

## SOLANUM-ALKALOIDE—SCVI<sup>1</sup>

### SYNTHESE VON SOLAFLORIDIN UND 25-iso-SOLAFLORIDIN

H. RIPPERGER, F.-J. SYCH\* und K. SCHREIBER

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale), DDR

(Received in Germany 5 October 1971; Received in the UK for publication 18 October 1971)

**Zusammenfassung**—Das aus 3 $\beta$ -Acetoxy-pregna-5,16-dien-20-on (1) erhältliche 3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -Diacetoxy-20-(5-methyl-2-pyridyl)-pregna-5,20-dien (2) wurde in Solaflo­ridin (11) und 25-iso-Solaflo­ridin (13) übergeführt.

**Abstract**—3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -Diacetoxy-20-(5-methyl-2-pyridyl)-pregna-5,20-diene (2) available from 3 $\beta$ -acetoxy-pregna-5,16-dien-20-one (1) was transformed into solaflo­ridine (11) and 25-iso-solaflo­ridine (13).

FÜR die Synthese des Steroidalkaloids Solanocapsin<sup>2</sup> wurde Solaflo­ridin (11)<sup>2</sup> benötigt, das glykosidisch gebunden in *Solanum congestiflorum* Dun. vorkommt<sup>2</sup> und bereits synthetisiert wurde.<sup>2,3</sup> In Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>2</sup> stellten wir 11 aus 3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -Diacetoxy-20-(5-methyl-2-pyridyl)-pregna-5,20-dien (2)<sup>2</sup> dar, das aus 3 $\beta$ -Acetoxy-pregna-5,16-dien-20-on (1) zugänglich<sup>2</sup> ist. Hydrierung des Pyridylsteroids 2 und anschließende Chromatographie an Aluminiumoxid ergab (22S:25R)- (3) und (22S:25S)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (7) in 24- bzw. 9proz. Ausbeute.

Im Elektronenstoss-Massenspektrum von 3 finden sich charakteristische Peaks bei  $m/e = 502$  (M + 1), 501 (M), 126 und 98. Letztere entstehen durch Spaltung der C-17/C-20- bzw. C-20/C-22-Bindung.<sup>4</sup> Das Elektronenanlagerungs-Massenspektrum

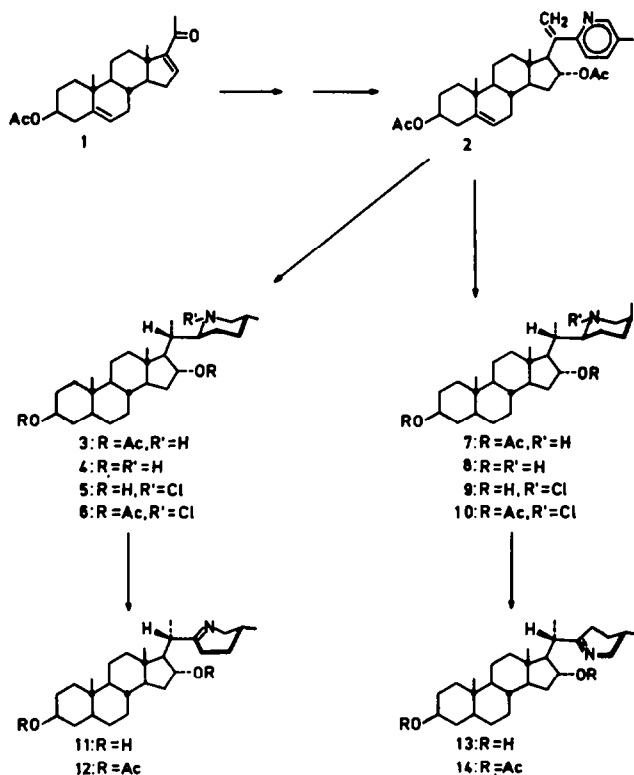
TABELLE 1. COTTON-EFFEKTE STEREOISOMERER 22,26-CHLOREPIMINOCHOLESTANE (DIOXAN)

22,26-Chlorepimino-cholestan	$\lambda_{\max}$ [nm]	[M]	a
(22S:25R)-22,26-Chlorepimino-5 $\alpha$ -cholestan- [3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (5)] <sup>2</sup>			-3.6° <sup>†</sup>
(22S:25R)-22,26-Chlorepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ - diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (6)	284	-3800°	-7.2°
	255	-3080°	
(22S:25S)-22,26-Chlorepimino-5 $\alpha$ -cholestan- 3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (9)	292	-2180°	-5.4°
	260	-1640°	
(22S:25S)-22,26-Chlorepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ - diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (10)	295	-3820°	-34.1°
	250	-410°	

\* Teil der Dissertation F.-J. Sych. Universität Halle (1971).

† Aufgrund einer stark negativen ORD-Grundkurve war bei 5 der Cotton-Effekt kaum erkennbar. Die CD-Messung ergab  $\Delta\epsilon_{276} = -0.09$ . Aus diesem Wert wurde die molekulare Amplitude berechnet nach  $a \approx 40 \Delta\epsilon_{\max}$ .

bestätigte das Molekulargewicht ( $m/e = 1001 (2M - 1)$  und  $500 (M - 1)$ ). Der stärkste Peak bei  $m/e = 403 (M - 98)$  entspricht dem stickstofffreien Bruchstück nach Spaltung der C-20/C-22-Bindung.<sup>5</sup> Möglicherweise ist das Fragment 403 durch Abspaltung eines Protons und anschließenden Bindungsbruch entstanden (15 → 17).



