

## Wissenschaftlicher Teil.

878. H. Rochelmeyer:

Über das Solasodin.

(III. Mitteilung) (1).

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität,  
Frankfurt a. Main.)

Eingegangen am 10. Oktober 1939.

Nachdem das Solatubin als Sterinderivat gekennzeichnet war, erschien es natürlich reizvoll, auch das Solasodin in dieser Hinsicht zu untersuchen. Dieses Alkaloid war in zahlreichen Arbeiten von G. Oddo und seinen Mitarbeitern (2) näher beschrieben worden; die Ergebnisse sind in einer neueren Veröffentlichung etwa folgendermaßen formuliert:

Das Solasodin besitzt die Summenformel  $C_{18}H_{31}ON$ ; es entwickelt mit Methylmagnesiumjodid zwei Mol Methan und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein amorphes Diazetylderivat. Es ist demnach die angegebene Summenformel zu  $C_{18}H_{29}(OH):NH$  aufzulösen; die Autoren vermuten ein trikarbozyklisches Grundskelett, da das Solasodin nach ihrer Ansicht gesättigt ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten zwei Moleküle Alkaloid ein Mol Wasser ab unter Bildung eines Äthers vom Schmp.  $177^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{29}:NH)_2 \cdot O$ .

Zu Beginn meiner Untersuchungen konnte ich zunächst feststellen, daß das Alkaloid die für die Sterine typischen Farbreaktionen gibt und mit Digitonin eine unlösliche Additionsverbindung bildet; daß die Fällung hier schwächer ist, dürfte wohl auf eine leichtere Löslichkeit des Digitonids und nicht — wie zuerst vermutet (3) — auf eine andere Zusammensetzung zurückzuführen sein.

Die Dehydrierung mit Selen ergab nun — wie erwartet — als charakteristischen Kohlenwasserstoff Methylzyklopentenophenanthren; außerdem wurde noch ein Pyridinderivat isoliert, das aber nicht näher identifiziert werden konnte. Damit war die von G. Oddo u. M. aufgestellte Summenformel nicht mehr zu halten; die zunächst erzielten Analysenergebnisse des Solasodin und seiner Derivate ergaben kein einheitliches Bild und erschwerten die Aufstellung einer neuen Summenformel (3). Außer dem Solasodin wurde bei der Verseifung des Solasonin ein anderer Körper auf-

gefunden, den ich vorläufig als Solansodin bezeichnet habe. Als einziges Derivat ergab er einwandfreie Analysen, die auf eine Summenformel  $C_{27}H_{41}ON$  stimmen. Die Aufstellung einer neuen Summenformel für das Solasodin konnte aus Materialmangel zunächst nicht weiterverfolgt werden.

In neuerer Zeit berichten I. Z. Sayed und D. D. Kanga (4) über die Untersuchung der Früchte von *Solanum xanthocarpum*. Diese Pflanze spielt in der eingeborenen Hindumedicin eine große Rolle als Heilmittel gegen Asthma, Fieber und Herzkrankheiten. Nach den Untersuchungen dieser Forscher enthält die Droge ein Glykoalkaloid Solankarpin, das bei der Verseifung außer einem Zuckeranteil das Aglykon Solankarpidin ergibt:



Außerdem fanden sie ein Sterin der Zusammensetzung  $C_{36}H_{54}O_8$ , das sie als Karpesterol bezeichnen. Im Jahre 1938 berichten M. P. Gupta und S. Dutt (5) ebenfalls über die Untersuchung von *Solanum xanthocarpum*. Sie erteilen dem Glykoalkaloid Solankarpin die Formel  $C_{34}H_{74}O_{11}N_2$ , während sie für das Aglykon Solankarpigenin die Zusammensetzung  $C_{32}H_{54}O_2N_2$  angeben. Sie berichten weiter über ein Sterin, das Karpesterin, und ein Lakton der angeblichen Zusammensetzung  $C_{28}H_{42}O_7$ .

