

ABSOLUTE KONFIGURATION DES STERIODALKALOIDS SOLANOCAPSIN AN C-25*

K. Schreiber und H. Ripperger

Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin,

Forschungsstelle für Biologie und Bekämpfung der Nematoden,

Mühlhausen/Thüringen

(Received 14 November 1960)

DAS in Solanum pseudocapsicum L., S. capsicastrum Link und S. hendersonii hort. vorkommende Steroidalkaloid Solanocapsin ließ sich, wie bereits mitgeteilt,¹ über N,N'-Diacetyl-solanocapsin und N,N'-Diacetyl-3 β -amino-22,26-imino-16 β ,23-oxido-5 α ,25 ξ -cholest-22-en in die Verbindung I überführen. Nach Spaltung von I mit 14-proz. wäßrig-äthanolischer Salzsäure konnte neben 3 β -Amino-16 β -hydroxy-5 α -bis-22,23-nor-oholansäure-lacton (3-Desoxy-3 β -amino-tigogenin-lacton, II)¹ in 24-proz. Ausbeute (-)-4-Amino-3-methylbuttersäure (III) vom Fp 186-188° und $[\alpha]_D^{25}$ -9.4° (Wasser) isoliert werden (ber. für C₅H₁₁NO₂ (117.2): C 51.26%, H 9.46%, N 11.96%; gef. C 51.26%, H 9.36%, N 11.96%).** Ein papierchromatografischer Vergleich mit synthetischer

* Solanum-Alkaloide. XV. Mitteil. - XIV. Mitteil.: K. Schreiber und G. Adam, Tetrahedron Letters No. 27, 5 (1960).

** Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Kronach/Obfr. ausgeführt.

¹ K. Schreiber und H. Ripperger, Experientia im Druck.

² Von J.B. Cloke, E. Stehr, T.R. Steadman und L.C. Westcott, J.Amer. Chem.Soc. 67, 1587 (1945) wird Fp 174° angegeben.

DL-4-Amino-3-methyl-buttersäure vom Fp 193⁰² (ber. für C₅H₁₁NO₂ (117.2): C 51.26%, H 9.46%, N 11.96%; gef. C 50.92%, H 9.00%, N 11.64%), dargestellt aus 3-Methyl-glutarsäure-monoamid durch Hofmannschen Abbau,³ zeigte keine Unterschiede.

Aus der Aminosäure III ließ sich durch Desaminierung mit Natriumnitrit/25-proz. Essigsäure die als Lacton isolierte, jedoch nicht näher untersuchte 4-Hydroxy-3-methyl-buttersäure (IV) darstellen. Anschließende Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischem Milieu führte in 12-proz. Ausbeute (bezogen auf III) zu D-(+)-Methyl-bernsteinsäure (V) vom Fp 112-114⁰ und $[\alpha]_D^{19} + 16.2^0$ (absol. Äthanol). Misch-Fp mit authent. D-(+)-Methyl-bernsteinsäure vom Fp 112-114⁰ und $[\alpha]_D^{24} + 17.1^0$ in absol. Äthanol (Lit.:⁴ Fp 115⁰, $[\alpha]_D^{20} + 16.88^0$ in absol. Äthanol) ohne Depression. Die IR-Spektren beider Substanzen erwiesen sich als identisch.*

