -Solamarin als auch von  $\gamma_2$ -Solamarin bekannt ist,<sup>9</sup> besitzt  $\gamma_1$ -Solamarin die Struktur des  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-tomatidenol (II).

In ähnlicher Weise entsteht das von uns isolierte, mit  $\delta$ -Solamarin bezeichnete Glucosyl-galaktosyl-tomatidenol bei Partialhydrolyse von  $\alpha$ -Solamarin. Bei Hydrolyse mit 0,1 N Salzsäure lässt es sich bereits nach 20 Min. nachweisen; erst nach etwa 2,5 Stdn. findet man zusätzlich das Galaktosyl-tomatidenol und gleichzeitig freies I. Damit entspricht  $\delta$ -Solamarin dem Solabiosid  $\beta$ -Solanin;<sup>7</sup> es ist das  $\beta$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-galaktopyranosyl-tomatidenol (III).

Bei den Nebenalkaloidglykosiden  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - und  $\delta$ -Solamarin handelt es sich unseres Erachtens nicht um Artefakte, die während der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials aus den Hauptalkaloiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Solamarin durch Partialhydrolyse entstanden sein könnten, denn alle 5 Glykoside liessen sich bereits in der aus frisch geernteten Pflanzen gewonnenen Rohalkaloidfraktion dünnschichtchromatographisch nachweisen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert. Die Messung der spezifischen Drehungen erfolgte in Pyridin. Die u.v.-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 137 u.v. in Methanol aufgenommen. Zur Bestimmung der physikalischen Konstanten wurden die Substanzen etwa 1 Stde. i. Vak. bei Raumtemp. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, für die Mikroanalyse bei den jeweils angegebenen Temperaturen i. Hochvak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

<sup>6</sup> P. M. BOLL, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2126 (1963).

<sup>7</sup> R. KUHN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **66**, 639 (1954); R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, *Chem. Ber.* **88**, 1492 (1955).

<sup>8</sup> L. H. BRIGGS, R. C. CAMBIE und J. L. HOARE, *J. Chem. Soc.* 2848 (1963).

<sup>9</sup> P. M. BOLL, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1852 (1963).

<sup>10</sup> R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, *Chem. Ber.* **88**, 1690 (1955).

<sup>11</sup> L. H. BRIGGS, persönliche Mitteilung vom 6.8.1965.

<sup>12</sup> T. KAWASAKI und T. YAMAUCHI, *Chem. Pharm. Bull.* **10**, 703 (1962).

**Dünnschichtchromatographie (DC) der Alkaloide.** Es wurden manuell beschichtete, aktivierte Kieselgel-Platten verwendet (5 g Kieselgel G (Merck) je Platte der Grösse 13 × 25 cm). Die Entwicklung erfolgte aufsteigend unter Kammersättigung bei konstanter Raumtemp. mit folgenden Gemischen: System A: Chloroform–95% Äthanol–1% Ammoniaklösung (2:2:1), untere Phase<sup>2</sup> (Standard  $\alpha$ -Solamin,  $R_f=0,09$ ); System B: Essigester–Pyridin–Wasser (3:1:3), obere Phase<sup>2, 13</sup> (Standard  $\alpha$ -Solamin,  $R_f=0,15$ ); System C: Cyclohexan–Essigester (35:65) (Standard Solanidin,  $R_f=0,35$ ).

Zum Nachweis der Alkaloide verwendeten wir eine gesätt. Lösung von Cer(IV)-sulfat in 70% Schwefelsäure;  $R_{St}$ -Werte siehe Tabelle 1.

**Papierchromatographie (PC) der Alkaloide.** Schleicher & Schüll—Papier 2045 a. Nach 24stdg. Äquilibrierung 15stdg. aufsteigende Entwicklung bei konstanter Raumtemp. mit dem Gemisch Essigester–Pyridin–Wasser (360:120:75)<sup>1</sup> (Standard  $\alpha$ -Solamin,  $R_f=0,46$ ); Nachweis der Alkaloide mit Jodlösung (0,05 g Jod + 0,1 g KJ in 100 ml Wasser);  $R_{St}$ -Werte siehe Tabelle 1.