Verseifung der Diacetate 3 und 7 lieferte in 88- bzw. 90proz. Ausbeute die entsprechenden Epiminocholestandiole 4<sup>2</sup> und 8. Das Diol 4 war mit einem Präparat identisch, das durch fraktionierte Kristallisation aus dem verseiften Hydrierungsrohprodukt gewonnen wurde und (20S:22S:25R)-Konfiguration besitzt.<sup>2, 6</sup>

Die absolute Konfiguration des Diols 8 an C-22 wurde durch polarimetrische Messungen ermittelt. Gleichzeitig wurde analog die C-22-Konfiguration des Diols 4 überprüft. Es ist bekannt, dass (22R)-22,26-Chlorepimino-cholestane positiven, die entsprechenden (22S)-Derivate dagegen negativen Cotton-Effekt besitzen.<sup>7, \*</sup> Die Diole 4 und 8 sowie die entsprechenden Diacetate 3 und 7 wurden mit N-Chlor-succinimid in Methylenechlorid in die Chloramine 5, 6, 9 und 10 übergeführt, die alle negativen Cotton-Effekt und somit (22S)-Konfiguration besitzen (vgl. Tabelle 1). Zur gleichen Aussage führten die molaren Rotationsverschiebungen bei N-Chlorierung und N-Acetylierung, die im Vorzeichen mit den entsprechenden Werten von

\* Abweichungen von dieser Regel wurden bei Hydroxyverbindungen beobachtet.<sup>8</sup>

TABELLE 2. MOLARE ROTATIONSDIFFERENZEN BEI N-CHLORIERUNG, N-ACETYLIERUNG UND N-NITROSIERUNG STEREOISOMERER 22,26-EPIMINO-CHOLESTANE (CHCl<sub>3</sub>)

22,26-Epimino-cholestan	N-Chlorierung $\Delta[M]_D$	N-Acetylierung $\Delta[M]_D$	N-Nitrosierung $\Delta[M]_D$
(22R:25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol <sup>2</sup>	+ 129° <sup>9</sup>	- 186° <sup>9</sup>	- 31° <sup>9</sup>
(22S:25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol <sup>2</sup>	- 209° <sup>9</sup>	+ 116° <sup>9</sup>	+ 27° <sup>9</sup>
(22S:25R)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (4) <sup>2</sup>	- 322° <sup>10</sup>	+ 76° <sup>10</sup>	- 96°
(22S:25R)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (3)	- 257°	+ 127° <sup>10</sup>	+ 225°
(22S:25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (8)	- 418°	+ 18°	- 103°
(22S:25S)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (7)	- 243°	+ 227°	+ 128°

(22S:25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol übereinstimmen. Dagegen wurden bei N-Nitrosierung widersprüchliche Ergebnisse erhalten (vgl. Tabelle 2).

Die Konfiguration der Diacetate 3 und 7 an C-25 ergab sich aus der Rotationsdispersion der hieraus erhältlichen cyclischen Azomethine 11<sup>2</sup> und 12<sup>11,12</sup> bzw. 13 und 14 (vgl. unten). (25R)-Verbindungen besitzen positiven, (25S)-Isomere negativen Cotton-Effekt bei etwa 250 nm.<sup>13</sup> Das Diol 11 und das entsprechende Diacetat 12 besitzen positiven, die Verbindungen 13 und 14 negativen Cotton-Effekt (vgl. Tabelle 3), was ihre (25R)- bzw. (25S)-Konfiguration beweist. In Tabelle 3 sind zum Vergleich die ORD-Daten der 25-isomeren 22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-ene<sup>2</sup> angeführt.

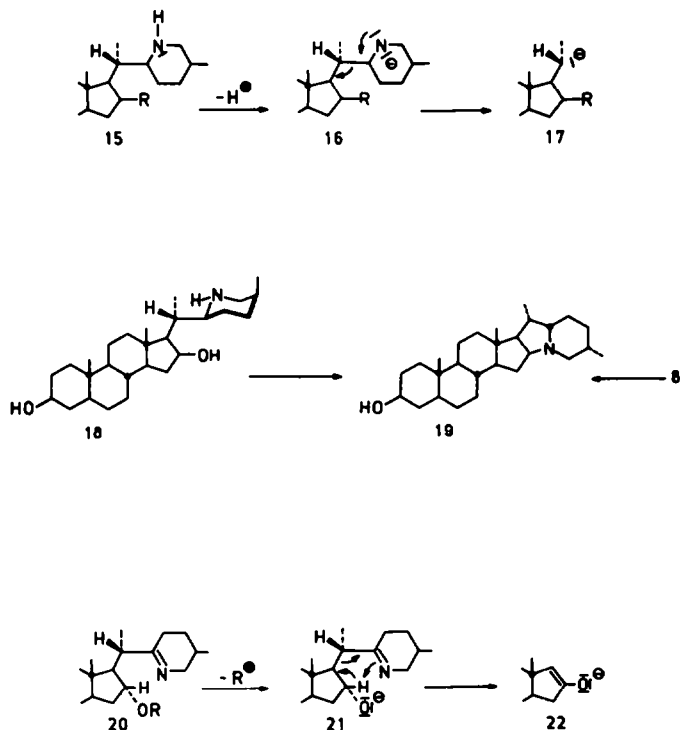
Zur Bestimmung der Stereochemie an C-20 wurde das Diol 8 in 22-iso-Demissidin (19)<sup>2</sup> übergeführt, das in allen Eigenschaften mit dem aus Dihydrotomatidin A (18)<sup>2</sup>

TABELLE 3. COTTON-EFFEKTE STEREOISOMERER 22,26-EPIMINO-CHOLEST-22(N)-ENE (DIOXAN)

22,26-Epimino-cholest-22(N)-en	$\lambda_{max}$ [nm]	[M]	a
(25R)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en <sup>2</sup>	259	+ 6530°	+ 63·4°
	227	+ 190°	
(25S)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en <sup>2</sup>	260	- 3420°	- 101·8°
	220	+ 6760°	
(25R)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (11) <sup>2</sup>	263	+ 5820°	+ 43·2°
	236	+ 1500°	
(25R)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en (12) <sup>11,12</sup>	260	+ 530°	+ 50·5°
	240	- 4520°	
(25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (13)	254	- 5660°	- 120·4°
	218	+ 6380°	
(25S)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en (14)	264	- 12350°	- 185·3°
	220	+ 6180°	

dargestellten Präparat übereinstimmte. Selektive Oxidation der  $16\alpha$ -Hydroxy-Gruppe war im Gegensatz zu den Verhältnissen bei  $16\beta$ -Hydroxy-Steroiden<sup>13</sup> nicht möglich.