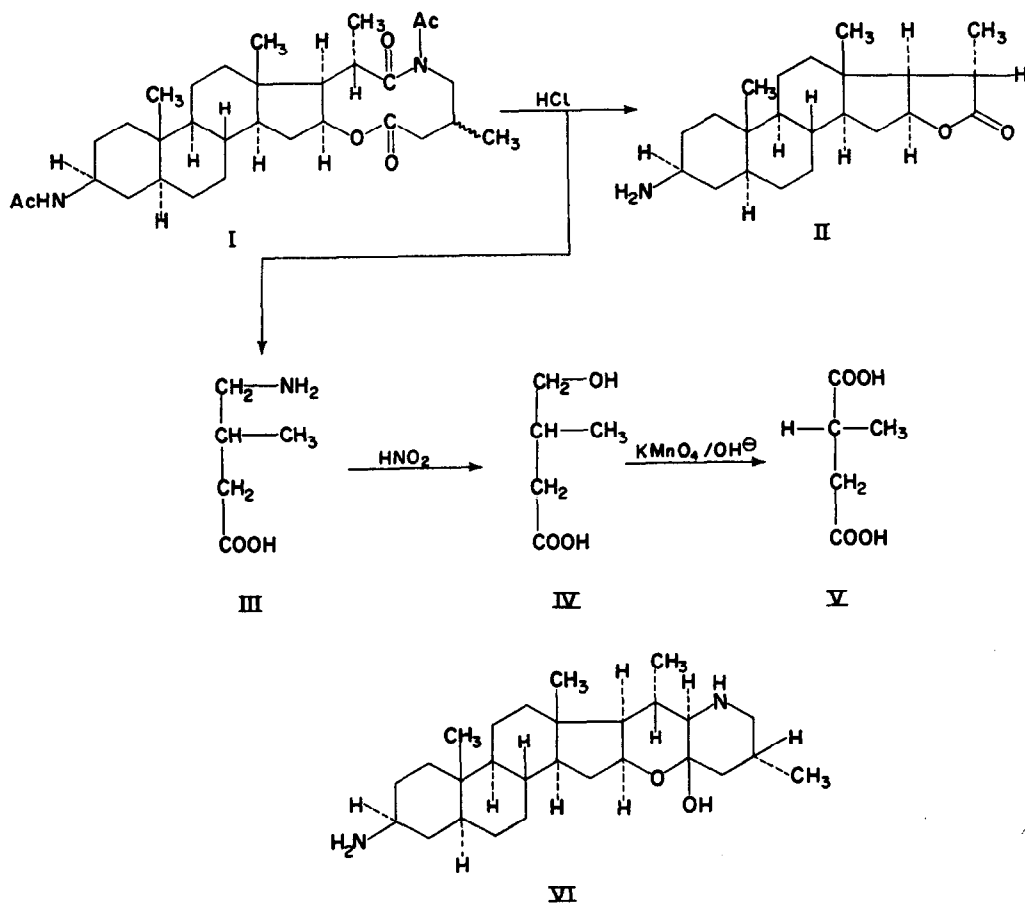
Durch die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Aminosäure III als D-(-)-4-Amino-3-methyl-buttersäure ist gleichzeitig die absolute Konfiguration von Solanocapsin and C-25 ermittelt; die C-27-Methyl-Gruppe besitzt äquatoriale Konformation. Solanocapsin ist somit 3 β -Amino-22,26-imino-16 β ,23-oxido-5 α ,22 α ,23 β ,25 α -cholestan-23-ol (3 β -Amino-22,26-imino-16 β ,23-oxido-5 α ,22R,23S,25R-cholestan-23-ol,⁵ VI) und gehört wie beispielsweise

* Herrn Dr. K. Heller, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena, danken wir für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

³ S.S.G. Sircar, J.Indian Chem.Soc. 5, 549 (1928).

⁴ E. Berner und R. Leonardsen, Liebigs Ann. 538, 1 (1939). Zur absoluten Konfiguration der Methyl-bernsteinsäuren vgl. A. Fredga, The Svedberg 1884 30/8 p. 261 Uppsala (1944); A. Fredga und E. Leskinen, Ark.Kem., Mineralog., Geol. (Ser. B) 19, No. 1 (1944); K. Freudenberg und W. Hohmann, Liebigs Ann. 584, 54 (1953).

⁵ Zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration durch Rund S vgl. R.S. Cahn, C.K. Ingold und V. Prelog, Experientia 12, 81 (1956).



Solasodin⁶ und Diosgenin⁷ zu den Steroiden der 25D-Reihe.

⁶ Vgl. K. Schreiber, Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. f. Chem., Geol. u. Biol. 1956, No. 7, 143 (1957).

⁷ V.H.T. James, J. Chem. Soc. 637 (1955).