TABELLE 1. DÜNNSCHICHT- UND PAPIERCHROMATOGRAPHISCHES VERHALTEN DER ISOLIERTEN TOMATIDENOL-GLYKOSIDE

Tomatidenol-glykosid	Dünnschichtchromatographie*		Papierchromatographie*
	A	B	
$\alpha$ -Solamarin	1,15	1,19	0,97
$\beta$ -Solamarin	2,38	1,86	1,37
$\delta$ -Solamarin (III)	2,77	2,19	1,56
$\gamma_1$ -Solamarin (II)	3,16	2,48	1,83
$\gamma_2$ -Solamarin ( $\gamma$ -Solamarin)	4,93	2,73	1,97

\*  $R_{St}$ -Werte, bezogen auf  $\alpha$ -Solamin. — Die angeführten dünnschichtchromatographischen  $R_{St}$ -Werte korrespondieren nicht vollständig mit den früher veröffentlichten<sup>2</sup>; dies dürfte hauptsächlich durch die unterschiedliche DC-Technik bedingt sein.

**Papierchromatographie (PC) der Zucker.** Schleicher & Schüll—Papier 2043 bM. Nach 24stdg. Äquilibrierung 48stdg. absteigende Durchlaufentwicklung bei konstanter Raumtemp. mit dem Gemisch *n*-Butanol–Pyridin–Wasser (6:4:3)<sup>14</sup>; Nachweis der Zucker mit Anilinhydrogenphthalat-Reagens.

#### Isolierung der Tomatidenol-glykoside

Einundsechzig kg Mitte August geernteter oberirdischer, vegetativer Organe von *Solanum dulcamara* L.\* wurden in frischem Zustand in einer wassergekühlten Flügelfräse zerkleinert und mit 180 l. Methanol 24 Stdn. bei Raumtemp. extrahiert. Der abgepresste Rückstand wurde noch 2mal mit je 180 l. 85% Methanol unter gleichen Bedingungen ausgezogen. Die vereinigten, filtrierten und i. Vak. auf 30 l. eingedampften Extrakte wurden mit 1,5 l. Essigsäure versetzt, mit Benzol mehrfach ausgeschüttelt und zur Fällung der

\* Herkunft des Saatguts Forchheim. Der Anbau der Pflanzen erfolgte auf dem Versuchsfeld der Forschungsstelle Mühlhausen/Thür. der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin.

<sup>13</sup> K. SCHREIBER, *Planta Med.* 6, 94 (1958).

<sup>14</sup> R. J. DIMLER, W. C. SCHAEFER, C. S. WISE und C. E. RIST, *Analyt. Chem.* 24, 1411 (1952).

Rohglykoside bei 70° durch Einleiten von Ammoniak auf pH 9–10 alkalisiert. Aus dem getrockneten Niederschlag (279 g) liessen sich durch 3maliges 1stdg. Auskochen mit je 3,4 l. Methanol 230 g lösliche Anteile gewinnen. Der mit Methanol auf 12 l. verdünnte Extrakt wurde mit 3 l. Wasser versetzt, nach einigem Stehen von ausgeschiedenen Flocken abfiltriert und innerhalb von 30–40 Stdn. durch eine Säule mit 1,8 l. Kationenaustauscher Wofatit KPS p.a. (H<sup>+</sup>-Form, VEB Farbenfabrik Wolfen) gegeben. Nach Waschen der Säule mit 9 l. 75% Methanol und Einengen der methanol. Durchläufe i. Vak. erhielt man 67 g (0,1% des Frischgew.) einer stark verunreinigten Rohsaponinfraktion.\* Die Hauptmenge der am Ionenaustauscher gebundenen Alkaloidglykoside (94,5 g) liess sich mit 15 l. Methanol-konz. Ammoniaklösung (3:1) in 30 Stdn. eluieren; Nachwaschen mit 3,5 l. 75% Methanol. Anschliessende Elution (30 Stdn.) mit 18 l. N HCl in 75% Methanol, Alkalisieren des Eluats mit Natronlauge auf pH 9–10 und Einengen i. Vak. lieferte weitere 21,9 g Alkaloidglykoside (Gesamtausbeute 116,4 g, 0,2% des Frischgew.). DC mit System A zeigte keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der alkalisch bzw. sauer eluierten Alkaloidglykosidgemische.