Nach Untersuchungen von Ruschig und Mitarbb.<sup>15</sup> lassen sich 20-Chloramino-Steroide unter Halogenwasserstoffabspaltung mit Natriumalkoholat in 20-Ketiminosteroide überführen. Nach gleicher Methodik konnten Schreiber und Adam<sup>2</sup> aus N-Chlorepimino-cholestanen Halogenwasserstoff abspalten. Solafloridin (11) wurde aus den Chloraminen 5<sup>2</sup> und 6 erhalten. Analog ergab das Chloramin 9 25-iso-Solafloridin (13). Als Nebenprodukte bildeten sich die entsprechenden Epiminocholestane 4 und 8.



Ein weiteres Verfahren zur Einführung einer C=N-Doppelbindung in 22,26-Epimino-cholestane besteht in der Photolyse von N-Nitrosaminen unter stark sauren Reaktionsbedingungen.<sup>16</sup> Diese Reaktion schien insofern interessant, als das N-Nitroso-Derivat von 3 durch Hydrierung des Diens 2, Umsetzung mit salpetriger Säure und fraktionierte Kristallisation in 25prozentiger Ausbeute zugänglich war. Photolyse des Nitrosamins führte zu dem für die weitere Synthese benötigten Diacetat 12, allerdings nur in 17prozentiger Ausbeute. Nach 3stdg. Reaktion in 0,07 N absol. äthanolischer Salzsäure waren dünnschichtchromatographisch zusätzlich vier weitere Verbindungen nachweisbar, darunter das Epiminocholestan 3.

Nach der Methode von Sato und Mitarbb.<sup>17</sup> wurde das Diacetat 12<sup>11, 12</sup> durch Acetylierung von 11 mit Acetanhydrid/Essigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid in

83proz. Ausbeute dargestellt. Analog wurde das Azomethin 13 in das Diacetat 14 übergeführt. Die Azomethine 11–14 zeigen Absorptionsbanden zwischen 245 bis 250 nm ( $\log \epsilon = 2.41\text{--}2.48$ ) und 1650 bis 1665  $\text{cm}^{-1}$ . Charakteristische Peaks im Elektronenstoss-Massenspektrum des Azomethins 12 finden sich bei 499 (M), 456 (M – Ac), 439 (M – AcOH) und 125 (McLafferty-Umlagerung<sup>18</sup>), während im Elektronenanlagerungs-Spektrum Massenspitzen bei 498 (M – 1), 456 (M – Ac), 438 (M – 1 – AcOH) und 331 zu beobachten sind. Der Peak bei 331 dürfte durch Abspaltung von Acetyl und anschließende McLafferty-Umlagerung zu erklären sein (vgl. 20 → 21 → 22, R = Ac). Die massenspektroskopische Fragmentierung der Azomethine 11, 13 und 14 ist vergleichbar. Der Peak bei 289 im Elektronenanlagerungs-Massenspektrum des Diols 13 kann durch Abspaltung von Wasserstoff und McLafferty-Umlagerung interpretiert werden (vgl. 20–22, R = H).

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Wenn nicht anders angegeben, wurden die spezifischen Drehungen in Chloroform, die Infrarotspektren mit dem Zeiss-Zweistrahlspektrophotometer UR 10 in Tetrachlorkohlenstoff, die Ultravioletspektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 137 UV bzw. dem Jasco-Spektropolarimeter ORD/UV-5, das auch zur Aufzeichnung der optischen Rotationsdispersion (ORD) diente, und der Circular dichroismus (CD) mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen, Modell CD 185, gemessen. Die UV-, ORD- und CD-Messungen wurden in Dioxan ausgeführt. Konzentrationsangaben bedeuten g/100 ccm. Die Aufnahme der Elektronenstoss- und Elektronenanlagerungs-Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrographen des Forschungsinstituts Manfred von Ardenne, Dresden, bei den jeweils angegebenen Verdampfungstemperaturen ( $T_v$ ). Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Dünnschichtchromatographie (DC) an luftgetrockneten Kieselgel-G-Schichten (Merck) durch aufsteigende Entwicklung. Das Beschichten der Platten wurde mit einem Streichgerät der Fa. VEB Laborchemie Ilmenau durchgeführt. Die Schichtdicke betrug 0.5 mm, die Laufstrecke ca. 16 cm. Für die Entwicklung wurden die Lösungsmittelgemische ÄÄH-3/1 = ammoniakgesätt. Äther/n-Hexan (3:1), CM-98/2 =  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (98:2), CM-95/5 =  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (95:5), BM-95/5 =  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeOH}$  (95:5), BM-9/1 =  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeOH}$  (9:1) oder BM-8/2 =  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeOH}$  (8:2) verwendet. Die Detektion des Substanzen erfolgte mit Jodlösung (1 g Jod + 2 g KJ in 1 l Wasser). Die Photoreaktionen wurden in Quarzkolben mit einem extern angeordneten 500-W-Quecksilberhochdruckbrenner ThU 500 der Fa. Thelta Elektroapparate, Zella-Mehlis, bei einem Kolbenabstand von 20 cm durchgeführt. Man arbeitete unter Argon und hielt die Temperatur der Reaktionslösung durch Luftkühlung mittels eines Föns auf 25–35°. Zur Mikroelementaranalyse wurde bei 100° i. Hochvak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Kiliyani-Reagens: 53 g  $\text{CrO}_3$  + 80 g konz. Schwefelsäure in 400 ccm Wasser.<sup>19</sup>

