

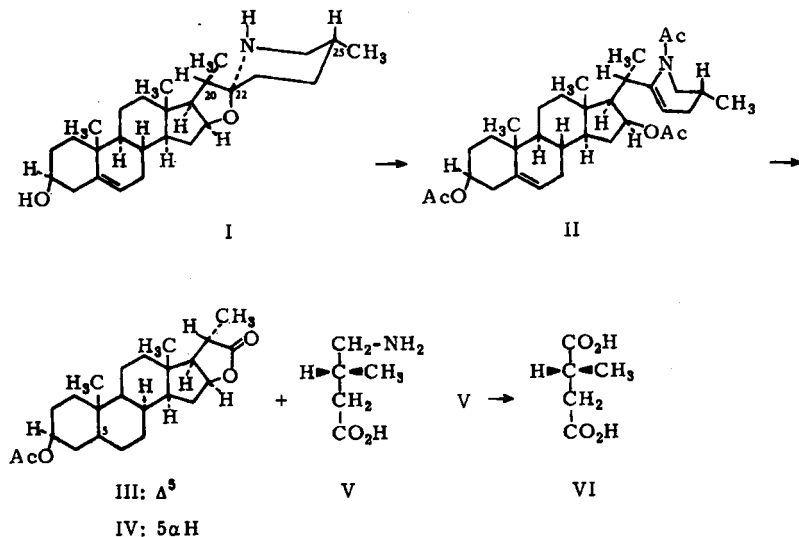
KLAUS SCHREIBER

Notiz zum Abbau von Solasodin zu Acetyldiosgeninlacton und (*R*)-(–)-4-Amino-3-methyl-buttersäure¹⁾

Aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Gatersleben, Kreis Aschersleben

(Eingegangen am 30. Juli 1964)

(25*R*)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-acetimino- Δ^5 .22-cholestadien (II)^{2,3)}, gewonnen durch Acetylierung von Solasodin [(25*R*)- Δ^5 .22 α N-Spirosolenol-(3 β), I]⁴⁾, wurde von Y. SATO und N. IKEKAWA³⁾ durch Chromsäureoxydation zu 3 β -Acetoxy- Δ^5 .16-pregnadienon-(20) (Nebenprodukt) und Acetyldiosgeninlacton [16 β -Hydroxy-3 β -acetoxy- Δ^5 .22.23-dinor-cholensäurelacton, III] (Hauptprodukt) abgebaut. Nach der unter etwas modifizierten Bedingungen durchgeführten Oxydation von II konnten wir außer III eine Aminosäure isolieren, die C-23 bis -27 von I bzw. II und somit als einziges Asymmetriezentrum C-25 enthalten sollte. Diese Aminosäure erwies sich in allen Eigenschaften mit (*R*)-(–)-4-Amino-3-methyl-buttersäure (V) als identisch, die von uns bereits früher⁵⁾ durch Abbau von Solanocapsin gewonnen wurde.



¹⁾ Solanum-Alkaloide, XLIX. Mittel.; XLVIII. Mittel.: K. SCHREIBER, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

^{2a)} Y. SATO, N. IKEKAWA und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry **25**, 783 [1960]. — ^{2b)} Vgl. Y. SATO, H. G. LATHAM JR. und E. MOSETTIG, ebenda **22**, 1496 [1957].

³⁾ J. org. Chemistry **25**, 786 [1960]; vgl. ebenda **25**, 789 [1960].

⁴⁾ Vgl. V. PRELOG und O. JEGGER in R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, The Alkaloids, Bd. III, S. 247, Academic Press, Inc., New York 1953; Bd. VII, S. 343, New York 1960; H.-G. BOTT, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 758. — Zur Spirosolan-Nomenklatur vgl. K. SCHREIBER, Z. Chem. **3**, 346 [1963].

⁵⁾ K. SCHREIBER und H. RIPPERGER, Tetrahedron Letters [London] **1960**, 9; Liebigs Ann. Chem. **655**, 114 [1962].

Die Konstitution V ist durch Vergleich mit synthetisierter *rac*-4-Amino-3-methyl-buttersäure gesichert und die absolute Konfiguration durch Überführung in (*R*)-(+)-Methylbernsteinsäure (VI) ermittelt worden⁵⁾. Der Abbau von Solasodin zu V ist eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit bisheriger Konfigurationszuordnungen (vgl. I. c. 4, 5)).

Herrn Dr. K. HELLER, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena, danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren. Die Mikroelementaranalyse wurde von Herrn Dr. A. SCHOELLER, Kronach/Obfr., ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëttus bestimmt und sind korrigiert. Die spezif. Drehungen wurden in Chloroform gemessen, wenn nicht anders angegeben. Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 in Nujol aufgenommen.