Die Auftrennung des Alkaloidglykosidgemisches erfolgte durch Verteilungschromatographie an Kieselgel. Hierzu wurden 2,5 kg Kieselgel der Korngrösse <0,5 mm (VEB Feinchemie Eisenach, 1 Stde. in der Kugelmühle gemahlen) mit 312 ml 2% wässr. Ammoniaklösung versetzt und mit Chloroform in ein Chromatographierohr von 10 cm Innendurchmesser überführt. 12,5 g Alkaloidgemisch† wurden in 750 ml des Gemisches Chloroform–Methanol–Wasser (75:25:4) durch schwaches Erwärmen gelöst (1,8 g unlöslicher Rückstand) und zur Vermeidung von Gelbildung noch warm auf die Säule gegeben. Elution mit Chloroform–Methanol–Wasser (75:25:1,5) ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Fraktionen.

TABELLE 2. CHROMATOGRAPHISCHE AUFTRENNUNG DES ALKALOIDGLYKOSIDGEMISCHES

Fraktt. zu je 180 ml	Rückstand (g)	Zusammensetzung (durch DC mit System A ermittelt)
1–31	0,45	—
32	0,05	$\gamma_2$ -Solamarin + grünliche Verunreinigung
33–35	0,42	$\gamma_2$ -Solamarin
36–45	0,92	$\beta$ -, $\gamma_1$ , $\gamma_2$ - + $\delta$ -Solamarin
46–56	4,42	$\beta$ -Solamarin
57–64	0,63	$\alpha$ - + $\beta$ -Solamarin + Subst. mit $R_{St} = 1,40$
65–79	1,83	$\alpha$ -Solamarin
80–86	0,40	$\alpha$ -Solamarin + Subst. mit $R_{St} = 0,90$

$\alpha$ -Solamarin. Der Rückstand von Fraktt. 65–79 (1,83 g, 0,03% des Frischgew.) wurde mehrfach aus Methanol und Methanol–Wasser umkristallisiert, Plättchen vom Schmp. 265–270° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22} -52,7^\circ$  ( $c=0,95$ ; Trihydrat), nach DC und PC (vgl. Tabelle 1) identisch mit authent.  $\alpha$ -Solamarin (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. 278–281° (Zers.),  $[\alpha]_D -45,0^\circ$ ). Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet. Gef.: C, 60,59; H, 8,34; N, 1,65. Ber. für C<sub>45</sub>H<sub>73</sub>NO<sub>16</sub> (884,1): C, 61,15; H, 8,32; N, 1,58%. Gewichtsverlust beim Trocknen 5,43 bzw. 5,07%;

\* Nach einer Probehydrolyse liessen sich chromatographisch neben Yamogenin als Hauptsapogenin Glucose und wenig Galaktose nachweisen; Tomatidenol konnte lediglich in Spuren festgestellt werden.

† Gewonnen durch Ammoniakelution des Ionenaustauschers.

$C_{45}H_{73}NO_{16} + 3H_2O$  (938,1) erfordert 5,74%. — Wurde bei 110° getrocknet, so entstand ein Dihydrat, Gef.: C, 58,86; H, 8,44; N, 1,45%;  $C_{45}H_{73}NO_{16} + 2H_2O$  (920,1) erfordert: C, 58,74; H, 8,44; N, 1,52%.

*N-Nitroso- $\alpha$ -solamarin.* 300 mg  $\alpha$ -Solamarin wurden in 9 ml Methanol + 1 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst, nach Abkühlung mit 300 mg Natriumnitrit in 2 ml Wasser versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Nach Zugabe von 11 ml Wasser kristallisierten 140 mg Nitroso-Verbindung (48% d. Th.), mehr Wasser lieferte eine feinkristalline 2. Fraktion. Umkristallisation aus Methanol und Methanol-Wasser (etwa 1:2) ergab Nadeln vom Schmp. 222–225° (Zers.),  $[\alpha]_D^{18} - 100,4^\circ$  ( $c = 0,92$ ), DC mit System A  $R_{St} = 1,48$ , u.v.-Spektrum:  $\lambda_{max} = 234$  und 366 nm,  $\log \epsilon = 3,91$  bzw. 1,86. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. Gef.: C, 58,72; H, 8,14; N, 3,03;  $C_{45}H_{72}N_2O_{17}$  (913,1) erfordert: C, 59,19; H, 7,95; N, 3,07%.