Bei einem Vergleich des Solankarpin, Solankarpidin und ihrer Derivate mit denen des Solasodin erschien die Ähnlichkeit der Konstanten sehr auffällig, so daß an eine Identität der beiden Alkaloide gedacht werden konnte. Ich habe zu diesem Zweck eine Untersuchung der Früchte von *Solanum xanthocarpum* durchgeführt; das in üblicher Weise erhaltene Glykosid wurde mit methylalkoholischer Salzsäure verseift. Die anfallenden Chlorhydrate ergaben nach dem Lösen in Methanol und Fällen mit Ammoniak direkt das reine Solankarpidin vom Schmp.  $199^{\circ}$  in quantitativer Ausbeute.

Beim Umlösen von Solankarpidin wurde beobachtet, daß die einzelnen Fraktionen mit Trichloressigsäure eine Rotfärbung gaben. Die dafür verantwortliche Substanz wurde durch chromatographische Adsorption und Extraktion mit Äther entfernt und erwies sich als identisch mit Solansodin.

Das Solankarpidin zeigte im Mischschmelzpunkt mit Solasodin — ebenso wie ihre entsprechenden Glykoside — keine Depression. Da dieser Beweis einer Identität der beiden Alkaloide unter Umständen nicht genügen konnte, wurde zum Vergleich auch die Drehung der beiden Substanzen herangezogen. Sie sind linksdrehend, die optische Aktivität beträgt  $[\alpha]_D^{20} = -92.4^{\circ}$  bei beiden Alkaloiden.

Außerdem wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Derivate von beiden Alkaloiden hergestellt; dabei ergab sich ihre völlige Identität, worauf schon in der Zwischenzeit L. H. Briggs (6) hingewiesen hatte, in allerdings nicht ausreichender Beweisführung. Die Namen Solankarpin, Solankarpidin und Solankarpigenin sind damit aus der Literatur zu streichen.

In einigen in der Zwischenzeit erschienenen Arbeiten (7) beschäftigt sich nun L. H. Briggs mit der Aufstellung einer neuen Summenformel für das Solasodin; er kommt dabei zu dem gleichen Ergebnis wie I. Z. Saïyed und D. D. Kanga (4) und erteilt damit dem Solasodin die Summenformel  $C_{26}H_{43}O_3N$ .

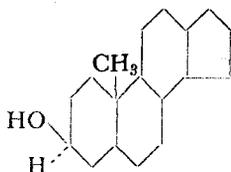
Da die Ergebnisse von M. P. Gupta und S. Dutt (5) zu dieser Formel in erheblichem Widerspruch standen, war zunächst die empirische Zusammensetzung des Alkaloids zu ermitteln.

Die Hauptschwierigkeit bei den Analysen des Solasodins lag darin, daß das Alkaloid Kristallwasser recht fest gebunden enthält; es wurde deshalb das Solasodin aus wasserfreiem Azeton oder Essigester umgelöst. Die jetzt erhaltenen Analyseergebnisse des Solasodin und seiner Derivate deuten auf die Formel  $C_{27}H_{43}O_2N$  hin.

Das Solasodin läßt schon bei der qualitativen Prüfung mit Kaliumpermanganat oder Brom erkennen, daß es nicht gesättigt sein kann. Eine in Eisessig ausgeführte Hydrierung mit einer entsprechenden Menge Platinoxid als Katalysator ergab eine Wasserstoffaufnahme, die zwei Doppelbindungen entsprechen würde; ein eindeutiger Schluß kann aus diesem Ergebnis aus später zu erörternden Gründen noch nicht gezogen werden.

Bei der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome entwickelt das Solasodin mit Methylmagnesiumjodid zwei Mol Methan. Eine durchgeführte Methoxyl- oder Äthoxylbestimmung verlief negativ.

