

ISOLIERUNG VON NEBENALKALOIDEN UND 3 β -HYDROXY-5 α -PREGN-16-EN-20-ON AUS *LYCOPERSICON* *PIMPINELLIFOLIUM* MILL.*

K. SCHREIBER und O. AURICH

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Gatersleben, DDR

(Eingegangen 10 Novembre 1965)

Abstract—Acid hydrolysis of a crude tomatine preparation from leaves and stems of the wild tomato *Lycopersicon pimpinellifolium* Mill. yielded, in addition to tomatidine (I), a number of steroidal minor alkaloids. Two of them were shown to be identical with soladulcidine (III) and tomatida-3.5-diene (VI), certainly an artificial product obtained by the acid hydrolysis of naturally occurring tomatid-5-en-3 β -ol glycosides. A third substance, representing a new steroidal alkaloid, possesses the empirical formula C₂₇H₄₅NO₃. Finally, a nitrogen-free compound also isolated has been identified as 3 β -hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-one (VII), which is most probably a product of the biological degradation of tomatidine.

OBERIRDISCHE vegetative Organe der Wildtomate *Lycopersicon pimpinellifolium* Mill. (*Solanaceae*) enthalten nach Literaturangaben¹ als Hauptalkaloid das Steroidalkaloidglykosid Tomatin, das bei mineralisaurer Hydrolyse das Aglykon Tomatidin [(25*S*)-5 α 22 β N-Spirosolan-3 β -ol, I] sowie 2 Moll. D-Glucose, 1 Mol. D-Galaktose und 1 Mol. D-Xylose liefert.² Als weiteres Steroid wurde aus dieser Pflanze das Sapogenin Neotigogenin [(25*S*)-5 α .22 α O-Spirostan-3 β -ol, V] isoliert.³

Nunmehr gelang es uns, nach salzsaurer Hydrolyse eines Rohmatinpräparats aus 174,5 kg getrockneten Blättern und Stengeln von *L. pimpinellifolium* (Ernte September) neben 172 g Tomatidin (I) durch mehrfache sorgfältige Chromatographie von dessen Mutterlaugenrückständen an Al₂O₃ und Silicagel folgende Nebensteroido zu isolieren:

- (1) Soladulcidin (198 mg) [(25*R*)-5 α .22 α N-Spirosolan-3 β -ol, III]², nach mehrfacher Kristallisation aus Methanol-Wasser Nadeln vom Schmp. 198–202° und $[\alpha]_D - 57,0^\circ$ (Chloroform), die sich mit authent. Soladulcidin aus *Solanum dulcamara* L.⁴ als vollkommen identisch erwiesen. Das aus Tomaten isolierte Soladulcidin wurde durch sein N-Nitroso-Derivat⁵ sowie durch die Darstellung von (25*R*)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-5 α -cholest-22(N)-en⁶ charakterisiert.

* *Solanum*-Alkaloide, 66. Mitteil.—65. Mitteil.: H. RÖNSCH und K. SCHREIBER, *Ann. Chem. Liebigs*, im Druck.

¹ R. KUHN, I. LÖW und A. GAUHE, *Chem. Ber.* **83**, 448 (1950); T. D. FONTAINE, P. S. SCHAFER, H. M. DOUKAS, W. E. SCOTT, R. M. MA, V. A. TURKOT, F. DE EDS, R. H. WILSON und S. P. DOOLITTLE, *U.S. Dep. Agric., ARS-73-8* (1955).

² Zur Chemie der *Solanum*-Alkaloide vgl. V. PRELOG und O. JEGER, in R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, *The Alkaloids* **3**, 247, und **7**, 343. Academic Press, New York (1953 und 1960), zur Spirosolan-Nomenklatur K. SCHREIBER, *Z. Chem. Lpz.* **3**, 346 (1963).

³ K. SCHREIBER, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berl., Kl. Chem., Geol. Biol.* **1956**, 143 (erschienen 1957).

⁴ Vgl. K. SCHREIBER, *Planta Med.* **6**, 94 (1958).

