

Bruttoformel  $C_{31}H_{30-32}O_{14}$ , die Chrysergonsäure  $C_{32}H_{30-32}O_{14}$ . Beide Verbindungen sind optisch aktiv. Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus Secalonsäure ein farbloses Spaltprodukt der Zusammensetzung  $C_{17}H_{14-16}O_7$ , aus Chrysergonsäure ein entsprechendes Spaltstück  $C_{15}H_{14-16}O_7$ . Bei der Alkalischmelze konnten aus den beiden gelben Farbstoffen Bernsteinsäure, Brenzweinsäure und 2,4, 2',4'-Tetraoxy-diphenyl erhalten werden.

Die gelben Farbstoffe aus Mutterkorn besitzen im Plattentest eine antibakterielle Wirksamkeit gegenüber Staphylokokken.

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium „Sandoz“, Basel.

## 256. Über das Sterinalkaloid Solanocapsin

von E. Schlittler und H. Uehlinger<sup>1)</sup>.

(27. VIII. 52.)

Im Jahre 1936 isolierten *Barger & Fränkel-Conrat*<sup>2)</sup> aus den Blättern von *Solanum pseudocapsicum L.* das Alkaloid Solanocapsin und schrieben dieser neuen Base die Bruttoformel  $C_{28}H_{44}O_2N_2$  oder  $C_{28}H_{42}O_2N_2$  zu. Bei der Isolierung des Solanocapsins aus dem Pflanzenmaterial erhielten die beiden Autoren auch stets grössere Mengen des amorphen Solanocapsidins, für das sie die Bruttoformel  $C_{26}H_{42}O_4N_2$  annahmen. Auf Grund ihrer Untersuchungen haben dann *Barger & Fränkel-Conrat* für Solanocapsin die Konstitution I als Arbeitshypothese vorgeschlagen. Im Jahre 1945 forderte *Rochelmeyer*<sup>3)</sup> für Solanocapsin rein spekulativ eine Bruttoformel mit 27 C-Atomen und schlug für das Alkaloid die Konstitutionsformel II vor.

Durch einen glücklichen Zufall waren wir in den Besitz einer gewissen Menge von Blättern von *S. pseudocapsicum* gelangt<sup>4)</sup>, und wir beschlossen daher, die Untersuchungen am Solanocapsin wieder aufzunehmen. Bei der Extraktion (siehe experimentellen Teil) hat uns hauptsächlich die Frage interessiert, ob Solanocapsin ein genuines Alkaloid oder das Spaltstück eines Glucoalkaloids darstelle. Diese Frage hat schon *Barger* beschäftigt; sie ist deshalb schwer zu beantworten, weil die Möglichkeit einer Hydrolyse beim Trocknen der Blätter nicht ausser Betracht gelassen werden darf. Eine Hydrolyse

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. H. Uehlinger, Universität Basel, 1952.

<sup>2)</sup> G. Barger & H. L. Fränkel-Conrat, Soc. 1936, 1537.

<sup>3)</sup> H. Rochelmeyer, H. Stützel & H. Chen, Arch. Pharm. 282, 92 (1945).

<sup>4)</sup> Wir möchten auch an dieser Stelle Miss Verdoorn vom Forest Institute in Pretoria und Herrn Dr. H. Krüsi in Pietermaritzburg (Natal) für das wertvolle Material herzlich danken.

im Laufe der Aufarbeitung halten wir nicht für wahrscheinlich, da wir alle Reaktionen vermieden haben, die eine solche hätten bewirken können. Es konnten keine Anhaltspunkte für die Existenz einer zuckerhaltigen Base gefunden werden. Bei den amorphen Fraktionen, auf die wir nur in untergeordnetem Masse stiessen, handelte es sich immer um unreines Solanocapsin, das durch entsprechende Behandlung (siehe exper. Teil) in kristallines Solanocapsin übergeführt werden konnte. In Anbetracht dieser Tatsache erscheint uns die Existenz des Solanocapsidins durchaus fraglich.

#### Bruttoformel und funktionelle Gruppen des Solanocapsins.

Über die Identität des von uns gewonnenen Solanocapsins mit der Base von *Barger & Fränkel-Conrat* besteht kein Zweifel. Unser Alkaloid besass den Smp. 216–217° (unkorr.) und die Drehung  $[\alpha]_D^{25} = +24^\circ$ . Die Verbrennungen der freien Base, des Hydrochlorids (Smp. über 300°), des Pikrats (Smp. 200–201°) und des Oxalats (Smp. 288–289°) sprachen, zum Unterschied von früheren Analysenresultaten, einwandfrei für die Bruttoformel  $C_{27}H_{46}O_2N_2H_2O$ . Damit ist auch das Solanocapsin in die Gruppe der Aglycone mit 27 Kohlenstoffatomen (Solanidin, Solasodin, Tomatidin etc.) eingereiht. Eine Doppelbindung konnte weder mit Permanganat, Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Tetranitromethan noch durch Hydrieren mit Pt in Eisessig nachgewiesen werden. Die Analyse der endständigen Methylgruppen ergab Werte für 2 bis 3  $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppen; die Zerewitinoff-Bestimmung ergab drei „aktive“ Wasserstoffatome. Mit Digitonin gab Solanocapsin keine Fällung. Die funktionellen Gruppen des Solanocapsins sind von *Barger & Fränkel-Conrat* richtig bestimmt worden. Ein Stickstoffatom liegt als primäre Aminogruppe vor, und das zweite, sekundäre ist cyclisch gebunden. Die Methylierung der beiden Stickstoffatome mit Formaldehyd und Ameisensäure lieferte in quantitativer Ausbeute das gut kristallisierende Trimethylsolanocapsin  $C_{30}H_{52}O_2N_2$  (Smp. 209°). Für die beiden Sauerstoffatome nehmen wir die gleichen Funktionen an wie *Barger & Fränkel-Conrat*: Ein Sauerstoffatom liegt als tertiäre, evtl. auch als reaktionsfähige sekundäre Hydroxylgruppe vor, während dem das zweite Sauerstoffatom wahrscheinlich eine Ätherfunktion darstellt.

