

(22R:25S)-3B-AMINO-5 α -SPIROSTAN, EIN STEROIDALKALOID
NEUARTIGEN STRUKTURTYPUS AUS SOLANUM PANICULATUM L. *

K. Schreiber, H. Ripperger und H. Budzikiewicz
Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
und
Department of Chemistry, Stanford University,
Stanford, California, U.S.A.

(Received 9 September 1965)

Vor einigen Jahren berichteten Meyer und Bernoulli (1)
über das Vorkommen eines neuen Alkaloids, Paniculidin
(C₂₆H₄₃NO₃), in Stengeln und insbesondere Wurzeln von Solanum
paniculatum L., einer im tropischen Brasilien beheimateten
Solanacee. Bei einer erneuten Untersuchung dieser Pflanze **
gewannen wir aus Wurzeln ein Rohalkaloid, das nach saurer
Hydrolyse eine mit Paniculidin nicht identische Verbindung
der Summenformel C₂₇H₄₅NO₂ lieferte (Schmp. 182-186°,
[α]_D²⁰ -48,9° in Pyridin, Ausbeute 0,003 % des Trockengew.).

* Solanum-Alkaloide, 64. Mitteil. - 63. Mitteil.: H. Rönsch
und K. Schreiber, Tetrahedron Letters 1965, 1947.

** Anzucht in Gatersleben; das Samenmaterial verdanken wir
Herrn Dr. O.R. Gottlieb, Rio de Janeiro.

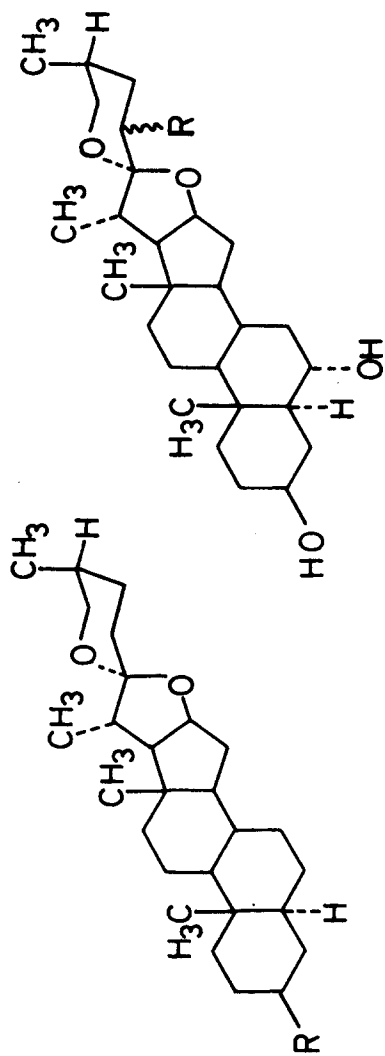
Nach dem Ergebnis der Strukturaufklärung handelt es sich um (22R:25S)-3 β -Amino-5 α -spirostan (I), ein Steroidalkaloid neuartigen Strukturtyps, bei dem die 3 β -Hydroxy-Gruppe des Steroidsapogenins Neotigogenin (II) durch eine primäre Aminogruppe ersetzt ist. Zur weiteren Charakterisierung von (I) wurden das Hydrochlorid (Schmp. 280-285 $^{\circ}$), das N-Acetyl- (Schmp. 266 $^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20}$ -74,3 $^{\circ}$ *) und das N-Salicyliden-Derivat (Schmp. 203-205 $^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18}$ -42,3 $^{\circ}$) dargestellt. Das massenspektrometrische Fragmentierungsmuster von (I) (positive Ionisierung, M = 415) entspricht dem eines 3-Amino-spirostans (2). Die (25S)-Konfiguration ergibt sich aus dem IR-Spektrum (3). Desaminierung von (I) mit salpetriger Säure lieferte Neotigogenin (II) vom Schmp. 200-202 $^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{19}$ -76,0 $^{\circ}$ (Misch-Schmp., IR-Spektrum) (4).** Das aus (II) über Neotigogenon (Schmp. 217-219 $^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18}$ -64,9 $^{\circ}$) (5) und Neotigogenon-oxim (Schmp. 236-240 $^{\circ}$ (Zers.), $[\alpha]_D^{18}$ -72,9 $^{\circ}$) (5) synthetisierte Amin (I) erwies sich in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Alkaloid als identisch.

Paniculidin*** ließ sich in unserem Pflanzenmaterial dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen. Nach dem Massenspektrum besitzt dieses Alkaloid die Zusammensetzung C₂₇H₄₅NO₃ und die Konstitution eines 3-Amino-spirostan-x-ols.

* Drehungen in Chloroform, wenn nicht anders angegeben.

** Herrn Dr. R.K. Callow, London, danken wir für die Überlassung von Neotigogenin.

*** Für eine Vergleichsprobe danken wir Herrn Prof. Dr. K. Meyer, Basel.



In Blättern von S. paniculatum konnten wir in Übereinstimmung mit Meyer und Bernoulli (1) keine Alkaloide feststellen. Statt dessen isolierten wir das bisher noch nicht in der Natur aufgefundene Neochlorogenin (III) (Schmp. 261-265°, $[\alpha]_D^{21} -65,1^\circ$) (6) sowie ein weiteres, neues Steroidsapogenin vom Schmp. 212-214° und $[\alpha]_D^{21} -45,7^\circ$, vermutlich 23-Hydroxy-neochlorogenin (IV).

LITERATUR

- (1) K. Meyer und F. Bernoulli, Pharmac. Acta Helvetiae 36, 80 (1961).
- (2) Vgl. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. Williams, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. 2: Steroids, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes, Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam 1964, S. 5 und 110.
- (3) Vgl. M.E. Wall, C.R. Eddy, M.L. McClellan und M.E. Klumpp, Analytic. Chem. 24, 1337 (1952).
- (4) Vgl. u.a. Y. Mazur, N. Danieli und F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5889 (1960): Neotigogenin Schmp. 201-203°, $[\alpha]_D -76^\circ$.
- (5) L.H. Goodson und C.R. Noller, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2420 (1939): Neotigogenon Schmp. 211-214°, Neotigogenon-oxim Schmp. 231-232° (Zers.).
- (6) Vgl. R.E. Marker, R.B. Wagner, P.R. Ulshafer, E.L. Wittbecker, D.P.J. Goldsmith und C.H. Ruof, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2167 (1947): Neochlorogenin (synthetisch) Schmp. 269-270°.