⁵ L. H. BRIGGS, W. E. HARVEY, R. H. LOCKER, W. A. MCGILLIVRAY und R. N. SEELYE, *J. Chem. Soc.* **3013** (1950).

⁶ G. ADAM, *Dissert. Univ. Jena* (1962); der Drehwert von (25*R*)-3 β .16 β -Diacetoxy-5 α -cholest-22(N)-en wurde hier irrtümlich mit umgekehrtem Vorzeichen angegeben.

- (2) *Tomatida-3.5-dien* (169 mg) [(25S)-22 β N-Spirosola-3.5-dien, VI],⁷ aus Methanol-Wasser Stäbchen vom Schmp. 136–139° und $[\alpha]_D - 92.5^\circ$ (Chloroform), N-Acetyl-Derivat Schmp. 155–160° und $[\alpha]_D - 43.9^\circ$ (Chloroform). Beide Verbindungen erwiesen sich in jeder Hinsicht mit authent. Preparaten als identisch.
- (3) Ein neues Steroidalkaloid (68 mg) der Summenformel C₂₇H₄₅NO₃ (nach Elementaranalyse und Massenspektrum), aus Methanol-Wasser Nadeln vom Schmp. 171–173° und $[\alpha]_D^{20} + 14.3^\circ$ (Methanol), keine UV-Absorption, IR-Banden (vgl. Exp. Teil). Die Verbindung ist aus éthanol. Lösung mit Digitonin fällbar. Reaktion mit modifiziertem Clarke-Reagens⁸ (Paraformaldehyd/Phosphorsäure) negativ.
- (4) 3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (255 mg) (VII),⁹ nach Umkristallisation aus Methanol-Wasser Prismen von Schmp. 180–183° und $[\alpha]_D^{18} + 39.8^\circ$ (Chloroform), λ_{\max} : 240 und 322 nm (log $\epsilon = 3.91$ und 1.79), IR-Banden (in Nujol) bei 1659 (stark, Δ^{16} -20-Keton), 1705 (schwach) mit Schulter bei 1695 sowie 3430 cm⁻¹ (breit, Hydroxyl). Das Acetylderivat von VII (Schmp. 161–163°, $[\alpha]_D + 31.6^\circ$) erwies sich mit authent. 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on^{9,10} als identisch. Beim dünnschichtchromatographischen Vergleich von VII und VII-acetat mit authent. Verbindungen ergaben sich keine Unterschiede; in VII (aus *L. pimpinellifolium*) liessen sich geringe Mengen einer Begleitsubstanz mit höherem R_f-Wert nachweisen.

Sowohl das als Hauptalkaloid gewonnene Tomatidin (I) als auch das aus *L. pimpinellifolium* isolierte Soladulcidin (III) gaben eine sehr schwach positive Clarke-Reaktion⁸ auf Δ^5 -Doppelbindung, obgleich synthetisch dargestelltes¹¹ I und III vollkommen negativ reagieren. Diese Befunde deuten darauf hin, dass in den natürlichen Alkaloidpreparaten neben den gesättigten Spirosolanolen I bzw. III die entsprechenden Δ^5 -ungesättigten Analoga *Tomatid-5-en-3 β -ol* [(25S)-22 β N-Spirosol-5-en-3 β -ol, II] und *Solasodin* [(25R)-22 α N-Spirosol-5-en-3 β -ol, IV] als schwer abtrennbare Begleitalkaloide vorliegen. Für ein Vorkommen von *Tomatid-5-en-3 β -ol* (II) in *L. pimpinellifolium* spricht auch die Isolierung von *Tomatida-3.5-dien* (VI), das sehr wahrscheinlich als Artefakt bei der mineralsauren Hydrolyse von nativ vorliegenden Tomatidenolglykosiden gebildet wird.