Das Vorliegen der beiden Stickstoffatome als primäre bzw. cyclisch gebundene sekundäre Aminogruppe wurde schon früher mit Hilfe einer Nitrosierungsreaktion bestätigt; beim Versetzen der essigsauren Lösung des Solanocapsins mit 2 Mol  $\text{NaNO}_2$  fiel der neutrale, einfach ungesättigte Nitrosokörper  $C_{27}H_{42}O_3N_2$  (Smp. 200°) unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung aus<sup>1)</sup>. Bei dieser Reaktion wird nach unserer Ansicht die intermediär aus der primären Aminogruppe entstehende Hydroxylgruppe abgespalten und nicht die ur-

<sup>1)</sup> *G. Barger & H. L. Fränkel-Conrat, Soc. 1936, 1537.*

sprünglich vorhandene Hydroxylgruppe, wie dies von *Barger & Fränkel-Conrat* angenommen worden ist. Durch Hydrieren der Nitrosoverbindung mit Pt in Eisessig gelangt man zum Dihydro-nitroso-solanocapsin  $C_{27}H_{44}O_3N_2$  (Smp. 207,5°), das wie das Ausgangsmaterial noch eine positive *Liebermann*'sche Farbreaktion gibt. Beim Stehenlassen von Solanocapsin mit Pyridin und Acetanhydrid erhielten wir ein amorphes  $N,N$ -Diacetyl-solanocapsin  $C_{31}H_{50}O_4N_2$  (Smp. 193—196°), das weder durch Umlösen noch durch Chromatographieren kristallin erhalten werden konnte.

Die alkoholische, sekundäre oder wahrscheinlicher tertiäre Hydroxylgruppe konnte weder acetyliert, noch nach *Oppenauer* zu einer Ketogruppe oxydiert werden. Sonderbarerweise konnten wir auch mit sauren Medien keine Wasserabspaltung erreichen, und auch die von *Barger & Fränkel-Conrat* beschriebene Wasserabspaltung mit alkoholischer Kalilauge (Bildung von apo-Solanocapsin) konnten wir nicht reproduzieren. Die wahrscheinlich vorhandene Äthergruppe suchten wir mit  $LiAlH_4$  aufzuspalten<sup>1)</sup>; wir erhielten dabei eine kristalline Verbindung, deren Smp. mit demjenigen des Solanocapsins keine Depression zeigte. Die spezifische Drehung des erhaltenen Reduktionsprodukts ist jedoch 21° höher als diejenige des Ausgangsmaterials. Es ist infolgedessen nicht sicher, ob die mutmasslich vorhandene ätherische Brücke bei dieser Reaktion aufgespalten worden ist.

### Das Ringgerüst des Solanocapsins.

*Barger & Fränkel-Conrat* hatten durch Selendehydrierung des „Solanocapsidins“ den *Diels*'schen Kohlenwasserstoff (1'-Methyl-cyclopenteno-phenanthren) erhalten. Bei zwölfständigem Erhitzen von Solanocapsin mit der doppelten Menge Selen im evakuierten Rohr auf 320° erhielten wir den gleichen Kohlenwasserstoff III, der mit authentischem Material<sup>2)</sup> nach Smp., Misch-Smp., Smp. des Pikrats und UV.-Spektrum<sup>3)</sup> identisch war. Aus der basischen Fraktion der Selendehydrierung erhielten wir als einzige Verbindung 2-Äthyl-5-methyl-pyridin (IV), das mit einem authentischen Pikrat<sup>4)</sup> verglichen wurde. *Barger & Fränkel-Conrat* haben bei der Selendehydrierung des „Solanocapsidins“ 2-Methyl-5-äthyl-pyridin und 4-Methyl-2-äthyl-pyridin isoliert. Lässt man Solanocapsin mit der gleichen Menge Selen während 75 Min. im offenen Rohr bei 320° reagieren, so erhält man in geringer Ausbeute einen basischen Körper  $C_{27}H_{39}ON$