Durch die bei der Dehydrierung erzielten Ergebnisse stand für den stickstofffreien Teil des Solasodin folgende Teilstruktur fest:

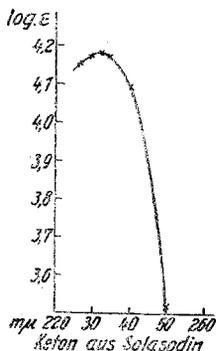


Der positive Ausfall einer Digitoninfällung war beweisend für die cis-Stellung einer Hydroxylgruppe am C<sub>3</sub>-Atom zu einer Methylgruppe am C<sub>10</sub>-Atom. Diese Tatsache wurde noch erhärtet durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid auf Solasodin.

Läßt man auf Solasodin in der Kälte Essigsäureanhydrid in Pyridin einwirken, so erhält man ein schön kristallisierendes Azetat vom Schmp. 194°. Eine Bestimmung der im Molekül vorhandenen Azetylgruppen zeigt eindeutig, daß ein Azetylrest im Molekül vorhanden ist. Bei der Verseifung liefert das Azetat reines Solasodin zurück. Auch die Benzoylierung ergibt in quantitativer Ausbeute ein schön kristallisiertes Benzoat vom Schmp. 217°. Daß bei beiden Substanzen die OH-Gruppe am C<sub>3</sub>-Atom azyliert wird geht daraus hervor, daß beide Azyilverbindungen nicht mehr mit Digi-

tonin fällbar sind. Die Analysenwerte des Azetats und des Benzoats geben bei der Elementaranalyse Werte, die gut auf Monoazylverbindungen der Formel  $C_{27}H_{43}O_2N$  stimmen. Demnach besitzt das Solasodin zwei Sauerstoffatome, von denen das eine in Form einer sekundären alkoholischen Hydroxylgruppe am  $C_3$ -Atom sitzen muß.

Daß es sich tatsächlich um eine sekundäre alkoholische Hydroxylgruppe handelt, konnte bewiesen werden durch die Überführung des Solasodin in ein Keton bei Behandlung mit tertiärem Aluminiumbutylat. Das entstehende Keton kristallisiert aus Essigester oder Azeton in schönen Prismen vom Schmp. 184 bis 185°.



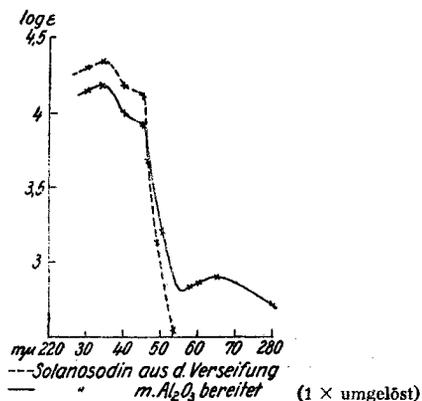
Die optisch inaktive Substanz läßt sich mit Digitonin nicht mehr fällen. Eine Aufnahme der Absorption im Ultraviolett dieses Ketons ergab neben einer untergeordneten Ketonbande bei 270 bis 280  $m\mu$  ein charakteristisches Maximum bei 232  $m\mu$  von der Höhe  $\log. \epsilon = 4.18$ . Diese Absorption ist geeignet, einige weitere Aussagen über den Bau des Ketons zu machen.

Die Absorptionskurve im Ultraviolett beweist, daß die Doppelbindung im vorliegenden Keton in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Ketogruppe steht. Aus Analogieschlüssen steht zu erwarten, daß die Doppelbindung bei der Bildung des Ketons aus dem Solasodin von  $C_5-6$  nach  $C_4-5$  gewandert ist. Für diese Annahme spricht, daß Solasodin keine Farb-reaktion mit Trichloressigsäure gibt, wie es von einem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Solasodin zu erwarten wäre. Nach der Darstellungsmethode kommt dann nur noch eine  $\beta, \gamma$ -Stellung der Doppelbindung in Frage.

Eine Stütze dafür sind die Untersuchungen am Solanosodin, das als zweiter Körper bei der Verseifung des Solasonin aufgefunden wurde. Nach den vorliegenden Analysenergebnissen hat dieser Körper die Zusammensetzung  $C_{27}H_{41}ON$ , ist also ein Solasodin minus ein Wasser\*). Da das Solanosodin mit Digitonin nicht mehr fällbar ist, muß die Wasserabspaltung an der OH-Gruppe am  $C_3$ -Atom erfolgt sein.