Das gemeinsame Vorkommen von 5 α -gesättigten und Δ^5 -ungesättigten (25S)- und (25R)-Spirosolan-Alkaloiden—allerdings in sehr unterschiedlichen Mengenverhältnissen—dürfte im Hinblick auf die Biogenese und gegenseitige biologische Umwandlung dieser Verbindungen¹² von Interesse sein. Eine ähnliche Mannigfaltigkeit, und zwar in diesem Fall auch hinsichtlich der Hauptalkaloide, wurde bisher nur bei *Solanum dulcamara* beobachtet.¹³ Eine protonenkatalysierte Isomerisierung der (25S)-Spirosolanole an C-25, wie sie bei Steroidsapogeninen [25S-(Neo)- \rightarrow 25R-(Iso)-Sapogenine] festgestellt wurde¹⁴ und

⁷ K. SCHREIBER und H. RÖNSCH, *Ann. Chem.* **681**, 187 (1965).

⁸ E. G. C. CLARKE, *Nature* **181**, 1152 (1958); K. SCHREIBER, U. HAMMER, E. ITHAL, H. RIPPERGER, W. RUDOLPH und A. WEISSENBORN, *Tag Ber. Deut. Akad. Landw. Wiss. Ber.* **27**, 47 (1961).

⁹ Vgl. u.a. M. E. WALL, H. E. KENNEY und E. S. ROTHMAN, *J. Am. chem. Soc.* **77**, 5665 (1955).

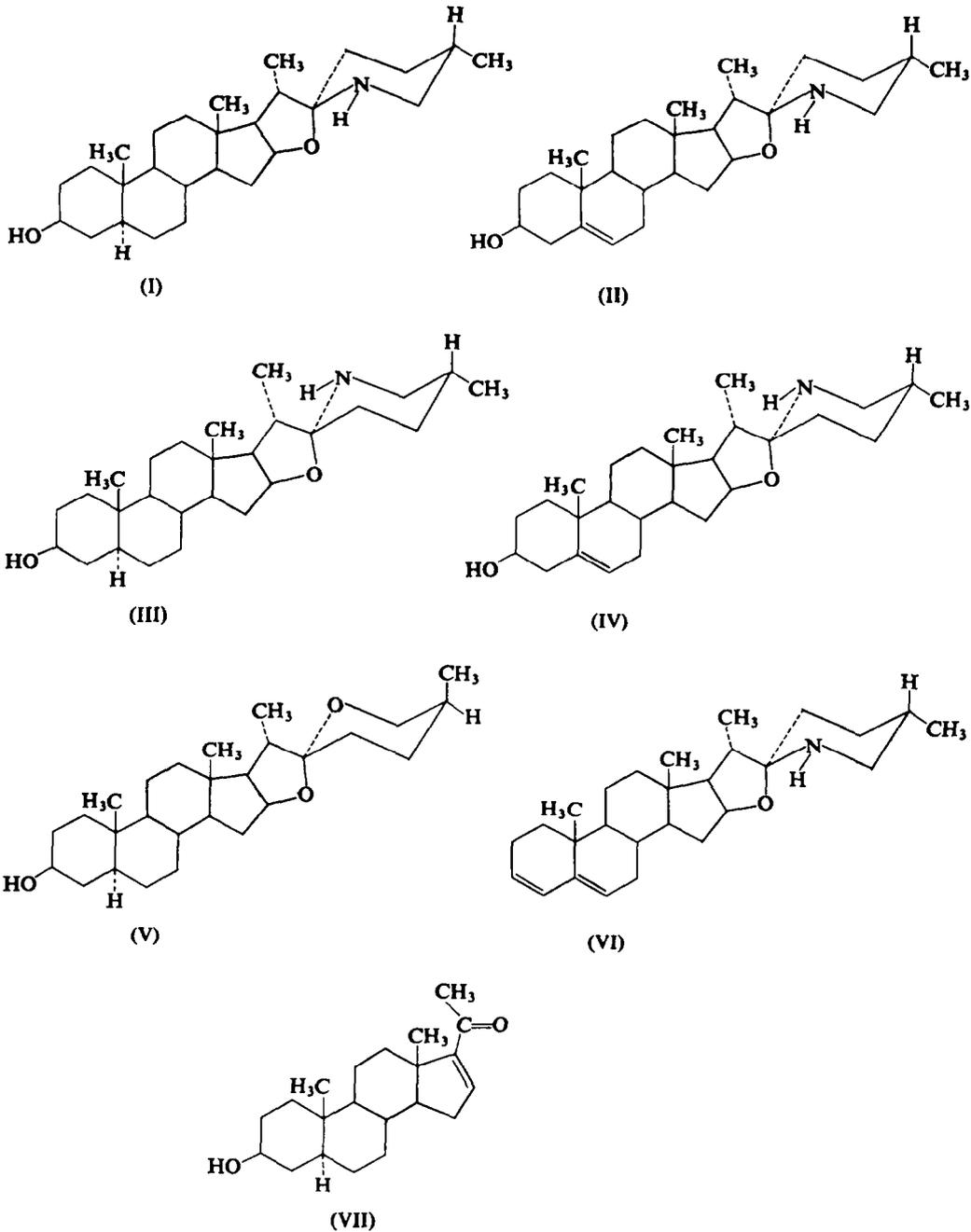
¹⁰ Vgl. u.a. K. SCHREIBER, *Ann. Chem.* **682**, 219 (1965); dort weitere Literatur.