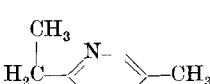
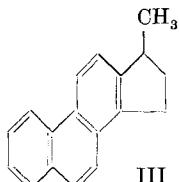
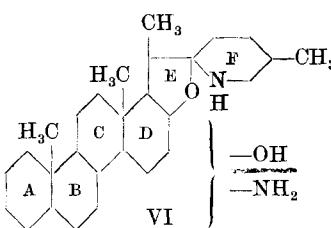
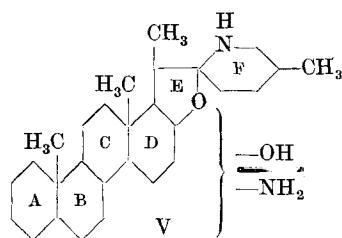
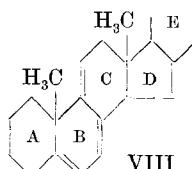
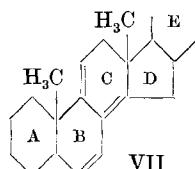
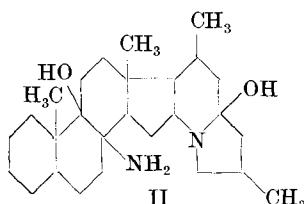
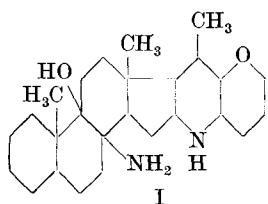
<sup>1)</sup> *L. H. Briggs & R. H. Locker*, Soc. 1950, 3020.

<sup>2)</sup> Der *Diels*'sche Kohlenwasserstoff wurde uns in verdankenswerter Weise von der *Ciba AG.*, Basel, zur Verfügung gestellt.

<sup>3)</sup> *W. V. Mayncord & E. M. F. Roe*, Proc. Roy. Soc. A 156, 299 (1935).

<sup>4)</sup> Für die Überlassung von 2-Äthyl-5-methyl-pyridin-pikrat sind wir Herrn Prof. Dr. *V. Prelog* zu Dank verpflichtet.

(Smp. 224,5–225,5°), bei dem sämtliche Kohlenstoffatome erhalten geblieben sind. Einzig die beiden Substituenten —OH und —NH<sub>2</sub> werden unter Errichtung von 2 Doppelbindungen abgespalten. Der analytischen Zusammensetzung nach müssen allerdings drei Doppelbindungen vorhanden sein. Diesem Dehydrierungsprodukt könnte eine der beiden, allerdings spekulativen Konstitutionsformeln VII oder VIII zugeteilt werden. Das UV.-Spektrum (Fig. 1) spricht eher für die Formulierung eines Systems mit gekreuzten Doppelbindungen<sup>1)</sup> wie es in der Formulierung VII vorliegt ( $\lambda_{\max} = 287 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,70$ ;  $\lambda_{\min} = 250 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,84$ ).



Die von uns gefassten Abbauprodukte der Selendehydrierung, hauptsächlich der *Diels's*'sche Kohlenwasserstoff und das 2-Äthyl-5-methyl-pyridin, gestatten es, für das Solanocapsin die beiden neuen Konstitutionsformeln V und VI aufzustellen, wobei lediglich die

<sup>1)</sup> H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, p. 117, G. Fischer, Jena 1943.

beiden Ansatzstellen der primären Aminogruppe und der tertiären oder sekundären Hydroxylgruppe nicht gesichert sind.

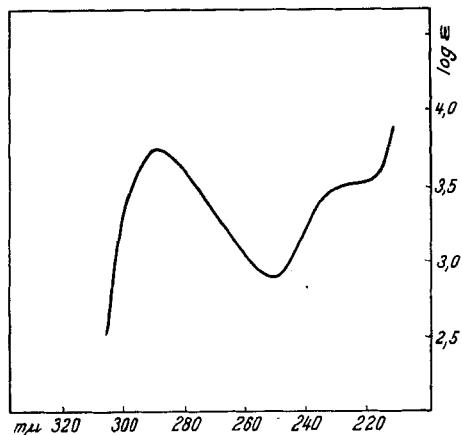
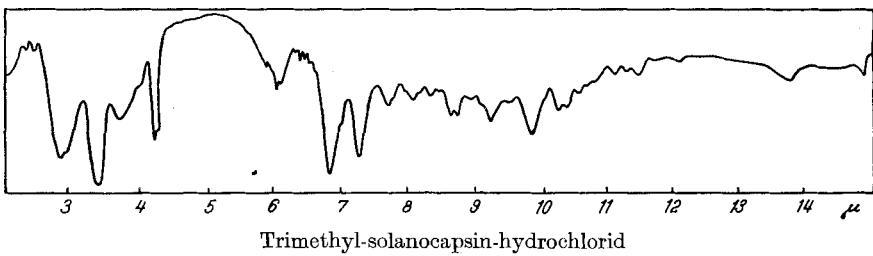


Fig. 1.

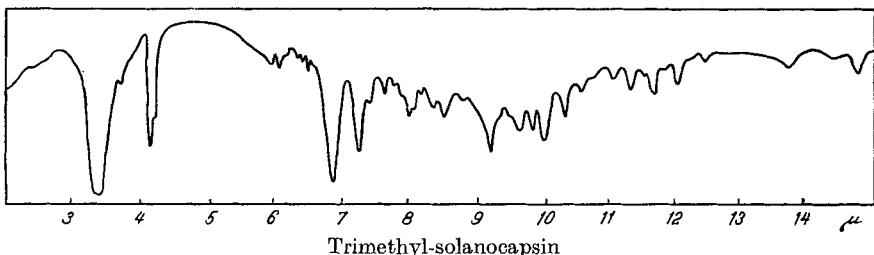
UV.-Spektrum des basischen Abbauproduktes  $C_{27}H_{39}ON$  aus der Selendehydrierung unter milderen Bedingungen.