\*) Diesen Körper dürften schon G. Oddo u. M. in dem eingangs beschriebenen „Äther“ in Händen gehabt haben.

Das Solanosodin gibt eine positive Rosenheim-Reaktion, was auf eine Konjugation der Doppelbindungen hinweist. Eine Aufnahme der

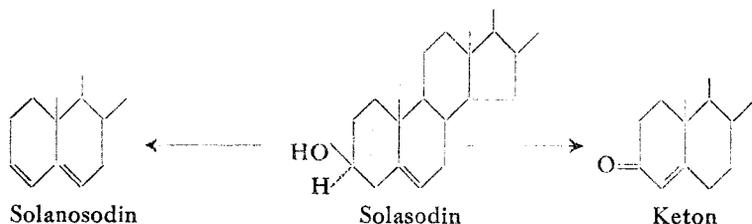


Absorption im Ultraviolett des Solanosodin ergab ein charakteristisches Maximum bei 234  $m\mu$  von der Höhe  $\log \epsilon = 4.34$ .

Nach diesem Ergebnis sind die beiden Doppelbindungen konjugiert und stehen in zwei Ringen. Das Solanosodin kann demnach nur ein  $\Delta^{3,5}$ -Solanosodin sein. Damit steht die in Frage kommende Doppelbindung im Solasodin von  $C_5$  nach  $C_6$ .

Zur vergleichenden Untersuchung wurde noch ein Dien auf andere Weise bereitet; durch Erhitzen von Solasodin mit Aluminiumoxyd im Vakuum erhält man ein Wasserabspaltungsprodukt, das zunächst einen Schmelzpunkt von 120 bis 150° zeigt und mit Trichloressigsäure eine starke Rotfärbung gibt. Dieses Produkt gibt im Mischschmelzpunkt mit Solanosodin keine Depression. Aus dem unscharfen Schmelzpunkt geht schon hervor, daß es sich hierbei um ein Gemisch handelt. Die Aufnahme der Absorption dieses Gemisches im Ultraviolett zeigt das charakteristische Maximum des Solanosodin bei 234  $m\mu$ , außerdem aber noch starke Absorption in der Gegend von 250 bis 290  $m\mu$ . Behandelt man dieses Gemisch längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so steigt der Schmelzpunkt allmählich bis 170 bis 173° und auch dieses Produkt gibt mit Solanosodin keine Depression. Diese beiden Tatsachen zwingen zu der Annahme, daß — ähnlich wie bei den Verhältnissen des Solatubien — bei der Bildung des Diens mittels Aluminiumoxyd ein Gemisch von Dienen gebildet wird, die teilweise die konjugierten Doppelbindungen in einem Ring enthalten. Darauf deutet schon die starke Absorption des Gemisches im Gebiet von 260 bis 290  $m\mu$  hin. Außerdem findet sich damit in guter Übereinstimmung die Tatsache, daß durch den Einfluß von Säure derartige 2.4-Diene in 3.5-Diene umgelagert werden, was sich im vorliegenden Falle aus der Angleichung des Schmelzpunktes ergibt.

Nach diesen Ergebnissen können für die Derivate folgende Teilstrukturen angenommen werden:



Eine rationelle Bezeichnungsweise wird erst dann angewendet werden können, wenn die Funktion des zweiten Sauerstoffatoms und der Sättigungsgrad des Solasodin einwandfrei ermittelt ist. Die Versuche dazu sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung der Untersuchungen, die dem Roche-Fonds entnommen sind.

Für die Überlassung von Früchten bin ich Herrn Dr. Chaturb. S. Shah, Bombay, und der Firma M. Herb, Napoli, zu Dank verpflichtet.

