

Vordringen in die Rindenschicht dicht beieinander und bilden eine Traube (Figur 3). In der Rindenschicht werden dann die einzelnen Primordialfollikel durch Bindegewebe auseinander gedrängt (Figur 4). Nach dem uns bis jetzt vorliegenden Material scheint der Reichtum an Primordialfollikeln für diejenigen Ovarien, deren Trägerinnen längere Zeit mit Progestagen-Östrogen-Kombinationspräparaten behandelt worden waren, typisch zu sein.

**Ergebnisse.** Unsere Befunde am Ovar des Menschen bestätigen die bei tierischen Ovarien gefundene Tatsache<sup>4,5</sup>, dass das Keimepithel unter der Einwirkung von Östrogenen fähig ist, neue Eizellen zu bilden. Die Frage, ob aus dem Keimepithel auch bei der geschlechtsreifen Frau unter normalen Bedingungen neue Eizellen gebildet werden, können wir vorläufig nicht beantworten. Doch lassen unsere Befunde den Schluss zu, dass die Neo-Oogenese während der Reproduktionsperiode bei der Frau prinzi-

piell möglich ist. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

**Summary.** Findings in the human ovary confirmed the fact already pointed out in animal ovaries that under the influence of oestrogens the germinal epithelium is capable of forming new oocytes. Whether the germinal epithelium of the mature woman can form new oocytes under normal conditions cannot be determined as yet, but the present findings allow the conclusion that neo-oogenesis during the reproductive period of women seems possible. Further investigations, now in progress, are required to determine this possibility.

K. S. LUDWIG

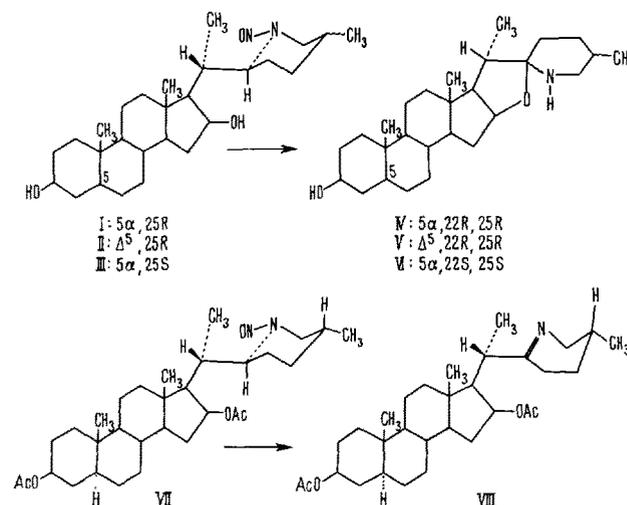
Anatomisches Institut der Universität Basel (Schweiz),  
27. März 1965.

### Photolyse von N-Nitroso-22,26-imino-cholestanen: Eine neue Synthese von Spirosolan-Alkaloiden<sup>1</sup>

Die von uns kürzlich gefundene photochemische Fragmentierung von N-Chlor-22,26-imino-cholestanen führt unter Abspaltung des Piperidinringes zu stereoisomeren 20-Chlor-pregnan-Derivaten und eröffnet einen neuen Weg zum Abbau von Spirosolan-Alkaloiden<sup>2</sup>. In Fortführung dieser Untersuchungen erschien uns das photochemische Verhalten entsprechender N-Nitroso-22,26-imino-cholestanen von Interesse, wobei zunächst ein analoger Reaktionsverlauf, d. h. die Bildung von 20-Oximino-pregnanen, erwartet wurde. Wie im folgenden dargelegt wird, zeigen jedoch Verbindungen dieses Typs ein völlig anderes Reaktionsverhalten. Bei UV-Bestrahlung von (22S:25R)-N-Nitroso-22,26-imino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol (N-Nitroso-tetrahydro-solasodin, I) vom Smp. 255 bis 257°C und  $[\alpha]_D^{20} + 10,5^{+3}$  mit einem 500 W Quecksilberhochdruckbrenner in absolutem Äthanol (20–30°, Argonstrom) lag das Ausgangsmaterial nach 2,5 h grösstenteils unverändert vor. Jedoch trat bei Bestrahlung in 0,07 *n* absolut äthanolischer HCl unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen vollständige Umsetzung der Nitrosoverbindung ein. Nach Chromatographie des Photolyseprodukts an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde in 60%iger Ausbeute eine Verbindung vom Smp. 206–208°C und  $[\alpha]_D^{19} - 52,8^{\circ}$  isoliert, die sich in allen Eigenschaften mit dem Spirosolan-Alkaloid Soladulcin (IV) als identisch erwies. In ähnlicher Weise ergab die UV-Bestrahlung des entsprechenden  $\Delta^5$ -ungesättigten (22S:25R)-Nitrosamins II vom Smp. 256–258°C und  $[\alpha]_D^{20} - 40,7^{+4}$  in 65%iger Ausbeute Solasodin (V) sowie die (22S:25S)-Verbindung III vom Smp. 215°C und  $[\alpha]_D^{20} - 6,1^{+3}$  in 52%iger Ausbeute Tomatidin (VI). Als Nebenprodukte liessen sich in allen Fällen die entsprechenden 22,26-Imino-cholestan-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -dirole isolieren.