*$\beta$ -Solamarin.* Der Rückstand von Fraktt. 46–56 (4,42 g, 0,07% des Frischgew.) wurde in methanol. Lösung mit Aktivkohle behandelt und 2mal aus Methanol-Aceton umkristallisiert, Drusen vom Schmp. 268–275° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22} - 82,3^\circ$  ( $c = 0,52$ ; Dihydrat), nach DC und PC (vgl. Tabelle 1) identisch mit authent.  $\beta$ -Solamarin (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. 275–277° (Zers.),  $[\alpha]_D - 85,6^\circ$ ). Zur Analyse wurde bei 130° getrocknet. Gef.: C, 62,72; H, 8,33; N, 1,38. Ber. für  $C_{45}H_{73}NO_{15}$  (868,1): C, 62,26; H, 8,48; N, 1,61%. Gewichtsverlust beim Trocknen 3,85 bzw. 3,31%;  $C_{45}H_{73}NO_{15} + 2H_2O$  (904,1) erfordert 3,99%. — Wurde bei 110° getrocknet, so lag ein Monohydrat vor. Gef.: C, 61,04; H, 8,51; N, 1,68;  $C_{45}H_{73}NO_{15} + H_2O$  (886,1) erfordert: C, 61,00; H, 8,53; N, 1,58%.

*N-Nitroso- $\beta$ -solamarin.* Die Lösung von 1 g  $\beta$ -Solamarin in 10 ml Methanol + 1 ml Eisessig wurde mit 200 mg Natriumnitrit in 1 ml Wasser versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Beim Zutropfen von 30 ml Wasser kristallisierten 713 mg (71% d. Th.) *N*-Nitroso-Derivat, aus sehr wenig Äthanol Stäbchen vom Schmp. 253–255° (Zers.),  $[\alpha]_D^{21} - 123,3^\circ$  ( $c = 1,22$ ); DC mit System A  $R_{St} = 1,43$ ; u.v.-Spektrum:  $\lambda_{max} = 234$  und 363 nm,  $\log \epsilon = 3,90$  bzw. 1,89. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. Gef.: C, 60,22; H, 8,19; N, 3,15;  $C_{45}H_{72}N_2O_{16}$  (897,1) erfordert: C, 60,25; H, 8,09; N, 3,12%.

*$\gamma_2$ -Solamarin:* Der Rückstand von Fraktt. 33–35 und weitere aus Fraktt. 36–45 gewonnene Menge (Gesamtausbeute  $\sim 0,01\%$  des Frischgew.) wurden in Methanol mit Aktivkohle behandelt und mehrfach aus Methanol-Wasser umkristallisiert, Plättchen vom Schmp. 232–234° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} - 53,4^\circ$  ( $c = 1,16$ ; Tetrahydrat), nach DC und PC (vgl. Tabelle 1) identisch mit authent.  $\gamma$ -Solamarin (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. 243–248° (Zers.),  $[\alpha]_D - 86,1^\circ$ , vgl.\*). Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet. Gef.: C, 64,22; H, 8,53; N, 2,05. Ber. für  $C_{39}H_{63}NO_{11}$  (721,9): C, 64,89; H, 8,80; N, 1,94%. Gewichtsverlust beim Trocknen 8,18 bzw. 8,28%;  $C_{39}H_{63}NO_{11} + 4H_2O$  (794,0) erfordert 9,08%. — Durch Trocknung bei 110° entstand ein Monohydrat. Gef.: C, 63,78; H, 8,59; N, 2,00;  $C_{39}H_{63}NO_{11} + H_2O$  (739,9) erfordert: C, 63,31; H, 8,85; N, 1,89%.

*$\gamma_1$ -Solamarin (II).* Der Rückstand von Fraktt. 36–45 sowie entsprechender Mischfraktionen aus weiteren Trennungen (zusammen 2 g) wurden in 35 ml Chloroform-Methanol-Wasser (85:15:1) gelöst und an 750 g Kieselgel rechromatographiert (Adsorbens mit 37,5 ml 5%. Ammoniaklösung vorbehandelt). Nach Waschen der Säule mit 2,5 l. des gleichen Gemisches und 1,5 l. Chloroform-Methanol-Wasser (80:20:1,5) wurden mit 1,5 l. Chloroform-Methanol-Wasser (80:20:2,5) 0,31 g  $\gamma_2$ -Solamarin eluiert. Weitere 1,4 l. des gleichen Gemisches lieferten 0,05 g  $\gamma_1$ - +  $\gamma_2$ -Solamarin sowie 0,36 g einheitliches  $\gamma_1$ -Solamarin (Ausbeute  $\sim 0,003\%$  des Frischgew.). Weitere Elution ergab Gemische von  $\beta$ -,  $\gamma_1$ - und  $\delta$ -Solamarin.  $\gamma_1$ -Solamarin wurde nach Aktivkohle-Behandlung aus Methanol-Wasser