(22S:25S)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (7). Die Lösung von 10.2 g 3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -Diacetoxy-20-(5-methyl-2-pyridyl)-pregna-5,20-dien (2)<sup>6</sup> in 350 ccm Essigsäure wurde mit 3.0 g  $\text{PtO}_2$  3 Stdn. unter Wasserstoff geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde in wenig Äthanol gelöst und mit verd. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man extrahierte mit Äther, trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Der amorphe Rückstand (10.0 g) bestand nach DC (ÄÄH-3/1) aus 6 Komponenten mit  $R_f = 0.50, 0.76, 0.35, 0.27, 0.67$  und 0.87 (in der Reihenfolge abnehmender Menge). Es wurde an 1 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (VEB Chemiewerk Greiz-Dölau) der Aktiv-Stufe III chromatographiert und die Frakt. (je 100 ccm) 1–50 mit n-Hexan/ $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1), 51–100 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 101–150 mit  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Äther}$  (95:5), 151–200 mit  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Äther}$  (9:1) und 201–300 mit  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Äther}$  (8:2) eluiert. Der Rückstand der Frakt. 168–208 ( $R_f = 0.76$ ) wurde aus n-Hexan, anschließend aus Äthanol/Wasser kristallisiert: 0.91 g (9%)<sup>7</sup>, Stäbchen vom Schmp. 198–200° und  $[\alpha]_D^{25} = -76.6^\circ$  ( $c = 1.03$ ). IR-Spektrum: 1740, 1250  $\text{cm}^{-1}$  (OAc). ( $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{NO}_4$  (501.8) Ber: C, 74.20; H, 10.25; N, 2.79; Gef: C, 73.98; H, 10.17; N, 2.75%).

(22S:25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (8). 1.46 g 7 in 15 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden mit 65 ccm 5proz. methanol. KOH 24 Stdn. bei Raumtemp. verseift. Einengen i. Vak., Versetzen mit Wasser und

\* Durch Chromatographie von Mischfrakt. kann die Ausbeute verbessert werden.

Kristallisation des Niederschlags aus MeOH/H<sub>2</sub>O ergab 1.09 g (90%) **8**; verfilzte Nadelchen vom Schmp. 206–207°,  $[\alpha]_D^{25} = +22.4^\circ$  ( $c = 1.02$ ) und  $R_f = 0.40$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D, VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, CM-95/5). IR-Spektrum (Nujol): 3375 cm<sup>-1</sup> (OH). (C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>2</sub>(417.7) Ber: C, 77.64; H, 11.34; N, 3.35; Gef: C, 77.24; H, 11.14; N, 3.37%).

(22S:25S)-22,26-Acetylpimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan. (a) 150 mg **8** wurden mit Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 20 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Nach Verdünnen mit Wasser säuerte man nach 1 Stde. mit N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, extrahierte mit Äther und trocknete den Auszug über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde an 15 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) der Aktiv.-Stufe III chromatographiert. Das Triacetyl-Derivat liess sich mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> eluieren: aus MeOH/H<sub>2</sub>O 150 mg (77%) Plättchen vom Schmp. 158–161°,  $[\alpha]_D^{21} = -28.9^\circ$  ( $c = 0.62$ ) und  $R_f = 0.62$  (BM-9/1). IR-Spektrum: 1736 (OAc), 1645 (Amid), 1245 cm<sup>-1</sup> (OAc). (C<sub>33</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>3</sub>(543.8) Ber: C, 72.89; H, 9.82; N, 2.58; Gef: C, 73.45; H, 10.04; N, 2.49%).

(b) Durch Acetylierung von 100 mg **7** erhielt man 76 mg (70%) Triacetyl-Derivat: nach Misch-Schmp., spezifischer Drehung, IR-Spektrum und DC mit dem unter (a) dargestellten Präparat identisch.

(22S:25S)-22,26-Acetylpimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol. 131 mg (22S:25S)-22,26-Acetylpimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan wurden mit 12 ccm 2.5proz. methanol. KOH 24 Stdn. bei Raumtemp. partiell verseift. Nach Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahierte man mit CHCl<sub>3</sub> und trocknete den mit H<sub>2</sub>O gewaschenen Auszug über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O lieferte 90 mg (81%) Plättchen vom Schmp. 273–276° (Zers. ab 250°),  $[\alpha]_D^{22} = +24.4^\circ$  ( $c = 1.12$ ) und  $R_f = 0.20$  (BM-9/1). IR-Spektrum (Nujol): 3370 (OH), 1625 cm<sup>-1</sup> (Amid). (C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>(459.7) Ber: C, 75.77; H, 10.74; N, 3.05; Gef: C, 75.57; H, 10.70; N, 3.15%).

(22S:25S)-22,26-Nitrosepimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol. 150 mg **8** wurden in 5 ccm Essigsäure unter Erwärmen gelöst und nach Abkühlung auf Raumtemp. mit einer Lösung von 500 mg NaNO<sub>2</sub> in 5 ccm H<sub>2</sub>O versetzt. Nach 18 Stdn. verdünnte man mit H<sub>2</sub>O und extrahierte mit CHCl<sub>3</sub>. Der Auszug wurde mit N NaOH, N HCl und H<sub>2</sub>O gewaschen. Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O lieferte 98 mg (61%) Plättchen vom Schmp. 211–213° (Zers., Kristallumwandlung ab ca. 130°),  $[\alpha]_D^{22} = -2.0^\circ$  ( $c = 0.82$ ) und  $R_f = 0.61$  (BM-8/2). IR-Spektrum (Nujol): 3450, 3250 cm<sup>-1</sup> (OH); UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 360 (2.01)$ , 239 nm (3.86); ORD ( $c = 0.10$ ):  $[M]_{382} = +502^\circ$  (Gipfel),  $[M]_{332} = -447^\circ$  (Tal). (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (446.7) Ber: C, 72.60; H, 10.38; N, 6.27; Gef: C, 72.20; H, 10.18; N, 5.90%).