#### Literaturverzeichnis.

- (1) Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **274**, 543 (1936); **275**, 336 (1937).
- (2) Chem. Ztrbl. I, 1251 (1905); I, 169 (1907); I, 473, 651 (1908). Gazz. chim. ital. **41**, I; **44**, II, 191; **59**, 155; **62**, 1108; **64**, 175.
- (3) Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **275**, 336 (1937).
- (4) Chem. Ztrbl. I, 2181 (1937).
- (5) Chem. Ztrbl. II, 3101 (1938).
- (6) Chem. Ztrbl. II, 1606 (1938).
- (7) J. Amer. chem. Soc. **59**, 7. Chem. Soc. London **59**, 2467.

#### Experimenteller Teil.

##### Gewinnung von Solasodin (mit H. Chen).

5 kg getrocknete Früchte von *Solanum xanthocarpum* wurden gemahlen und 8 Tage mit Petroläther ausgezogen; anschließend wurde die Droge erschöpfend mit Methanol extrahiert. Der Methanolrückstand wurde in verdünnter Essigsäure aufgenommen, mit Kohle ausgerührt und mit Natronlauge heiß gefällt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Niederschlag getrocknet. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die saure Lösung kaum mehr gefärbt war. Man erhielt auf diese Weise das fast rein weiße Glykosid in einer Menge von 130 g. Es wurde dann nach folgender Vorschrift verseift:

53 g Glykosid wurden unter Rühren in 600 ccm Methanol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden erhitzt; ausgefallen waren

25 g Chlorhydrat, die abfiltriert wurden. Durch Umlösen aus Methanol kann es noch weiter gereinigt werden.

Insgesamt wurden 63.5 g Chlorhydrat erhalten; sie wurden in 3 Liter Methanol und 400 ccm Wasser gelöst und in der Hitze unter Rühren alkalisch gemacht. Nach dem Abkühlen wird das Kristallisat abgesaugt, mit Wasser durchgerührt und gut getrocknet. Die Ausbeute betrug 39.25 g vom Schmp. 196 bis 197°. Die Mutterlauge wurde mit 1 Liter Wasser versetzt und der Niederschlag wie oben behandelt; Ausbeute 15 g vom Schmp. 190 bis 192°. Die Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2.3 g, vom Schmp. unter 150°. Die Gesamtausbeute betrug somit 56.5 g.

Das Solankarpidin läßt sich aus Azeton, Benzol, Essigester oder Methanol umlösen. Alle Fraktionen zeigen dabei eine positive Rosenheim-Reaktion, die auch nach öfterem Umlösen nur langsam schwächer wird. Auskochen mit trockenem Äther schwächt die Reaktion zwar ab, bringt sie jedoch nicht ganz zum Verschwinden. Zur weiteren Reinigung wurde daher das Solankarpidin chromatographiert.

24 g Solankarpidin wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen in eine Aluminiumoxydschicht im Kapsenberg-Perkolator eingesogen. Es wird dann ohne Vakuum mit Chloroform entwickelt. Im ganzen wurden 10 Fraktionen aufgefangen.

1.	63 ccm	Rosenheim-Reaktion	: + + +
2.	21 ccm	„	: +
3.	20 ccm	„	: —
4.—10.	je 100 ccm	„	: —

Die Fraktionen 1 und 2 wurden unter Methanolzusatz bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die Ausbeute betrug 4.4 g weißer Substanz mit negativer Rosenheim-Reaktion. Die Mutterlauge wurden beiseite gestellt und später verarbeitet. Die Fraktionen 3 bis 10 wurden ebenfalls unter Methanolzusatz eingeengt und ergaben 19.5 g Kristallisat mit negativer Rosenheim-Reaktion. Die Mutterlauge dieser Fraktionen wurden mit den obenerwähnten vereinigt.