### Strukturisomerie zwischen Solanocapsinbase und deren Hydrochlorid.

Die Auswertung der IR.-Spektren von Trimethyl-solanocapsin (XII) und dessen Hydrochlorid XI (Fig. 2) hat folgendes interessantes Resultat ergeben: Das IR.-Spektrum des Trimethyl-solanocapsin-hydrochlorids (XI) zeigt bei  $2,98 \mu$  eine Verlängerung der Hydroxylbande,



Trimethyl-solanocapsin-hydrochlorid



Trimethyl-solanocapsin

Fig. 2.

was auf eine zusätzliche  $-\text{OH}$ -Gruppe schliessen lässt. Im Gebiete der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung ( $6,1 \mu$ ) tritt eine neue Bande auf, die im IR.-Spektrum der Trimethyl-solanocapsinbase (XII) nicht vorhanden ist.

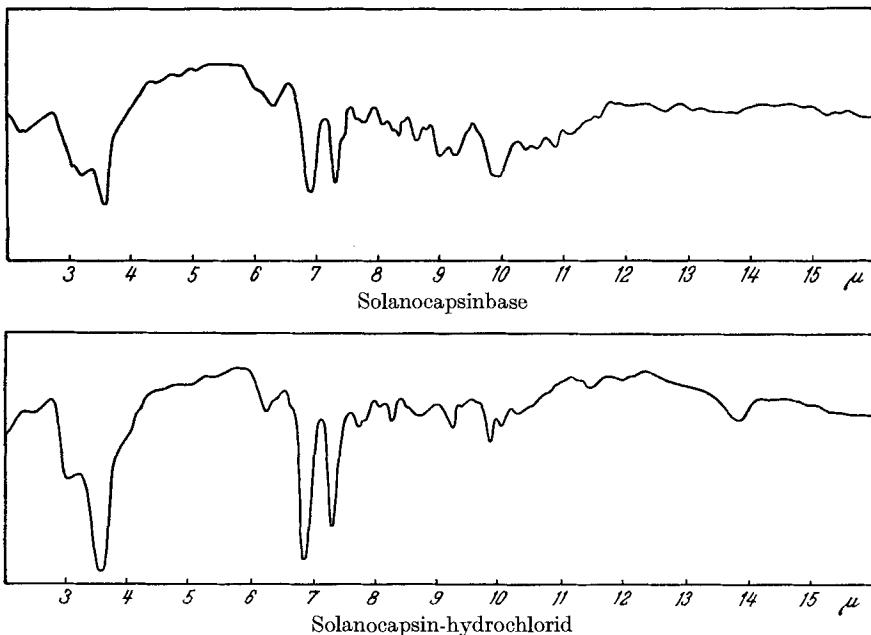
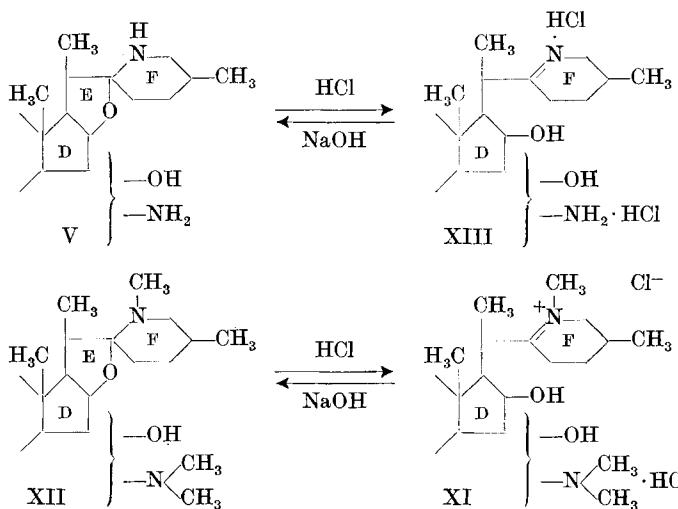


Fig. 3.



Die Verhältnisse beim Solanocapsin selbst (Fig. 3) sind weniger eindeutig, da hier das Vorliegen einer primären Aminogruppe die Auswertung erschwert. Eine Gruppierung, wie sie das Kohlenstoff-

atom 22 aufweist, sollte eine gewisse Labilität besitzen, und auf Grund der Verschiedenheit der IR.-Spektren von Base und zugehörigem Salz sind wir zur Auffassung gelangt, dass bei der Salzbildung der Ring E geöffnet werden könnte, wodurch am Kohlenstoffatom 16 eine zusätzliche Hydroxylgruppe gebildet wird, währenddem in den stickstoffhaltigen Ring eine C=N-Doppelbindung gelegt wird. Aus der hexacyclischen Base entsteht ein pentacyclisches Hydrochlorid XIII.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und nicht korrigiert; Fehlergrenze bis  $250^{\circ} = \pm 2^{\circ}$ , über  $250^{\circ} = \pm 3^{\circ}$ .