(22S:25S)-22,26-Nitrosepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan. Die Lösung von 250 mg **7** in 10 ccm Essigsäure wurde bei Raumtemp. mit 4 g NaNO<sub>2</sub> in 10 ccm H<sub>2</sub>O versetzt. Nach 2 Stdn. wurde mit H<sub>2</sub>O ausgefällt und aus MeOH/H<sub>2</sub>O kristallisiert; 145 mg (55%) verfilzte Nadelchen vom Schmp. 209–211° (Kristallumwandlung ab 195°),  $[\alpha]_D^{21} = -48.4^\circ$  ( $c = 1.40$ ) und  $R_f = 0.69$  (BM-95/5). IR-Spektrum: 1746, 1245 cm<sup>-1</sup> (OAc); UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 360 (1.96)$ , 238 nm (3.86); ORD ( $c = 0.13$ ):  $[M]_{385} = +566^\circ$  (Gipfel),  $[M]_{348} = -1530^\circ$  (Tal), negativer Cotton-Effekt bei ca. 240 nm. (C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (530.8) Ber: C, 70.15; H, 9.50; N, 5.28; Gef: C, 69.86; H, 9.28; N, 5.02%).

(22S:25S)-22,26-Chlorepimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (**9**). Die Lösung von 600 mg **8** in 200 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (durch Waschen mit verd. Sodalösung und Wasser sowie Destillation gereinigt) wurde auf -5 bis -10° abgekühlt und unter Rühren mit 205 mg N-Chlor-succinimid in 50 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 30 Min. versetzt. Nach 30 Min. bei 20° wurde 3mal mit H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. bei 20–25° (Bad) eingedampft. Man erhielt 610 mg (94%) **9**;\* Kristalle vom Schmp. ca. 280° (Zers. ab 130°, Sublimation ab 250°),  $[\alpha]_D^{18} = -71.6^\circ$  ( $c = 0.95$ ) und  $R_f = 0.44$  (BM-9/1). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 276$  nm ( $\log \epsilon = 2.42$ ); ORD ( $c = 0.10$ ):  $[M]_{292} = -2180^\circ$  (Tal),  $[M]_{260} = -1640^\circ$  (Gipfel).

(22S:25S)-22,26-Chlorepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (**10**). Die Darstellung erfolgte, wie für **9** beschrieben. Aus 50 mg **7** erhielt man 50 mg (94%) **10**; Kristalle vom Schmp. 160–164° (Zers. ab 150°),  $[\alpha]_D^{19} = -117^\circ$  ( $c = 1.09$ ) und  $R_f = 0.74$  (BM-95/5). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 278$  nm ( $\log \epsilon = 2.57$ ); ORD ( $c = 0.11$ ):  $[M]_{295} = -3820^\circ$  (Tal),  $[M]_{250} = -407^\circ$  (Gipfel).

(25S)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-22(N)-en-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (25-iso-Solafloridin, **13**). Die Lösung von 580 mg **9** und 2.8 g Natriummethylat in 90 ccm absol. MeOH wurde 2 Stdn. unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Versetzen mit H<sub>2</sub>O extrahierte man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und engte den über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszug i. Vak. ein. Der erhaltene Sirup bestand nach DC (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D, VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, CM-95/5) aus **13** ( $R_f = 0.60$ ) und **8** ( $R_f =$

\* Die N-Chloramine sind relativ unbeständig und wurden daher weder weiter gereinigt noch der Mikroelementaranalyse unterworfen.

0-40). Man chromatographierte an 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck) der Aktiv.-Stufe III und eluierte die Fraktt. (je 20 ccm) 1-40 mit n-Hexan/ $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:2), 41-80 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 81-120 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ /Äther (2:1), 121-160 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Äther (1:1) und 161-200 mit Äther. Der Rückstand der Fraktt. 118-196 ergab nach Kristallisation aus  $\text{C}_6\text{H}_6$ /n-Hexan 205 mg (38%) **13**: Nadelchen vom Schmp. 158-159° und  $[\alpha]_D^{20} = +56.4^\circ$  ( $c = 0.58$ ). IR-Spektrum (Nujol): 3370 (OH), 1662  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 248$  nm ( $\log \epsilon = 2.43$ ); ORD ( $c = 0.08$ ):  $[\text{M}]_{254} = -5655^\circ$  (Tal),  $[\text{M}]_{218} = +6380^\circ$  (Gipfel); Elektronenanlagerungs-Massenspektrum ( $T_V = 95^\circ$ ):  $m/e = 414$  (M - 1, stärkster Peak), 396 (M - 1 -  $\text{H}_2\text{O}$ ), 289 (M - 1 und Bindungsbruch zwischen C-17 und C-20). ( $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_2$ (415.7) Ber: C, 78.01; H, 10.91; N, 3.37; Gef: C, 77.78; H, 10.58; N, 3.26%).

(25S)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholest-22(N)-en (25-iso-Solafloridin-diacetat. (14). In Anlehnung an die Methode von Sato und Mitarbb.<sup>17</sup> wurden 100 mg **13** mit 10 ccm einer Mischung aus 8 g  $\text{ZnCl}_2$  in 70 ccm  $\text{Ac}_2\text{O}$  und 30 ccm Essigsäure 18 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Man versetzte mit Eiswasser und nach 1 Stde. mit verd. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Die getrocknete Fällung lieferte nach Kristallisation aus Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  79 mg (66%) **14**: Stäbchen vom Schmp. 158-161°,  $[\alpha]_D^{20} = -127^\circ$  ( $c = 1.02$ ) und  $R_f = 0.58$  (CM-95/5). IR-Spektrum: 1742 (OAc), 1665 (C=N), 1250  $\text{cm}^{-1}$  (OAc); UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 250$  nm ( $\log \epsilon = 2.48$ ); ORD ( $c = 0.06$ ):  $[\text{M}]_{264} = -12350^\circ$  (Tal),  $[\text{M}]_{220} = +6178^\circ$  (Gipfel); Elektronenstoss-Massenspektrum ( $T_V = 70^\circ$ ):  $m/e = 499$  (M), 456 (M - Ac), 439 (M -  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 125 (Bindungsbruch zwischen C-17 und C-20). ( $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{NO}_4$  (499.7) Ber: C, 74.51; H, 9.88; N, 2.80; Gef: C, 74.41; H, 9.80; N, 2.46%).