In einem anderen Falle wurden 14 g Solankarpidin in 60 ccm Chloroform gelöst und im Kapsenberg-Perkolator wie üblich chromatographiert. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

1.	25 ccm	Rosenheim-Reaktion	: + + +
2.	25 ccm	„	: + + +
3.	25 ccm	„	: +
4.	25 ccm	„	: +
5.—10.	je 100 ccm	„	: —

Die ersten vier Fraktionen wurden wieder unter Methanolzusatz eingeengt und ergaben 6.05 g Kristallisat mit positiver Rosenheim-Reaktion. Die fünfte bis zehnte Fraktion ergaben in gleicher Weise behandelt 7 g Kristallisat mit negativer Rosenheim-Reaktion. Alle Rückstände aus den Fraktionen und die Rückstände der eingedampf-

ten Mutterlaugen, die eine positive Rosenheim-Reaktion zeigten, wurden eingedampft und wiederholt mit Äther extrahiert. Auf diese Weise gelang es allmählich, die Verunreinigung abzutrennen. Das Solankarpidin wurde zur Analyse etwa 30mal aus Essigester umgelöst. Es zeigte den Schmelzpunkt 197 bis 198° und gibt im Mischschmelzpunkt mit Solasodin keine Depression.

#### Analysenergebnisse:

3.755, 3.965 mg Sbst.: 10.75, 11.34 mg CO<sub>2</sub>; 3.38, 3.60 H<sub>2</sub>O. — 6.393, 4.302 mg Sbst.: 0.201 ccm N<sub>2</sub> (23°, 745 mm), 0.133 ccm N<sub>2</sub> (22°, 745 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> N.	Ber.: C 78.52.	H 9.89.	N 3.53.
C <sub>26</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> N.	Ber.: C 78.13.	H 10.34.	N 3.51.
C <sub>27</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> N.	Ber.: C 78.77.	H 10.04.	N 3.40.
C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> O <sub>2</sub> N.	Ber.: C 78.38.	H 10.48.	N 3.39.
	Gef.: C 78.08, 78.00.	H 10.07, 10.16.	N 3.55, 3.51.

#### Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome:

6.033 mg Sbst.: 0.705 ccm CH<sub>4</sub> (20°, 748 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N 2OH. Ber.: Vo = 0.654 ccm CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm)

Gef.: Vo = 0.644 ccm CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm).

#### Polarisation:

24.048 mg Sbst. in 10 ccm Benzol (l = 2 dm) α<sub>D</sub> = -0.445°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -92.4°.

#### Farbreaktionen.

	Solasodin	Solanosodin
Salkowski . . . . .	gelbgrün-rötlich	grün-fluoresz. Ring
Liebermann . . . . .	rot-violettblau grün	roter Ring
Liftschütz . . . . .	blauviolett	violettrot-violett
CH <sub>3</sub> COCl + ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	eosinrot-grün	eosin
SbCl <sub>3</sub> . . . . .	—	rot
Furfurol/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	tiefblau Methanol: violett Berührungszone: rot	

#### Herstellung von Solanosodin (mit H. Chen).

Die bei der Bereitung des Solasodin anfallende Mutterlauge ergab beim Eindampfen ein dunkelbraunes Öl, das nach wiederholtem Behandeln mit kaltem Azeton teilweise fest wurde. Der feste Anteil, 800 mg, wurde durch Aluminiumoxyd chromatographiert; als Lösungsmittel wurde diesmal Benzol verwandt und folgende Fraktionen aufgefangen:

1. 300 ccm Benzol, Rosenheim-Reaktion: stark blutrot,
2. 100 ccm Benzol, Rosenheim-Reaktion: negativ,
3. 100 ccm Benzol und Methanol, Rosenheim-Reaktion: rot → blau → grün.

Die Fraktion 1 hinterläßt beim Eindampfen 740 mg Substanz; sie werden in 50 ccm Äther gelöst und auf 7 ccm eingengt. Der geringe Niederschlag wird abfiltriert und der Rückstand nach dem Eindunsten aus Methanol umgelöst. Es resultieren flache Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 175°, die im Mischschmelzpunkt mit Solanosodin keine Depression geben.