**Extraktion.** a) 1,045 kg trockenes Blattmehl von *S. pseudocapsicum* wird mit 18 Liter 80-proz. Äthanol 20 Stunden ausgerührt. Nach dem Absaugen des Blattmaterials wird das Gleiche nochmals wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf 2,5 Liter eingeengt, das Konzentrat mit ziemlich viel Eisessig versetzt und dann von viel Chlorophyll abfiltriert. Das dunkelbraune Filtrat (Stammlösung) gibt eine sehr starke *Mayer*-Reaktion. Diese Stammlösung wird in Mengen von  $500 \text{ cm}^3$  aufgearbeitet. Man macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt dann einmal mit 1 Liter und fünfmal mit 0,5 Liter Äther aus. Die ätherischen Lösungen werden jeweils mit kleinen Mengen 10-proz. Essigsäure ausgezogen. Die essigsäure Lösung wird mit einer konz. wässerigen Kochsalzlösung tropfenweise versetzt. Beim Animpfen mit Solanocapsin-hydrochlorid tritt nun sehr rasch Kristallisation ein; nach einigen Std. wird das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert und getrocknet. Ausbeute an rohem Hydrochlorid: 13,35 g (1,21%).

1,755 kg werden nach dem oben angegebenen Verfahren extrahiert und ergeben 24,17 g (1,38%) rohes Hydrochlorid.

b) Chloroform-Extraktion der alkalinisierten Stammlösungen: Bei der Aufarbeitung der zweiten Blättermenge (1,755 kg) wurde beobachtet, dass das Alkaloid nicht restlos mit Äther ausgezogen werden kann. Die wässrige, ammoniakalische Lösung zeigt immer noch eine starke *Mayer*-Reaktion, und sie wird deshalb nach der Ätherextraktion fünfmal mit einer Mischung von Chloroform-Äthanol (2:1) ausgeschüttelt bis zum Ausbleiben der positiven *Mayer*-Reaktion. Dem Lösungsmittel wird die Base mit 10-proz. Essigsäure entzogen. Bei Zugabe einer konz. NaCl-Lösung fällt das Hydrochlorid momentan, aber nicht kristallin aus. Der gallertige Niederschlag wird auszentrifugiert, in heißem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit Tierkohle ausgekocht. Das Filtrat wird mit  $\text{NH}_3$  versetzt, wobei ein gallertiger Niederschlag ausfällt, von dem so gut als möglich abfiltriert wird. Die ausgefallene gallertige Base wird in Äthanol gelöst. Infolge ihres Wassergehaltes scheidet sie sich bereits beim Abkühlen kristallinisch ab. Aus dieser Aufarbeitung erhält man 10,12 g kristalline Solanocapsinbase vom Smp. 203—205°.

**Solanocapsinbase.** Zur Analyse werden 300 mg Base fünfmal aus Äthanol-Wasser (1:1) umkristallisiert. Die perlmutterglänzenden Plättchen verlieren bei  $120^{\circ}$  Kristallwasser und schmelzen bei  $216$ — $217^{\circ}$  unter Braunfärbung. Die Analysensubstanz wird 62 Std. bei 0,01 mm über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Paraffin bei  $20^{\circ}$  getrocknet.

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 72,27 (448,67)	H 10,78 Gef. „, 72,28; 72,38	N 6,24% „, 10,80; 10,74
			„, 6,50; 6,29%

Quantitative Trocknung bei 0,01 mm und  $120^{\circ}$ :

Ber. für 1 Kristallwasser 4,01% Gef. 3,95%

Aktive „H“ nach *Zerevitinoff*:

Ber. für 3 „H“ 0,70% Gef. kalt 0,77; 0,74% heiss 0,77; 0,74%

C-Methyl-Bestimmung nach *Kuhn-Roth*:

Ber. für 2  $\text{CH}_3$  6,71%; für 3  $\text{CH}_3$  10,05%

Gef. 7,05% (1½-st. Ox.-Dauer), 10,13% (4-st. Ox.-Dauer), 10,29% (6-st. Ox.-Dauer)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D^{25} = +24^{\circ}; +24^{\circ} (\pm 4^{\circ})$  (Methanol)

Hydrochlorid. 90 mg Solanocapsinbase werden in 1,5 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst und mit 10-proz. äthanolischer HCl angesäuert. Man verdünnt mit 1,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und engt ein, bis in der Wärme Kristallisation eintritt. Beim Abkühlen fallen 95 mg Hydrochlorid in feinen Nadeln aus. Zur Analyse wird dreimal aus H<sub>2</sub>O umkristallisiert und 12 Std. bei 0,1 mm und 20° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Der Smp. liegt über 300°.

C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ·2HCl·H <sub>2</sub> O	Ber. C 62,17 (521,60)	H 9,66 Gef., 62,26; 62,04 " 61,97; 61,90	N 5,37 " 9,48; 9,46 " 9,55; 9,54%	Cl 13,60% " 13,27% " 13,27%
--	--------------------------	--	---	-----------------------------------

Pikrat. 100 mg Base werden in 3 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst. Dazu gibt man in kleinem Überschuss eine gesättigte äthanolische Pikrinsäurelösung. Die Lösung wird am Rückfluss zum Sieden erhitzt und mit 5 cm<sup>3</sup> siedendem H<sub>2</sub>O versetzt. Beim langsamen Abkühlen fallen Nadelbüschel aus. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank ergeben sich durch Abfiltrieren und Trocknen 180 mg Röhpikrat. Dieses wird viermal aus Äthanol-Wasser (1:1) umkristallisiert und das Analysenpräparat 24 Std. bei 18° und 0,01 mm über Phosphorpentooxyd getrocknet (Smp. 200°—201°).