5 $\alpha$ ,22 $\beta$ H,25 $\beta$ II-Solanidan-3 $\beta$ -ol (22-iso-Demissidin, **19**). Die Lösung von 200 mg **8** in 1.5 ccm Essigsäure und 45 ccm Aceton wurde mit 1.2 ccm Kiliani-Reagens 30 Min. bei Raumtemp. oxidiert und nach Zersetzung des überschüssigen Oxidationsmittels mit einigen Tropfen Isopropanol und Zugabe von 2N NaOH bis zur alkalischen Reaktion mit Äther extrahiert. Nach Trocknen des äther. Extrakts über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in 60 ccm MeOH gelöst und mit 200 mg  $\text{NaBH}_4$  6 Stdn. bei Raumtemp. reduziert. Versetzen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Einengen i. Vak. lieferte einen amorphen Rückstand, der an 10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck) der Aktiv.-Stufe III chromatographiert wurde. Man eluierte die Fraktt. (je 10 ccm) 1-10 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 11-20 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ /Äther (95:5), 21-40 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ /Äther (9:1) und 41-80 mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ /Äther (8:2). Der Rückstand der Fraktt. 32-80 wurde aus MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , anschließend mehrmals aus Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert: 25 mg (13%) **19**; Nadeln vom Schmp. 195-200° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +13.1^\circ$  ( $c = 0.68$ ) (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. 198-203°,  $[\alpha]_D = +12^\circ$ ). IR-Spektrum: 3630  $\text{cm}^{-1}$  (OH). Nach Misch-Schmp., IR-Spektrum (KBr) und DC identisch mit authent. **19** aus Dihydrotomatidin A.<sup>2</sup>

(22S:25R)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (3). Der Rückstand der bei Darstellung von **7** erhaltenen Fraktt. 230-296 ( $R_f = 0.50$ ) ergab aus n-Hexan 2.45 g (24%\*) **3** vom Schmp. 176-178°; nach Kristallisation aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  Stäbchen vom Schmp. 179-181° und  $[\alpha]_D^{19} = -60.8^\circ$  ( $c = 1.09$ ). IR-Spektrum: 1740, 1250  $\text{cm}^{-1}$  (OAc); Elektronenstoss-Massenspektrum ( $T_V = 90^\circ$ ):  $m/e = 502$  (M + 1), 501 (M), 486 (M -  $\text{CH}_3$ ), 458 (M - Ac), 441 (M - AcOH), 440 (M - 1 - AcOH), 380 (M - 1 - 2AcOH), 126 (Fragmentierung zwischen C-17 und C-20), 98 (Fragmentierung zwischen C-20 und C-22); Elektronenanlagerungs-Massenspektrum ( $T_V = 110^\circ$ ):  $m/e = 1001$  (2M - 1), 959 (2M - Ac), 560 (M - 1 + AcOH), 543 (M - 1 + Ac), 500 (M - 1), 458 (M - Ac), 440 (M - 1 - AcOH), 403 (Fragmentierung zwischen C-20 und C-22, stärkster Peak), 360 (403 - Ac), 343 (403 - AcOH). ( $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{NO}_2$  (501-8) Ber: C, 74.20; H, 10.25; N, 2.79; Gef: C, 73.95; H, 10.21; N, 2.60%).

(22S:25R)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (4). (a) 10.0 g **2**<sup>b</sup> wurden, wie bei der Darstellung von **7** beschrieben, hydriert. Das Rohprodukt verseifte man mit 300 ccm 2.5proz. methanol. KOH 20 Stdn. bei Raumtemp. Die nach dem Einengen i. Vak. und Verdünnen mit Wasser erhaltene Fällung wurde getrocknet, in siedendem  $\text{C}_6\text{H}_6$  ausgekocht, die benzolische Lösung filtriert und mit dem 4fachen Volumen n-Hexan versetzt. Nach 5tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. kristallisierte man die an der Glaswand haftende Substanz aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  3.0 g (35%) **4**.<sup>6</sup> Stäbchen vom Schmp. 285-287° (Zers., Kristallumwandlung bei ca. 250°),  $[\alpha]_D^{18} = +33.6^\circ$  ( $c = 0.81$ ) und  $R_f = 0.40$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -D, VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, CM-95/5) (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. 285-287°,  $[\alpha]_D = +23.9^\circ$ ) IR-Spektrum (Nujol): 3380  $\text{cm}^{-1}$  (OH). (b) Die Lösung von 3.55 g **3** in 20 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde nach Zugabe von 80 ccm 5proz. methanol. KOH 24 Stdn. bei Raumtemp. verseift. Die nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Versetzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhaltene Fällung ergab aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  2.60 g (88%) **4**; Stäbchen vom Schmp. 293-294° (Zers., Kristallumwandlung

\* Durch Chromatographie von Mischfraktt. kann die Ausbeute verbessert werden.

bei ca. 250°), nach IR-Spektrum, spezifischer Drehung und DC mit dem unter (a) beschriebenen Präparat identisch.

(22S:25R)-22,26-Nitrosepimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol. Die Darstellung erfolgte aus 150 mg 4, wie für (22S:25S)-22,26-Nitrosepimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol beschrieben; nach Kristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O 80 mg (50%) Kristalle vom Schmp. 267–269° (Sublimation ab 240° zu Nadeln, Zers. ab 250°),  $[\alpha]_D^{25} = +9.8^\circ$  ( $c = 0.36$ ) und  $R_f = 0.61$  (BM-8/2). IR-Spektrum (Nujol): 3420, 3310 cm<sup>-1</sup> (OH); UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 365 (1.95), 245 nm (3.77); ORD ( $c = 0.10$ ):  $[M]_{380} = +2140^\circ$  (Gipfel),  $[M]_{340} = -2220^\circ$  (Tal). (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (446.7) Ber: C, 72.60; H, 10.38; N, 6.27; Gef: C, 72.82; H, 10.18; N, 5.98%).