¹¹ K. SCHREIBER und G. ADAM, *Ann. Chem.* **666**, 155 (1963).

¹² Vgl. E. HEFTMANN und E. MOSETTIG, *Biochemistry of Steroids*. Reinhold, New York (1960); E. HEFTMANN, *Ann. Rev. Plant Physiol.* **14**, 225 (1963); H. SANDER, *Bot. Jb.* **82**, 404 (1963); G. WILLUHN, *Pharm. Z.* **110**, 96 (1965); K. SCHREIBER, *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. u. Biol.*, im Druck.

¹³ K. SCHREIBER und H. RÖNSCH, *Arch. Pharm., Berlin* **298**, 285 (1965); H. RÖNSCH und K. SCHREIBER, *Tetrahedron Letters* 1947 (1965); *Ann. Chem.*, im Druck; dort weitere Literatur.

¹⁴ R. E. MARKER und E. ROHRMANN, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 846 (1939); M. E. WALL, S. SEROTA und L. P. WITNAUER, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3086 (1955); R. B. WOODWARD, F. SONDHEIMER und Y. MAZUR, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6693 (1958).



möglicherweise auch im Verlauf der Säurehydrolyse der Alkaloidglykoside eintreten könnte, liess sich bisher nicht nachweisen¹⁵ und dürfte wegen der in beiden Alkaloidreihen äquatorialen Konformation der Methylgruppe an C-25 auch sehr unwahrscheinlich sein.

¹⁵ L. TOLDY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **16**, 403 (1958).

3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (VII) ist unseres Wissens bisher noch nicht in der Natur gefunden worden. Man erhält dieses Pregnanderivat leicht durch chemischen Abbau von 5 α -Spirostan-3 β -olen⁹ bzw. 5 α -Spirosolan-3 β -olen,¹⁰ wobei acylierte Furost-20(22)-en-Derivate als Zwischenprodukte auftreten. Bei dem isolierten 3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (VII) handelt es sich ohne Zweifel nicht um eine Intermediärverbindung der C₂₇-Steroidalkaloid-Biosynthese, sondern sehr wahrscheinlich um ein Produkt des biologischen Alkaloidabbaus, der analog wie der chemische über $\Delta^{20(22)}$ -Furostene verlaufen dürfte. N-Acylierte Ring-F-offene Spirosolanderivate wurden bereits von Sander¹⁶ als Primärprodukte des Spirosolan-Abbaus in reifenden Früchten diskutiert. Der nunmehrige Nachweis von Verbindung VII scheint diese Ansicht zu bestätigen.