C <sub>39</sub> H <sub>52</sub> O <sub>16</sub> N <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O	Ber. C 51,65 " (906,89)	H 6,00 Gef., 51,86	N 12,36% " 12,38%
--	----------------------------	-----------------------	----------------------

Oxalat. 40 mg Solanocapsinbase werden in 3 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst und mit einer 10-proz. methanolischen Oxalsäurelösung versetzt. Bei der Zugabe der berechneten Menge von 1 Mol. Oxalsäure bildet sich sofort ein wolkiger Niederschlag, von dem abfiltriert wird. Das Salz, das weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln löslich ist, wird gut mit abs. Methanol gewaschen und 18 Std. bei 0,1 mm über Phosphorpentooxyd getrocknet. Smp. 288°—289°.

C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	Ber. C 66,01 (1073,42)	H 9,39 Gef., 65,42; 65,39	N 5,22% " 5,60; 5,50%
---	---------------------------	------------------------------	--------------------------

Trimethyl-solanocapsin. 150 mg Solanocapsinbase werden mit 0,7 cm<sup>3</sup> 40-proz. Formaldehyd und 0,8 cm<sup>3</sup> 100-proz. Ameisensäure 4 Std. auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. In der gelb gefärbten Lösung tritt sofort Gasentwicklung ein. Das Reaktionsprodukt wird mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl verdünnt. Die salzaure Lösung wird 4 mal mit je 10 cm<sup>3</sup> Äther ausgezogen. Nun wird die salzaure Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die ätherische Lösung wird getrocknet und dann abgedampft. Der Ätherrückstand ist kristallin (150 mg); er wird dreimal aus abs. Methanol umkristallisiert. Das Analysenprodukt wird 24 Std. bei 18° und 0,01 mm getrocknet; Smp. 209°.

C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 76,22 (472,73)	H 11,09 Gef., 76,30; 76,00	N 5,93% " 5,80%
---	--------------------------	-------------------------------	--------------------

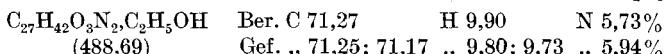
Diacetyl-solanocapsin. 200 mg Solanocapsin werden in 4 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 48 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die gelbe Lösung wird hierauf im Vakuum zur Trockene verdampft. Der braune, schmierige Rückstand wird in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und viermal mit je 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Hydrogen-carbonatlösung geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Ausbeute 250 mg gallertiges Neutralprodukt. Die acetylierte Base wird in 5 cm<sup>3</sup> abs. Benzol gelöst und an 8,7 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Es werden Fraktionen à 20 cm<sup>3</sup> aufgefangen:

Fraktion	Eluens	Rückstand	
1-3	Benzol	5 mg	braunes Öl, löslich in Äther
4-5	Benzol + 5% Chloroform	10 mg	gelbes Öl, löslich in Äther
6-7	Benzol + 10% Chloroform	5 mg	gelbes Öl, löslich in Äther
8-9	Benzol + 25% Chloroform	10 mg	gelbes Öl, löslich in Äther
10-13	Chloroform + 1% Methanol	180 mg	weisser Schaum, unlöslich in Äther
14-16	Chloroform + 2% Methanol	20 mg	gelbes Öl, unlöslich in Äther

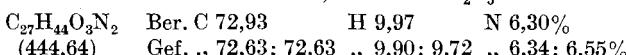
Die Fraktionen 10—13 werden vereinigt und dreimal aus Methanol-Äther (1:5) umgelöst. Die amorphe gallertige Substanz schmilzt bei 193—196° und wird zur Analyse 20 Std. bei 18° und 0,01 mm über  $P_2O_5$  getrocknet. Acetylbestimmung:



Nitroso-solanocapsin und Dihydro-nitroso-solanocapsin. Das Nitroso-solanocapsin wurde nach der Vorschrift von *Barger* dargestellt und zur Analyse viermal aus abs. Äthanol umkristallisiert. Die kleinen Kristallspiesse, die ein Mol Kristall-Äthanol enthalten, schmelzen scharf bei 200° unter Gasentwicklung und Zersetzung. Die Substanz wird 6 Std. bei 20° und 15 mm und 12 Std. bei 20° und 0,01 mm über  $P_2O_5$  getrocknet.



240 mg Nitrosoverbindung werden in 30 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und mit 25 mg vorhydriertem  $PtO_2$  während 12 Std. hydriert. Aufnahme: Ber. für 1 Mol.: 11,2 cm<sup>3</sup>  $H_2$ ; gef. 12,4 cm<sup>3</sup>. Das Hydriegut wird durch eine Glassinternutsche vom Platin abfiltriert, auf dem Wasserbad erwärmt und mit 30 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser versetzt. Es fällt ein weisser Niederschlag aus, der abfiltriert und dreimal aus abs. Äthanol umkristallisiert wird. Das analysenreine Produkt schmilzt bei 207,5° unter Gasentwicklung und Zersetzung. Man trocknet 48 Std. bei 20° und 0,7 mm über  $P_2O_5$ .