(22S:25R)-22,26-Nitrosepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan. (a) Die Darstellung erfolgte aus 125 mg 3, wie für (22S:25S)-22,26-Nitrosepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan beschrieben; aus MeOH 106 mg (80%) Stäbchen vom Schmp. 215–217°,  $[\alpha]_D^{25} = -15.1^\circ$  ( $c = 1.45$ ) und  $R_f = 0.69$  (BM-95/5). IR-Spektrum: 1732, 1250 cm<sup>-1</sup> (OAc); UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 362 (1.77), 238 nm (3.82); ORD ( $c = 0.12$ ):  $[M]_{384} = +2380^\circ$  (Gipfel),  $[M]_{344} = -4180^\circ$  (Tal), negativer Cotton-Effekt bei ca. 240 nm. (C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (530.8) Ber: C, 70.15; H, 9.50; N, 5.28; Gef: C, 69.86; H, 9.43; N, 4.99%).

(b) Eine Lösung von 1.0 g 2<sup>6</sup> in 50 ccm Essigsäure wurde mit 0.25 g PtO<sub>2</sub> unter Wasserstoff geschüttelt und, wie für 7 beschrieben, aufgearbeitet. Das in 40 ccm Essigsäure gelöste Gemisch der Hydrierungsprodukte versetzte man mit 16 g NaNO<sub>2</sub> in 40 ccm H<sub>2</sub>O. Nach 2 Stdn. wurde mit H<sub>2</sub>O verdünnt und die Fällung i. Vak. getrocknet. Drehnalige fraktionierte Kristallisation aus MeOH lieferte 268 mg (25%, bezogen auf 2), die nach Misch-Schmp., spezifischer Drehung, IR- und UV-Spektrum, ORD und DC mit dem unter (a) beschriebenen Präparat übereinstimmen.

(22S:25R)-22,26-Chlorepimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (5). Aus 900 mg 4 und 306 mg N-Chlor-succinimid erhielt man, wie für 9 beschrieben, 900 mg (92%) 5: Kristalle vom Schmp. ca. 290° (Zers. ab 170°),  $[\alpha]_D^{25} = -49.0^\circ$  ( $c = 0.94$ ) und  $R_f = 0.44$  (BM-9/1) (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. ca. 280° (Zers.),  $[\alpha]_D = -49.9^\circ$ ). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 276$  nm (log  $\epsilon = 2.49$ ); CD ( $c = 0.09$ ):  $\Delta\epsilon_{276} = -0.09$ .

(22S:25R)-22,26-Chlorepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan (6). Die Darstellung erfolgte, wie für 9 beschrieben. Aus 50 mg 3 erhielt man 51 mg (95%) 6 mit Schmp. ca. 280° (Zers. ab 140°, Sublimation ab 250° zu Stäbchen),  $[\alpha]_D^{25} = -105^\circ$  ( $c = 0.79$ ) und  $R_f = 0.79$  (BM-95/5). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 278$  nm (log  $\epsilon = 2.57$ ); ORD ( $c = 0.11$ ):  $[M]_{284} = -3800^\circ$  (Tal),  $[M]_{255} = -3080^\circ$  (Gipfel).

(25R)-22,26-Epimino-5 $\alpha$ -cholestan-22(N)-en-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol (Solafloridin, 11). (a) 900 mg 5 wurden nach Schreiber und Adam<sup>6</sup> mit Natriummethylat in MeOH umgesetzt. Man chromatographierte an 200 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) der Aktiv.-Stufe III. Die Frakt. (je 20 ccm) 1–30 eluierte man mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 31–50 mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Äther (3:1) und 51–100 mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Äther (1:1). Der Rückstand der Frakt. 77–90 ergab aus Aceton/n-Hexan 580 mg (70%) 11: Nadeln vom Schmp. 167–168° und  $[\alpha]_D^{18} = +127^\circ$  ( $c = 0.72$ ) (Lit.<sup>2</sup>: Schmp. 168–170°,  $[\alpha]_D = +114.8^\circ$ ). IR-Spektrum (Nujol): 3350 (OH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=N); UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 245$  nm (log  $\epsilon = 2.41$ ); ORD ( $c = 0.10$ ):  $[M]_{263} = +5820^\circ$  (Gipfel),  $[M]_{236} = +1500^\circ$  (Tal); Elektronenstoss-Massenspektrum ( $T_V = 70^\circ$ ):  $m/e = 415$  (M), 400 (M – Me), 397 (M – H<sub>2</sub>O), 382 (M – Me – H<sub>2</sub>O), 125 (Fragmentierung zwischen C-17 und C-20).

(b) 300 mg 6 wurden nach Lit.<sup>6</sup> umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand nach DC (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-D, VEB Chemiewerk Greiz-Dölau, CM-95/5) neben 11 ( $R_f = 0.60$ ) und 4 ( $R_f = 0.40$ ) noch aus geringen Mengen 3 weiterer Komponenten mit  $R_f = 0.72$ , 0.76 und 0.82. Chromatographie an 60 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) der Aktiv.-Stufe III und Elution der Frakt. (je 20 ccm) 1–10 mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 11–20 mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Äther (3:1) und 21–40 mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Äther (1:1) ergab nach Einengen der Frakt. 25–32 ( $R_f = 0.60$ ) sowie Kristallisation aus Aceton/n-Hexan 124 mg (53%) 11, das nach Misch-Schmp., spezifischer Drehung, IR- (Nujol) und UV-Spektrum, ORD und DC mit dem unter (a) beschriebenen Präparat übereinstimmte.