Um näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, wurde (22S:25R)-N-Nitroso-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diacetoxy-22,26-imino-5 $\alpha$ -cholestan (VII) vom Smp. 158 bis 160°C und  $[\alpha]_D^{19} + 42,7^{\circ}$  unter gleichen Reaktionsbedingungen der UV-Bestrahlung unterworfen. In dieser Verbindung ist die 16 $\beta$ -Hydroxy-Gruppe durch Acetylierung blockiert, so dass ein Ringschluss zum Spiroaminoketal nicht eintreten kann. Die Photolyse von VII lieferte zwei Hauptprodukte: Die unpolare Verbindung vom

Rf = 0,40<sup>6</sup> zeigte nach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Chromatographie Smp. 136° bis 139°C und  $[\alpha]_D^{20} + 84,1^{\circ}$  und war in allen Eigenschaften mit dem von uns bereits früher auf anderem Wege dargestellten (25R)-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -Diacetoxy-22,26-imino-5 $\alpha$ -cholestan-22(N)-en (VIII)<sup>6</sup> identisch. Die zweite Substanz vom Rf = 0,14 wurde über das Hydrochlorid vom Smp. 305° bis 308°C (Zers.) abgetrennt und erwies sich als das bekannte (22S:25R)-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -Diacetoxy-22,26-imino-5 $\alpha$ -cho-



<sup>1</sup> Photochemische Reaktionen, 5. Mitteilung, - 3. und 4. Mitteilung vgl. <sup>2</sup>. - Die vorliegende Arbeit ist zugleich 62. Mitteilung der Reihe *Solanum*-Alkaloide.

<sup>2</sup> G. ADAM und K. SCHREIBER, *Tetrahedron, Letters* 1965, 923; *Chem. Ind.*, 1965, 989.

<sup>3</sup> K. SCHREIBER und G. ADAM, *Justus Liebigs Ann.* 666, 155 (1963). In dieser Arbeit wurden versehentlich die Konstanten für III unrichtig angegeben.

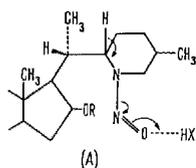
<sup>4</sup> L. H. BRIGGS und R. H. LOCKER, *J. chem. Soc.* 1950, 3020; Smp. 250–251°C.

<sup>5</sup> Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Merck) bei Entwicklung mit CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 95:5; zur Sichtbarmachung diente Jodreagens.

<sup>6</sup> G. ADAM, Dissertation Univ. Jena 1961.

lestan vom Smp. 82–85°C und  $[\alpha]_D^{25} + 37,8^\circ$ . Eine dritte, in geringerer Menge vorliegende Verbindung vom Rf = 0,59 konnte bisher nicht rein erhalten werden.

Abweichend von unseren Ergebnissen mit entsprechenden N-Chlor-Verbindungen<sup>2</sup> ergibt die Photolyse der N-Nitroso-22,26-imino-cholestandiole I–III somit keine Fragmentierung, sondern führt unter Cyclisierung zu Spirosolanen. Die Bildung des Azomethins VIII aus der 16-acetylierten N-Nitroso-Verbindung VII zeigt, dass die primäre Photoreaktion in der Einführung einer C-N-Doppelbindung bestehen dürfte. Die so gebildeten cyclischen Azomethine sind beim Vorliegen einer freien 16 $\beta$ -Hydroxy-Gruppe nicht fassbar, sondern gehen in Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen<sup>3,7</sup> stereospezifisch Spiroaminoketal-Ringschluss zu IV–VI ein. Die Photoreaktion erfolgt nach unseren Untersuchungen auch in Anwesenheit von Sauerstoff. Dies dürfte in Verbindung mit der glatten Durchführbarkeit der Reaktion in Gegenwart einer C-C-Doppelbindung (II  $\rightarrow$  V) einen über freie Radikale verlaufenden Mechanismus ausschließen. Vielmehr nehmen wir für die Bildung der  $\Delta^{22(N)}$ -Doppelbindung einen photoinduzierten Zerfall des in saurer Lösung vorliegenden 1:1-Nitrosamin-Säurekomplexes<sup>8</sup> nach dem Schema (A) an.



Ein ähnlicher Mechanismus ist kürzlich auch von anderen Autoren<sup>9</sup> diskutiert worden, die erstmals die Photolyse einfacher N-Nitrosamine untersuchten.

*Summary.* Photolysis of N-nitroso-22,26-imino-5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diols in acidic solution leads to the corresponding spirosolane alkaloids soladulcidine, solasodine and tomatidine, respectively.