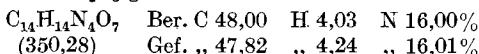


$LiAlH_4$ -Reduktion der Solanocapsinbase. Zu einer Lösung von 110 mg  $LiAlH_4$  in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther tropft man unter Stickstoffstrom während 2 Std. eine Aufschämmung von 450 mg Solanocapsinbase in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther. Der Reaktionsansatz wird während 6 Std. zu schwachem Sieden erhitzt. Dann gibt man zur Vernichtung von überschüssigem  $LiAlH_4$  5 cm<sup>3</sup> Methanol hinzu, filtriert von dem schlammigen Rückstand ab und engt die ätherische Lösung zur Trockene ein. Ausbeute: 450 mg kristalline Substanz. Zur Reinigung wird diese sechsmal aus Äthanol-Wasser (1:1) umkristallisiert. Die dem Ausgangsmaterial sehr ähnlichen Kristallplättchen verlieren bei 126° Kristalllösungsmitte und schmelzen bei 211—212°. Der Mischsmp. mit Solanocapsinbase zeigt keine Depression. Man trocknet 33 Std. bei 0,1 mm und 18° über  $P_2O_5$  und Paraffin. Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D^{22} = +49^\circ; +45^\circ (\pm 4^\circ)$  (Methanol).

Selendehydrierungen. a) *Normale Selendehydrierung*. 5,5 g Base werden mit 11 g Selen in einer Reibschale gut verrieben und in einer Pyrexbombe bei einem Druck von 0,001 mm eingeschmolzen. In einem Metallbad wird vorsichtig auf 320° erhitzt. Nach 12 Std. wird das erkaltete braune Reaktionsgut zweimal kalt und zweimal heiß mit je 50 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl gut ausgerührt. Der grösste Teil des Bombeninhalts bleibt ungelöst, er liefert später den „ätherischen Auszug“ (siehe unten). Der salzaure, braune Auszug wird 3 Std. mit Norit auf dem Wasserbad erhitzt und dann durch eine Glassinternutsche filtriert. Das etwas heller gewordene Filtrat wird anschliessend viermal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgezogen, und die ätherische Lösung wird zu dem später zu behandelnden „Neutralkörper“ gegeben.

*Aufarbeitung des salzauren Auszugs = basischer Teil*: Die saure wässrige Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die gelbe Ätherlösung wird mit Pottasche getrocknet und vorsichtig bei Normaldruck eingeengt. Ausbeute 138 mg braune Flüssigkeit mit stark pyridinähnlichem Geruch. Diese wird in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst und in einem Molekulardestillierkolben bei 14 mm destilliert: erste Fraktion, bei 65° Badtemperatur/14 mm: 60 mg gelbe Flüssigkeit mit Pyridingeruch; zweite Fraktion, bei 70° Badtemperatur/14 mm: 30 mg dunkelgelbe Flüssigkeit mit Pyridingeruch. Die 60 mg der ersten, reineren Fraktion werden in 0,5 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst und mit 115 mg (berechn. Menge) Pikrinsäure in 1 cm<sup>3</sup> abs. Methanol versetzt: nach 5 minutigem Stehen bilden sich schöne Kristallspiesse. Man lässt 3 Std. im Eisschrank stehen und filtriert dann ab. Die Spaltenfraktion des gebildeten Pikrats fällt in einer Ausbeute von 80 mg an; Smp. des Rohprodukts 125—142°. Nach viermaligem

Umkristallisieren aus Methanol-Aceton (1:1) erhält man das Pikrat analysenrein in feinen Plättchen mit dem Smp. 144–146°; Misch-Smp. mit authentischem 2-Äthyl-5-methyl-pyridin-pikrat ohne Depression. Zur Analyse wird 6 Std. bei 12 mm und 20° und 12 Std. bei 0,01 mm und 20° über  $P_2O_5$  getrocknet.



Die 30 mg der zweiten, unreineren Fraktion, in 0,5 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst und mit einer Lösung von 50 mg Pikrinsäure in 1 cm<sup>3</sup> abs. Methanol versetzt, liefern ein Pikrat vom selben Smp. wie bei der ersten Fraktion.

*Aufarbeitung des ätherischen Auszuges = Neutralkörper:* Der in verd. Salzsäure unlösliche Teil des Bombeninhalts wird in einer Reibschale mit feinem Seesand gut verrieben und 3 Std. in einer Soxhlet-Apparatur mit Äther extrahiert. Die rotbraune Lösung wird fünfmal mit je 25 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl ausgeschüttelt, neutral gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingeengt. Es verbleiben 540 mg braunes Öl, das stark selenhaltig ist. Zur vorläufigen Reinigung wird das Rohprodukt zweimal im Hochvakuum destilliert: 1. Destillation: Badtemp. 75–85°/0,01 mm: 400 mg gelbes Öl; 2. Destillation: Badtemp. 80°/2 mm: 370 mg hellgelbes Öl. Letzteres liefert nach 12stündigem Stehen im Eisschrank ein teilweise kristallines Produkt, das zur Befreiung von noch anhaftenden ölichen Spuren auf einer Tonscherbe abgepresst wird: 330 mg. Zur weiteren Reinigung wird der kristalline Neutralkörper in 10 cm<sup>3</sup> Hexan gelöst und an 10 g Aluminiumoxyd chromatographiert.