(25R)-22,26-Epimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan-22(N)-en (Solafloridin-diacetat, 12). (a) Die Darstellung erfolgte, wie für 14 beschrieben, durch Acetylierung von 1.36 g 11; aus Aceton/H<sub>2</sub>O 1.36 g (83%) 12: Stäbchen vom Schmp. 182–183°,  $[\alpha]_D^{19} = -53.3^\circ$  ( $c = 0.63$ ) und  $R_f = 0.58$  (CM-95/5) (Lit.<sup>11</sup>: Schmp. 173–175°). IR-Spektrum: 1735 (OAc), 1660 (C=N), 1250 cm<sup>-1</sup> (OAc); UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 250$  nm (log  $\epsilon = 2.43$ ); ORD ( $c = 0.11$ ):  $[M]_{260} = +530^\circ$  (Gipfel),  $[M]_{240} = -4515^\circ$  (Tal); Elektronenstoss-Massenspektrum ( $T_V = 65^\circ$ ):  $m/e = 499$  (M), 456 (M – Ac), 439 (M – AcOH), 125 (Fragmentierung zwischen C-17 und C-20, stärkster Peak); Elektronenanlagerungs-Massenspektrum ( $T_V = 80^\circ$ ):  $m/e = 559$  (M + AcOH), 509 (stärkster Peak), 498 (M – 1), 456 (M – Ac), 438 (M – 1 – AcOH), 331 (M – Ac und Fragmentierung zwischen C-17 und C-20). (C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub>(499.7) Ber: C, 74.51; H, 9.88; N, 2.80; Gef: C, 74.22; H, 9.92; N, 2.71%).

(b) In Anlehnung an die Angaben von Adam und Schreiber<sup>16</sup> wurde die Lösung von 1.0 g (22S:25R)-22,26-Nitrosepimino-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diacetoxy-5 $\alpha$ -cholestan in 60 ccm 0.07 N absol. äthanol. HCl mit UV-Licht bestrahlt.



DC-Verfolgung des Reaktionsverlaufes (CM-98/2) zeigte nach 3 Stdn. neben Spuren Ausgangsmaterial ( $R_f = 0.88$ ) 5 weitere Komponenten mit  $R_f = 0.00, 0.07, 0.15$  (identisch im  $R_f$  mit 3), 0.44 (12) und 0.50. Die Lösung wurde i. Vak. bei maximal  $40^\circ$  (Bad) auf etwa 5 ccm eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit verd. Ammoniak alkalisch gemacht. Das getrocknete Rohprodukt (0.94 g) chromatographierte man an 100 g  $Al_2O_3$  (VEB (Chemiewerk Greiz-Dörlau) der Aktiv.-Stufe III und eluierte die Fraktt. (je 50 ccm) 1–20 mit n-Hexan/ $C_6H_6$  (2:1), 21–40 mit n-Hexan/ $C_6H_6$  (1:1), 41–60 mit  $C_6H_6$ , 61–80 mit  $C_6H_6$ /Äther (95:5), 81–100 mit  $C_6H_6$ /Äther (9:1) und 101–120 mit  $C_6H_6$ /Äther (8:2). Der Rückstand der Fraktt. 87–120 ergab nach mehrmaliger fraktionierter Kristallisation aus MeOH/ $H_2O$  und anschliessend Aceton/ $H_2O$  161 mg (17%) 12: nach Schmp., spezifischer Drehung, IR-Spektrum, ORD und DC mit dem unter (a) beschriebenen Produkt identisch.

*Danksagung*—Herrn Prof. Dr. G. Snatzke, Bonn, danken wir für die DC-Messung, Herrn Dr. habil. R. Tümmler, Dresden-Weisser Hirsch, für die Aufnahme der Elektronenstoss- und Elektronenanlagerungs-Massenspektren. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. W. Knobloch, Zentrallabor für Mikroelementaranalyse, Forschungszentrum für Molekularbiologie und Medizin der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch, ausgeführt.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> CXV. Mitteil.: E. Höhne, I. Seidel, G. Adam, D. Vogt und K. Schreiber, *J. Prakt. Chem.* **313**, 51 (1971)
- <sup>2</sup> K. Schreiber, in R. H. F. Manske, *The Alkaloids, Chemistry and Physiology*, Bd. 10, S. 1, Academic Press, New York, London (1968)
- <sup>3</sup> G. Kusano, N. Aimi und Y. Sato, *J. Org. Chem.* **35**, 2624 (1970)
- <sup>4</sup> G. Spittler, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, S. 114, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1966)
- <sup>5</sup> M. von Ardenne, R. Tümmler, G. Adam und K. Schreiber (in Vorbereitung)
- <sup>6</sup> K. Schreiber und G. Adam, *Liebigs Ann.* **666**, 176 (1963)
- <sup>7</sup> H. Ripperger, K. Schreiber und G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 727 (1965); vgl. H. Ripperger und H. Pracejus, *Tetrahedron* **24**, 99 (1968)
- <sup>8</sup> Vgl. H. Ripperger und K. Schreiber, *J. Prakt. Chem.* (im Druck)
- <sup>9</sup> K. Schreiber und G. Adam, *Liebigs Ann.* **666**, 155 (1963)
- <sup>10</sup> G. Adam, *Dissertation*, Jena (1962)
- <sup>11</sup> M. Nagai und Y. Sato, *Tetrahedron Letters* 2911 (1970)
- <sup>12</sup> H. Ripperger, F.-J. Sych und K. Schreiber, *Ibid.* 5251 (1970)
- <sup>13</sup> H. Ripperger, K. Schreiber und G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 1027 (1965)
- <sup>14</sup> H. Ripperger und K. Schreiber, *Chem. Ber.* **102**, 4080 (1969)
- <sup>15</sup> H. Ruschig, W. Fritsch, J. Schmidt-Thomé und W. Haede, *Ibid.* **88**, 883 (1955)
- <sup>16</sup> G. Adam und K. Schreiber, *Tetrahedron* **22**, 3591 (1966)
- <sup>17</sup> Y. Sato, H. G. Latham jr. und E. Mosettig, *J. Org. Chem.* **22**, 1496 (1957)
- <sup>18</sup> Vgl. Lit.<sup>4</sup>, S. 73
- <sup>19</sup> H. Kiliani, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 676 (1913); S. W. Pelletier und D. M. Locke, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 761 (1965)