G. ADAM und K. SCHREIBER

*Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben, Kreis Aschersleben (DDR), 29. März 1965.*

<sup>7</sup> K. SCHREIBER und G. ADAM, *Exper.* 17, 13 (1961).

<sup>8</sup> N. S. LAYNE, H. H. JAFFE und H. ZIMMER, *J. Am. chem. Soc.* 85, 435 (1963).

<sup>9</sup> E. M. BURGESS und I. M. LAVANISH, *Tetrahedron Letters* 1964, 1221; Y.-L. CHOW, *Tetrahedron Letters* 1964, 2333.

## Die anorganischen Bestandteile des Honigtaues von *Megoura viciae* Buckt.

Die Exkremente der in den Siebröhren ihrer Wirtspflanzen saugenden Aphiden werden als Honigtau bezeichnet. Die Insekten geben die wasserklare Flüssigkeit in reichlicher Menge (3<sup>1</sup> bis 40,8<sup>2</sup>  $\mu$ l/24 h) ab; sie kann als durch Verdauungsvorgänge im Insekt veränderter Siebröhrensaft definiert werden<sup>3</sup>. Während die den Hauptanteil des Honigtaues darstellenden organischen Komponenten bei den verschiedensten Siebröhrensaugern oft und eingehend untersucht wurden (zusammenfassende Literatur bei AUCLAIR<sup>4</sup> und KLOFT<sup>5</sup>), sind über die anorganischen Bestandteile keine genaueren Angaben bekannt geworden. In Verbindung mit ernährungsphysiologischen Untersuchungen<sup>6</sup> erwies es sich als notwendig, die anorganischen Komponenten des Honigtaues von Aphiden qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Untersucht wurde der Honigtau von *Megoura viciae*. Die Blattläuse saugten an 10 bis 14 Tage alten *Vicia faba*-Pflanzen; der Honigtau wurde sofort nach der Abgabe durch die Aphiden mit feinen Pipetten von Glasplatten aufgenommen, in relativ grossen Mengen (mehrere ml) gesammelt, im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet (Trockengewicht 4,8 bis 6,5% des Frischgewichtes) und nach Lösen in Wasser untersucht. Die quantitative Bestimmung der anorganischen Hauptbestandteile erfolgte flammenphotometrisch, kompleximetrisch und gravimetrisch. Auf nur in geringen Spuren vorliegenden Kationen und Anionen wurde mit organischen Spezialreagentien mittels Tüpfelreaktion qualitativ geprüft.

Von den Kationen liegt im Honigtau das Kalium in der höchsten Konzentration vor (13,0–14,1 mg/ml); Natrium tritt demgegenüber stark zurück (0,04–0,051 mg/ml). Bei

den Erdalkalimetallen ist das Magnesium mit 1,8–2,3 mg/ml wesentlich höher konzentriert als das Calcium mit 0,07–0,09 mg/ml. Alle anderen Kationen kommen in Konzentrationen vor, die weit unter diesen Werten liegen. In Spuren sind vorhanden: Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Cobalt, Molybdän.

Von den Anionen liegt lediglich das Phosphat in nennenswerter Konzentration (1,9–2,5 mg/ml) vor. Die Chloridkonzentration beträgt 0,02–0,05 mg/ml. Nitrat und Sulfat konnten nicht festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Honigtauanalyse lassen gewisse Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Siebröhrensafte zu, da die anorganischen Komponenten sicher keinen so starken Veränderungen unterworfen sind, wie es bei den organischen Bestandteilen, insbesondere der Saccharose, der Fall ist<sup>3</sup>. Vielmehr dürften die Kationen und Anionen auch in ihren Konzentrationen kaum verändert den Aphidendarm passieren. Demnach müssen im Siebröhrensaft von *Vicia faba* Kalium gegenüber Natrium und Magnesium gegenüber Calcium stark dominieren. Dieser Befund steht sehr gut im Einklang mit Ergebnissen von ZIEGLER<sup>7,8</sup>, der durch Anschneiden des Phloems verschiedener Bäume gewonnenen Siebröhrensaft untersuchte.

<sup>1</sup> P. EHRHARDT, *Z. Morph. Ökol. Tiere* 52, 597 (1963).

<sup>2</sup> T. E. MITTLER, *Proc. Roy. ent. Soc. Lond. A* 33, 49 (1958).

<sup>3</sup> P. EHRHARDT, *Z. vgl. Physiol.* 46, 169 (1962).

<sup>4</sup> J. L. AUCLAIR, *Ann. Rev. Ent.* 8, 439 (1963).

<sup>5</sup> W. KLOFT, *Die Honigtauerzeuger* in BÜDEL und HEROLD, *Biene Bienenzucht* (Ehrenwirth-Verlag, München 1960).

<sup>6</sup> P. EHRHARDT, *Z. vgl. Physiol.* 50, 293 (1965).

<sup>7</sup> H. ZIEGLER, *Planta* 47, 447 (1956).

<sup>8</sup> H. ZIEGLER, *Verh. XI. Intern. Kongr. Ent. Wien 1960*, II, 537 (1962).