

das bereits von L. H. Briggs⁸) aus den Früchten dieser Pflanze isoliert wurde. Das Solasonin enthält als Aglykon Solasodin $C_{27}H_{43}O_6N$ und dieselben Zucker wie α -Solanin (1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose + 1 Mol Rhamnose)⁸).

etwa 60 % eines Glykosids, $C_{45}H_{73}O_{16}N$, Fp ~ 310 °C Zers.

$[\alpha]_D^{20} = -114^\circ$ (Py), $R_{\alpha}S = 1.61$,

das bei der Hydrolyse Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose liefert. Vermutlich ist diese Komponente identisch mit Solamargin, das L. H. Briggs⁹) aus *Solanum marginatum* isoliert hat.

Es ist von Interesse, daß der Dualismus (~1:1) von α -Solanin und α -Chaconin in den Blättern der gewöhnlichen Kartoffel und in den Blättern von *S. chacoense* bei *S. aviculare* wiederkehrt, obwohl das zugrunde liegende Aglykon hier ein anderes ist.

Solanidin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. tub. u. S. chacoense*)
Solasodin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. aviculare*)
Solanidin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. tub. u. S. chacoense*)
Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. aviculare*).

Dass Solasonin und Solamargin dieselben Trisaccharide wie α -Solanin und α -Chaconin enthalten, ist möglich, aber noch nicht bewiesen.

Über die Isolierung der Solatriose wurde auf der Jahressammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lugano am 6. Sept. 1953 berichtet. Die Auf trennung des Solanins in seine Komponenten und die Konstitutionsaufklärung der Solatriose waren Teile von Vorträgen, die am 25. März 1954 auf dem Symposium on Drug Resistance in Washington D. C. und am 29. Juni 1954 auf der Tagung der Nobelpreisträger in Lindau gehalten wurden.

Eingeg. am 20. September 1954 [Z 128]

Neue Bildungsweisen des Alanins

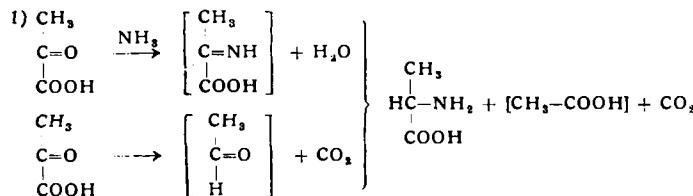
Von Prof. Dr. K. HEYNS, Dr. W. WALTER
und Dipl.-Chem. W. STUMME

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts, Universität
Hamburg

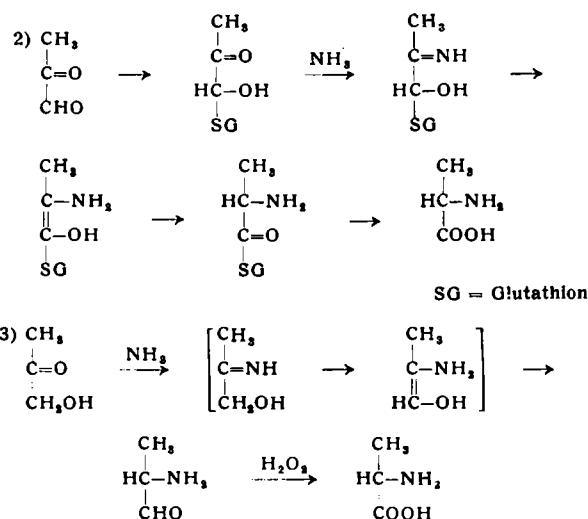
Eine Mitteilung von Th. Wieland und Mitarbeitern¹⁰) über eine neue Bildungsweise des Alanins veranlaßt uns, einige Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen bekanntzugeben. Die Umsetzung von Brenztraubensäure mit Ammoniumbromid bei 140 °C führt zur Bildung von Alanin. Die Umsetzung von Oxyaceton mit flüssigem Ammoniak liefert ein Reaktionsprodukt, das sich mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung zu Alanin oxydieren läßt.

Man ist geneigt, diese Reaktionen auf die Synthese von Knoop und Oesterlin¹¹) zurückzuführen, die zeigen konnten, daß α -Ketosäuren unter hydrierenden Bedingungen mit Ammoniak in die entspr. Aminosäuren übergehen. Wie wir fanden¹²), vermögen α -Ketosäuren mit Ammoniak oder Ammonium-Ionen unter geeigneten Bedingungen auch ohne Reduktionsmittel in die entspr. Aminosäuren überzugehen. Das notwendige Reduktionspotential wird dann durch den bei der Decarboxylierung eines Teiles der Ketosäure entstehenden Aldehyd gefilbert, der dabei in die Carbonsäure übergeht; wir konnten z. B. bei der Umsetzung von α -Ketoglutaräure mit NH_4^+ unter den Reaktionsprodukten Bernsteinsäure nachweisen. Bei der Brenztraubensäure wird die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit analog ablaufen.