Der Rückstand der zweiten Fraktion erweist sich als eine geringe Menge Solankarpidin. Der Rückstand der dritten Fraktion scheint noch ein Gemisch zu sein.

#### Analysenergebnisse:

##### Polarisation:

8.980 mg Sbst. in Chloroform gelöst ( $l = 2 \text{ dm}$ )  $\alpha_D = -0.70^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{17^\circ} = -195^\circ$ .

#### Azetylierung von Solasodin.

5 g Solasodin werden in 25 ccm Pyridin unter schwachem Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 8 ccm Essigsäureanhydrid versetzt; nach 24stündigem Stehen wird in Wasser gegossen, ammoniakalisch gemacht und der entstehende Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Ton wird die Substanz aus Azeton umgelöst. Das reine Azetat kristallisiert in Form von Blättchen und zeigt den Schmp. 193 bis 194°. Es läßt sich aus Azeton oder Essigester umlösen.

#### Analysenergebnisse:

4.491, 5.230 mg Sbst.: 12.55, 14.625 mg  $\text{CO}_2$ ; 3.950, 4.63 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . —  
4.882, 3.534 Sbst.: 0.139 ccm  $\text{N}_2$  (21°, 745 mm); 0.105 ccm  $\text{N}_2$  (20°, 748 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{N}$ . Ber.: C 76.43. H 9.96. N 3.07.  
Gef.: C 76.25, 76.29. H 9.84, 9.91. N 3.24, 3.41.

#### Bestimmung der Azetylgruppen:

3.775 mg Substanz werden in Pyridin gelöst und alkalisch verseift; es wurden zur Titration 0.87 ccm 0.01-n Natronlauge verbraucht.

$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{N}$   $1\text{CH}_3\text{CO}$ . Ber.: 9.75%.  
 $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{N}$   $1\text{CH}_3\text{CO}$ . Ber.: 9.45%.  
Gef.: 9.92%.

#### Digitoninfällung:

Etwa 10 mg Solasodinazetat werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen, 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen war noch keine Trübung zu beobachten.

#### Verseifung von Solasodinazetat.

200 mg Solasodinazetat wurden in 15 ccm 1%iger methylalkoholischer Kalilauge  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang erhitzt. Die Methanollösung wurde eingengt, sie scheidet beim Zusatz von Wasser das Verseifungsprodukt ab. Aus Essigester umgelöst erhält man rein weiße Kristalle vom Schmp. 198 bis 198.5°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Solasodin (Schmp. 197 bis 198°) liegt scharf bei 198°.

## Benzoylierung von Solasodin (mit H. Chen).

2 g Solasodin wurden in heißem Pyridin gelöst und nach dem Erkalten mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und die Reaktionslösung in Wasser gegossen. Das Wasser wurde ammoniakalisch gemacht und der entstandene Niederschlag nach dem Ausrühren mit Wasser abgesaugt und getrocknet. Durch Umlösen aus Azeton oder Essigester erhält man weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 216 bis 217° in quantitativer Ausbeute.

## Analyseergebnisse:

3.272, 4.072 mg Sbst.: 9.455, 11.790 mg CO<sub>2</sub>; 2.690, 3.310 mg H<sub>2</sub>O. —  
3.282, 2.218 mg Sbst.: 0.079 ccm N<sub>2</sub> (21°, 767 mm); 0.055 ccm N<sub>2</sub> (20°, 767 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N-Monobenzoat. Ber.: C 78.86. H 9.15. N 2.71.  
Gef.: C 78.86, 79.00. H 9.20, 9.10. N 2.82, 2.91.

## Digitoninfällung:

Etwa 10 mg Solasodinbenzoat werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Es trat keine Abscheidung des Digitonids ein.