Auch das aus *L. pimpinellifolium* isolierte neue Steroidalkaloid C₂₇H₄₅NO₃ hängt vermutlich mit dem Alkaloidabbau in der Pflanze zusammen. Nach massenspektrometrischen Befunden¹⁷ repräsentiert es einen für C₂₇-Steroidalkaloide neuartigen Strukturtyp.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die *Schmelzpunkte* wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert.—Die I.R.-spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahlspektralphotometer US 10, die U.V.-spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 137 U.V. aufgenommen.—Zur angewendeten Methodik der *Dünnschichtchromatographie* (DC) der *Solanum*-Steroidalkaloide vgl. Lit.¹⁸ Falls nicht anders vermerkt, beziehen sich alle angeführten R_f- oder R_s-Werte (bez. auf R_f von Tomatidin = 1,00) auf DC an Kieselgel G (Merck) und Entwicklung mit Cyclohexan/Essigester = 1:1, Nachweis mit Jod/KJ-Lösung.—Die *Säulenchromatographie* erfolgte an Al₂O₃ (Merck), standardisiert nach Brockmann, bzw. an Kieselgel (VEB Feinchemie Eisenach).

Isolierung der Steroide

174,5 kg getrocknete und zerkleinerte oberirdische, vegetative Organe (Blätter und Stengel) von *Lycopersicon pimpinellifolium* Mill. (Anbau Gatersleben, Ernte September) wurden 2mal 24 Stdn. mit insgesamt etwa 1700 l. 5 % Essigsäure bei Raumtemp. nach dem Gegenstromprinzip extrahiert. Der über Asbest filtrierte Auszug wurde bei 70° durch Einleiten von Ammoniak alkalisiert (pH 9–10), wobei 3110 g Rohalkaloid (Trockengewicht) ausfielen. 2800 g Rohalkaloid wurden 2mal mit je 56 l. Methanol je 1 Stde. unter Rückfluss ausgekocht, die vereinigten filtrierten Extrakte i. Vak. auf ~ 10 l. eingengt und nach Zugabe von 1,1 l. konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 244 g Tomatidin-hydrochlorid, die durch Lösen in etwa 9 l. heissem Methanol und Zusatz von konz. Ammoniak in die freie Base überführt wurden. Umkristallisation aus Aceton/konz. Ammoniak = 100:1 ergab ~ 145 g Tomatidin (I). Beim Eindampfen der methanol. und aceton. Tomatidin-Mutterlaugen erhielt man 57 g Rückstand, von denen sich 20 g als in Benzol unlöslich erwiesen und verworfen wurden. Der Rest (37 g) wurde als *Tomatidin-Mutterlaugenrückstand A* bezeichnet.

Das methanol. salzsaure Filtrat vom Tomatidin-hydrochlorid wurde mit Wasser versetzt und der Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser 1 Stde. in der Wärme mit Ammoniak digeriert: 17 g, die mit Benzol extrahiert wurden. Der in Benzol unlösliche Rückstand (4,3 g)

¹⁶ H. SANDER, *Planta Med.* **11**, 23 (1963); vgl. auch H. SANDER und B. ANGERMANN, *TagBer. Deut. Akad. Landw. Wiss. Berlin* **27**, 163 (1961); B. ANGERMANN, *Dissert. Freie Univ. Berlin* (1960).

¹⁷ H. BUDZIKIEWICZ, O. AURICH und K. SCHREIBER, unveröffentlicht.

¹⁸ K. SCHREIBER, O. AURICH und G. OSSKE, *J. Chromatogr.* **12**, 63 (1963).

bestand nach dem DC und dem Ergebnis einer Probehydrolyse im wesentlichen aus einer Anzahl nicht vollständig hydrolysierter Tomatidinglykoside. Der benzollösl. Anteil (~ 12,5 g) wurde als *Tomatidin-Mutterlaugenrückstand B* bezeichnet.