\* S. die Fussnote\*, Seite 1128.

umkristallisiert, Nadelchen vom Schmp. 268–271° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22} - 60,3^\circ$  ( $c=1,00$ ; Monohydrat), zur DC und PC vgl. Tabelle 1. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet. Gef.: C, 64,31; H, 8,76; N, 1,95;  $C_{39}H_{63}NO_{11}$  (721,9) erfordert: C, 64,89; H, 8,80; N, 1,94%. Gewichtsverlust beim Trocknen 3,15 bzw. 2,67;  $C_{39}H_{63}NO_{11} + H_2O$  (739,9) erfordert 2,44%.

$\delta$ -Solamarin (III). Durch weitere Rechromatographie an Kieselgel und mehrfache Umkristallisation aus Methanol–Aceton und Methanol–Wasser gewonnenes III (20 mg) kristallisierte in Nadelchen vom Schmp. 265–269° (Zers.);  $[\alpha]_D^{21} - 39,6^\circ$  ( $c=0,92$ ); durch DC und PC (vgl. Tabelle 1) liessen sich noch geringe Mengen  $\beta$ -Solamarin nachweisen.

#### *Chromatographische Untersuchung der Hydrolyseprodukte*

Je 2 mg der Alkaloidglykoside wurden in einer geschlossenen Ampulle mit 0,5 ml N HCl in 85% Äthanol 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Das Hydrolysat wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 Tropfen Pyridin gelöst und dünnschichtchromatographisch auf Aglyka (System C) sowie papierchromatographisch auf Zucker geprüft.

In allen Alkaloidproben liess sich als Aglykon Tomatid-5-en-3 $\beta$ -ol (I) feststellen. Als Artefakt trat stets wenig Tomatida-3,5-dien auf, darüber hinaus konnten in allen Proben Spuren von Solasodin nachgewiesen werden (vgl. hierzu Lit.<sup>1</sup>).

Es wurden folgende Zucker gefunden:  $\alpha$ -Solamarin: Galaktose + Glucose + Rhamnose;  $\beta$ -Solamarin: Glucose + Rhamnose;  $\gamma_1$ -Solamarin: Glucose + Rhamnose;  $\gamma_2$ -Solamarin: Glucose + Rhamnose;  $\delta$ -Solamarin: Galaktose + Glucose.

#### *Partialhydrolyse von $\beta$ -Solamarin*

Etwa 0,5 mg wurden in einigen Tropfen 0,1 N HCl gelöst und auf 80° erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde durch DC mit System A zeitlich verfolgt. Alle 10 Min. wurden 2–3  $\mu$ l entnommen, direkt auf die Platte aufgetragen und der Startfleck nach Trocknung mit Pyridin betupft.  $\gamma_1$ -Solamarin (II) liess sich neben viel unverändertem  $\beta$ -Solamarin erstmalig nach 30 Min.,  $\gamma_2$ -Solamarin erstmals nach 50 Min. nachweisen.

#### *Partialhydrolyse von $\alpha$ -Solamarin*

Etwa 0,5 mg wurden, wie für  $\beta$ -Solamarin beschrieben, hydrolysiert und das Reaktionsgemisch in Abständen von 10 Min. dünnschichtchromatographisch (System A) geprüft. Nach ~20 Min. wurde neben viel  $\alpha$ -Solamarin als erstes Hydrolyseprodukt  $\delta$ -Solamarin (III) nachgewiesen, nach etwa 2,5 Stdn. zusätzlich das noch nicht beschriebene  $\beta$ -D-Galaktopyranosyl-tomatidenol ( $R_{St} = 4,67$ ) sowie gleichzeitig Tomatidenol (I) ( $R_f \sim 1,00$ ).

*Anerkennung*—Herrn Dr. P. M. Boll, Kopenhagen, danken wir für die Überlassung authentischer Vergleichsproben von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solamarin sowie Frau E.-M. Belger für ihre Hilfe bei Aufarbeitung des Pflanzenmaterials. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz, Kronach/Ofr., bzw. 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.