16β-Hydroxy-3β-acetoxy-Δ⁵-22.23-dinor-choleensäurelacton (Acetyldiosgeninlacton, III): Die Lösung von 16 g (25 *R*)-3β.16β-Diacetoxy-22.26-acetimino-Δ⁵.22-cholestadien (II) vom Schmp. 165° und $[\alpha]_D^{25} = +101.0^\circ$ ($c = 0.75$) [Lit.³⁾; Schmp. 166–169°, $[\alpha]_D = +97^\circ$], dargestellt durch Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin, 15 Stdn. bei Raumtemperatur) von (25 *R*)-3β.16β-Diacetoxy-22.26-imino-Δ⁵.22(N)-cholestadien^{2b)}, in 150 ccm Essigsäure sowie die Lösung von 7.4 g *Chrom(VI)-oxyd* in 300 ccm 80-proz. Essigsäure wurden gleichzeitig unter Rühren und Kühlung auf etwa 20° in 100 ccm Essigsäure eingetropft. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur (3 Stdn.) und anschließend bei 50° (1 Stde.) wurden 5 g Na₂SO₃ und 1 l Wasser zugesetzt und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Den Rückstand erhitzte man mit 1 l konz. Salzsäure und 1.5 l Äthanol 20 Stdn. unter Rückfluß, engte i. Vak. auf das halbe Vol. ein und extrahierte mit Äther. Die äther. Phase wurde mit Wasser, 3-proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Den Rückstand acetylierte man mit 5 ccm *Acetanhydrid*/15 ccm *Pyridin* (15 Stdn. bei Raumtemperatur), goß in 250 ccm Wasser und ätherte aus. Nach Waschen der äther. Lösung mit Wasser, 3-proz. Salzsäure, Wasser, 3-proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser sowie Trocknen über Na₂SO₄ wurde abdestilliert und der Rückstand (5.4 g), in 200 ccm Benzol gelöst, an 150 g Al₂O₃ (Merck, Akt.-St. I) chromatographiert; Elution mit Benzol, Fraktionen zu 150 ccm. Der Rückstand der Frakt. 4–12 wurde 3mal aus Methanol umkristallisiert: 3.1 g III (27%) vom Schmp. 211–213° und $[\alpha]_D^{25} = -99.4^\circ$ ($c = 0.66$) [Lit.³⁾; Schmp. 212–215°, $[\alpha]_D = -90^\circ$]. – Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. über P₂O₅/Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

C₂₄H₃₄O₄ (386.5) Ber. C 74.58 H 8.87 Gef. C 74.69 H 8.80

IR-Banden: 1768 (γ-Lacton), 1730 und 1257 (O-Acetyl), 1180/cm (Lacton); vgl. I. c. 6).

Dihydroderivat: 1.5 g III wurden in 200 ccm Essigsäure in Gegenwart von 3 g 10-proz. Palladium/Kohle hydriert. Nach Aufnahme von 1.14 Moll. Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Der nach Filtrieren und Abdestillieren erhaltene Rückstand wurde an 50 g Al₂O₃ (Merck, Akt.-St. I) chromatographiert (Elution mit Benzol) und 2mal aus Methanol umkristallisiert: 1.37 g (91%) Nadeln vom Schmp. 217–220° und $[\alpha]_D^{25} = -47.3^\circ$ ($c = 0.80$); in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit *authent. Acetyltigogeninlacton* (IV)⁷⁾ [Lit.⁵⁾; Schmp. 218–220°, $[\alpha]_D = -46.4^\circ$].

⁶⁾ J. W. CORCORAN und H. HIRSCHMANN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2325 [1956].

⁷⁾ R. TSCHESCHE und A. HAGEDORN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1412 [1935].

(*R*)-(–)-4-Amino-3-methyl-buttersäure (*V*): Die nach HCl-Hydrolyse und Ausätherung (Abtrennung von Diosgeninlacton) erhaltene wäßr. Phase wurde i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Den Rückstand (840 mg) nahm man mit 50 ccm Wasser auf, filtrierte und gab die Lösung auf eine Säule (25 × 2.5 cm) von *Dowex 50* × 8 (200–400 mesh, H⁺-Form). Nach Waschen der Säule mit 500 ccm Wasser wurde mit 1-proz. Ammoniak eluiert. Man erhielt nach 2maliger Kristallisation aus absol. Äthanol 321 mg *V* (9.3%, bez. auf II) vom Schmp. 187–188° und $[\alpha]_D^{25}$: –9.6° (Wasser, *c* = 0.95); nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und papierchromatographischem Verhalten⁵⁾ identisch mit aus Solanocapsin gewonnener (*R*)-(–)-4-Amino-3-methyl-buttersäure [Lit.⁵⁾: Schmp. 186–188°, $[\alpha]_D$: –9.4° (Wasser)].

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 04–65516 chemieverl wnh. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.