Fraktion	Eluens	Rückstand	
1–3	Hexan	55 mg	gelbes Öl
4–8	Hexan-Benzol 5%	70 mg	gelbe Kristalle, Smp. 112–117°
9–10	Hexan-Benzol 10%	Spur	beinahe farbloses Öl
11–13	Hexan-Benzol 50%	55 mg	dunkelgelbes Öl
14–16	Benzol	80 mg	braunes Öl

Die Fraktionen 1–6 zeigen in ätherischer Lösung eine grün-blaue Fluoreszenz. Nach längerem Stehen im Eisschrank kristallisieren die Fraktionen 2–7 aus. Zur Analyse werden aber nur die reinsten Fraktionen 4, 5 und 6 aufgearbeitet.

5 mg Kristallisat der Fraktion 4 werden zweimal aus abs. Äthanol umkristallisiert. Man erhält ca. 1,5 mg weisse Kristallschuppen mit violetter Fluoreszenz, Smp. 127–127,5°, die mit authentischem 1'-Methyl-cyclopenteno-phenanthren keine Smp.-Depression zeigen.

45 mg Substanz aus den Fraktionen 5 und 6 werden in 4,5 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 45 mg Pikrinsäure in 4 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol versetzt. Die Lösung wird bis zur eintretenden Kristallisation eingeengt. Durch Abfiltrieren erhält man eine Spaltenfraktion des Pikraten von 50 mg. Dieses kristallisiert in orangegefärbten, verfilzten Nadelchen und hat einen Roh-Smp. von 113–117°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol, Smp. 116–117°, mit authentischem Pikrat keine Smp.-Depression.

Die drei Pikratmutterlaugen werden mit 2-n. Ammoniak zersetzt. Der freigewordene Kohlenwasserstoff wird mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird so lange mit Wasser geschüttelt, bis beide Phasen farblos sind. Der Ätherrückstand wird dreimal aus abs. Äthanol umkristallisiert: weisse Kristallschuppen mit violetter Fluoreszenz, Smp. 127–127,5°. Zur Analyse wird 18 Std. bei 0,001 mm und 20° über  $P_2O_5$  getrocknet.



b) *Selen-Dehydrierung unter milden Bedingungen.* 2 g Solanocapsinbase werden mit 4 g Selen in einer Reibschale verrieben und in einem offenen Bombenrohr, das mit einem gekühlten Ableitungsrohr verbunden ist, 75 Min. in einem Nitratbad auf 305–310° erhitzt. Die Bombe samt Inhalt und Ableitungsrohr werden in einer Reibschale pulverisiert, mit Seesand verrieben und in einer Soxhlet-Apparatur 8 Std. mit Äther extrahiert.

Die dunkelrote, fluoreszierende Ätherlösung wird zur Trockne eingeengt. Der harzige Rückstand wird zur Abscheidung von noch vorhandenem Selen in 5 cm<sup>3</sup> abs. Benzol gelöst und durch eine 5 cm hohe Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Die Säule wird mit 20 cm<sup>3</sup> abs. Benzol nachgewaschen. Nach dem Eindampfen der roten Lösung verbleiben 60 mg braunes Öl, das nach 2tägigem Stehen im Eisschrank zum grössten Teil in feinen Nadeln kristallisiert. Nach zweimaligem Behandeln der methanolischen Lösung mit Norit und sechsmaligem Umkristallisieren aus abs. Äthanol erhält man 8 mg analysenreines Produkt in feinen Nadeln vom Smp. 224,5—225,5°. Man trocknet 22 Std. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffin bei 0,01 mm und Zimmertemperatur und anschliessend noch 2 Std. bei 0,01 mm und 50°.

C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> ON	Ber. C 82,35	H 9,98	N 3,62%
	Gef. „ 82,52	„ 9,95	„ 3,8 %

Die Mikroanalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel, der *CIBA AG.*, Basel und der ETH. Zürich, durchgeführt. Die IR.-Spektren verdanken wir den Herren Prof. Dr. *H. Günthard* (ETH.) und Dr. *E. Ganz* (*CIBA AG.*). Die UV.-Spektren wurden von Herrn Dr. *P. Zoller* mit dem *Beckman*-Spektralphotometer DU der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Es wird die Isolierung des Solanocapsins beschrieben, die Bruttiformel von *Barger* modifiziert und einzelne seiner Beobachtungen korrigiert. Die Isolierung von 2-Äthyl-5-methyl-pyridin erlaubt die Aufstellung einer neuen Konstitutionsformel für das Solanocapsin, in welcher einzig die Haftstellen der beiden funktionellen Gruppen —NH<sub>2</sub> und —OH noch unbestimmt sind.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

---

## 257. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

61. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Oxydation von Cyclodecenen zu Cyclodecandiolen-(1,6), eine transanulare Reaktion

von V. Prelog und K. Schenker.

(27. VIII. 52.)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup><sup>2)</sup> wurde die Herstellung der beiden stereoisomeren Cyclodecene beschrieben. Erwartungsgemäss bildet sich durch Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd aus cis-Cyclodecen das cis-Cyclodecandiol-(1,2) und aus trans-Cyclodecen das trans-Cyclodecandiol-(1,2). Zu unerwarteten Er-

<sup>1)</sup> 60. Mitt., *Helv.* **35**, 1598 (1952).

<sup>2)</sup> Inzwischen haben auch *A. T. Blomquist, R. E. Burge jr. & A. C. Sacsy*, Am. Soc. **74**, 3636 (1952), ihre Untersuchungen über die stereoisomeren Cyclodecene ausführlich veröffentlicht. Vgl. Anm. 3, *Helv.* **35**, 1598 (1952).