## Hydrierung von Solasodin (mit H. Chen).

750 mg Platinoxid wurden in Eisessig bis zur vollendeten Wasserstoffaufnahme geschüttelt; dazu wurde eine Lösung von 500 mg Solasodin in 20 ccm frisch destilliertem Eisessig gegeben. Nach 80 Minuten kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Es wurden 56 ccm H<sub>2</sub> aufgenommen; berechnet wurden für 2 H<sub>2</sub> 55 ccm. Die Lösung wurde vom Katalysator durch Filtrieren getrennt und unter Kühlung ammoniakalisch gemacht. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus einer Mischung von Chloroform, Methanol und Azeton umgelöst. Es ergaben sich derbe Prismen, die einen Schmp. von 286.5 bis 288° (Kupferblock) zeigen.

## Analyseergebnisse:

5.650, 5.331 mg Sbst.: 16.020, 15.145 mg CO<sub>2</sub>; 5.670, 3.360 mg H<sub>2</sub>O. —  
3.174, 3.001 mg Sbst.: 0.097 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 750 mm); 0.089 ccm N<sub>2</sub> (23°, 750 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N. Ber.: C 77.63. H 11.35. N 3.36.  
Gef.: C 77.38, 77.49. H 11.23, 11.25. N 3.48, 3.38.

## Polarisation:

20.227 mg Sbst. in 5 ccm Chloroform (l = 2 dm)  $\alpha_D^{18}$  —0.04°;  $[\alpha]_D^{18}$  —4.94°.

## Digitoninfällung:

Etwa 10 mg des hydrierten Produkts werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm heißer 1%iger Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach dem Stehen über Nacht war eine Abscheidung des Digitonids eingetreten.

## Herstellung eines Ketons aus Solasodin.

1 g Solasodin wird in 50 ccm absolutem Benzol gelöst, mit 2 g tertiärem Aluminiumbutylat und 15 ccm absolutem Azeton versetzt und 10 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Benzol-lösung wird mit 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt, mit viel Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach der Filtration durch eine Aluminiumoxydschicht zur Trockene gedunstet. Durch Umlösen aus Essigester oder Azeton erhält man das Keton in schönen Prismen vom Schmp. 184 bis 185°.

## Analyseergebnisse:

4.887, 4.369 mg Sbst.: 14.115, 12.550 mg CO<sub>2</sub>; 4.390, 3.840 mg H<sub>2</sub>O. —  
3.177 mg Sbst.: 0.096 ccm N<sub>2</sub> (23°, 746 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N. Ber.: C 78.77. H 10.04. N 3.41.  
Gef.: C 78.92, 78.80. H 10.07, 9.89. N 3.33.

## Polarisation:

11.693 mg Sbst. gelöst in 5 ccm Chloroform (l = 2 dm).  $\alpha_{D} \pm 0^{\circ}$ .

## Digitoninfällung:

Etwa 20 mg Keton werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach mehreren Tagen war noch keine Trübung eingetreten.

Abspaltung von Wasser aus Solasodin  
mittels Aluminiumoxyd.

1 g Solasodin wird mit 2 g Aluminiumoxyd innig verrieben und im Kugelrohr im Hochvakuum 4 Stunden erhitzt. Die Temperatur des Metallbades läßt man innerhalb 3 Stunden von 100 auf 250° ansteigen, und hält dann die Temperatur noch 1 Stunde zwischen 250 bis 280°. Das Reaktionsprodukt wird mit Chloroform herausgelöst und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand läßt sich aus Methanol umlösen und bildet weiße Blättchen, die zunächst einen Schmp. von 120 bis 150° aufweisen. Mehrmaliges Umlösen führt zu Spitzenfraktionen, die einen Schmp. von 170 bis 173° besitzen. Diese Fraktion gibt wie alle anderen mit Solanosodin keine Depression.

Einwirkung von Salzsäure auf das Reaktions-  
produkt mit Aluminiumoxyd.

100 mg Substanz vom Schmp. 150 bis 155° werden in 8.5 ccm Methanol und 1 ccm verdünnter Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Neutralisation mit Ammoniak wird das Produkt mit Wasser gefällt und nach dem Trocknen aus Methanol umgelöst. Es ergeben sich Blättchen vom Schmp. 171 bis 174°, die mit Solanosodin im Mischschmelzpunkt keine Depression zeigen.