Nachdem wir zeigen konnten, daß Ketosen von der Art der Fructose bei der Umsetzung mit Ammoniak u. a. Glucosamin liefern¹³), untersuchten wir diesen Reaktionstyp an einfacheren Modellen und stellten fest, daß beim Oxyaceton aus der zunächst entstehenden Imino-Verbindung der Alaninaldehyd gebildet wird, der sich leicht zum Alanin oxydieren läßt. Dioxyacetone liefert analog Serin. Die Verwandtschaft der erörterten Reaktionen ist aus folgendem Formeln ersichtlich:



- ⁸⁾ R. C. Bell u. L. H. Briggs, J. Chem. Soc. [London] 1942, 1.
⁹⁾ L. H. Briggs, E. G. Brooker, W. E. Harvey u. A. L. Odell, J. Chem. Soc. [London] 1952, 3587.
¹⁰⁾ Th. Wieland, G. Pfeiferer u. I. Franz, diese Ztschr. 66, 297 [1954].
¹¹⁾ F. Knoop u. H. Oesterlin, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 148, 294 [1925].
¹²⁾ K. Heyns u. W. Walter, Naturwiss. 40, 463 [1953].
¹³⁾ K. Heyns u. K. H. Meinecke, Chem. Ber. 86, 1453 [1953].



Beim Methylglyoxal (2) liegen die Verhältnisse besonders günstig, da bereits eine Verschiebung der Oxydationsstufen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zu einem stabilen Endprodukt führt, während bei (1) eine höhere, bei (3) eine niedere Oxydationsstufe an dem der Carbonyl-Gruppe benachbarten C-Atom vorliegt, was sich entsprechend auf die Endprodukte auswirkt.

Wir hatten aus diesem Grunde im Rahmen unserer Studien über diese Reaktion auch das Verhalten des Methylglyoxals bei der Umsetzung mit Ammoniak bzw. Ammonium-Ionen geprüft und festgestellt, daß Alanin sich papierchromatographisch nachweisen läßt, wenn man Methylglyoxal mit Ammoniumbromid 1 h auf 140 °C erhitzt.

Eingeg. am 5. Juli 1954 [Z 127]

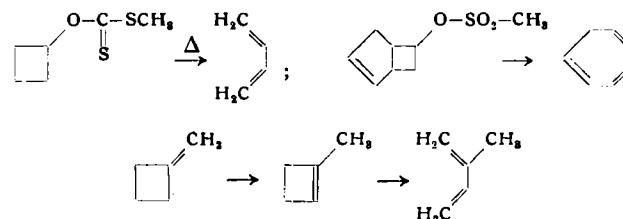
Über die Stabilität des ungesättigten Kohlenstoff-Vierringes

Von Dr. EMANUEL VOGEL
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
Karlsruhe

Im Cyclobuten unterliegt die 3,4-Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung nach der Doppelbindungsregel von Staudinger-Schmidt einer beiderseitigen Schwächung durch das π -Elektronensystem der Doppelbindung. Die thermische Labilität des Ringes wird durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome (bzw. Substituenten) der beiden $-CH_2$ -Gruppen in 3,4-Stellung noch erhöht.



Bisher liegen über die thermische Isomerisierung von ungesättigten Vierringverbindungen zu Butadien und dessen Derivaten keine Untersuchungen vor. Lediglich nach chemischen Umsetzungen sind an einigen Cyclobutan-Akkomplingen derartige Isomerisierungen beobachtet worden. So erhielten J. D. Roberts und C. W. Sauer¹) bei der Pyrolyse des Cyclobutyl-xanthogenates statt Cyclobuten reines Butadien. Analog entsteht aus dem Methylsulfat-ester des Bicyclo(3,2,0)hepten-2-ol-6 unter Ringsprengung Cycloheptatrien²). Ein weiteres Beispiel ist die partielle Isomerisierung des Methylenyclobutans zu Isopren unter den Reaktionsbedingungen der substituierenden Addition und Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid³).



Wahrscheinlich unterliegen die Ringöffnung und die sie einleitende chemische Reaktion einem gekoppelten Reaktionsmechanismus.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

²⁾ H. L. Dryden, ebenda 76, 2841 [1954].

³⁾ K. Alder u. H. A. Dortmund, Chem. Ber. 85, 556 [1952].