Aus dem *Tomatidin-Mutterlaugenrückstand A* (37 g) wurde durch Chromatographie an 4,2 kg Al₂O₃ [Aktiv.-Stufe III, 1232 Fraktionen zu je 10 ml, Elution mit Benzol/Triäthylamin (98:2), ab Frakt. 206 (95:5), ab Frakt. 1000 (90:10)] und nachfolgende Chromatographie von 2 Mischfraktionen an 300 g Al₂O₃ [Aktiv.-Stufe I, 119 Fraktionen zu je 50 ml, Elution mit Benzol bzw. ab Frakt. 39 mit Benzol/Äther (95:5)] bzw. 700 g Kieselgel [33 Fraktionen zu je 50 ml, Elution mit Chloroform/Isopropanol (9:1)] folgende Substanzen gewonnen: ~ 18 g mit $R_s=1,00$: Tomatidin (I); 198 mg mit $R_s=0,61$: Soladulcidin (III); 169 mg mit $R_s=1,67$: Tomatida-3.5-dien (VI); 102 mg mit $R_s=1,63$ (mit Jodlösung blau): 3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (VII) und 6,34 g Sammelfraktion, Gemisch von Substanzen mit $R_f=0,00$ bis 0,20 (DC an Al₂O₃ mit Benzol/Triäthylamin = 9:1), die nicht weiter untersucht wurden.

Der *Tomatidin-Mutterlaugenrückstand B* (12,5 g) wurde an 1 kg Al₂O₃ [Aktiv.-Stufe III, 714 Frakt. zu je 10 ml, Elution mit Benzol/Triäthylamin (98:2), ab Frakt. 532 (90:10)] chromatographiert, wobei 5 Sammelfraktionen gewonnen wurden. Die Verbindung VII enthaltende Fraktion (240 mg) wurde an 50 g Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III, 27 Frakt. zu je 5 ml, Elution mit Methylenchlorid) rechromatographiert. Auf diese Weise liessen sich insgesamt folgende Substanzen gewinnen: ~ 9 g mit $R_s=1,00$: Tomatidin (I); 68 mg mit $R_s=0,42$: Steroidalkaloid C₂₇H₄₅NO₃; 153 mg mit $R_s=1,63$ (mit Jodlösung blau): 3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (VII); und 2,8 g harziges Material, das nicht weiter untersucht wurde.

Tomatidin [(25S)-5 α .22 β N-Spirosolan-3 β -ol, I]

Gesamtausbeute 172 g I (~ 0,1 % des Pflanzenmaterials), nach nochmaliger Kristallisation aus Aceton-Wasser Plättchen vom Schmp. 205–207° und $[\alpha]_D^{19}+6,3^\circ$ (Chloroform, $c=0,80$). Mit Clarke-Reagens⁸ schwache Blaufärbung: Geringer Anteil von *Tomatid-5-en-3 β -ol* (II).

Soladulcidin [(25R)-5 α .22 α N-Spirosolan-3 β -ol, III]

Die aus dem *Mutterlaugenrückstand A* gewonnenen 198 mg vom $R_s=0,61$ ergaben nach mehrfacher Kristallisation aus Methanol-Wasser 143 mg Nadeln vom Schmp. 198–202°, $[\alpha]_D^{19}-57,0^\circ$ (Chloroform, $c=0,42$), nach Misch-Schmp., I.R.-Spektrum und DC identisch mit authent. III aus *Solanum dulcamara* [Lit.⁴: Schmp. 206,5°, $[\alpha]_D-52,6^\circ$ in Chloroform]. Mit Clarke-Reagens⁸ schwache Blaufärbung: Geringer Anteil von *Solasodin* (IV).

N-Nitroso-soladulcidin. 40 mg III wurden in 2,8 ml Äthanol + 5 % Eisessig gelöst und mit 0,8 ml 5-proz. Natriumnitritlösung versetzt. Die im Verlauf einiger Stdn. erfolgende Kristallisation wurde durch Zusatz von Wasser vervollständigt. Umkristallisation aus Methanol ergab 20,8 mg (49 %) Nadeln vom Schmp. 266,5–270,5° (Zers.) und $[\alpha]_D^{20}+76,0^\circ$ (Pyridin, $c=0,36$), nach Misch-Schmp. und I.R.-Spektrum identisch mit authent. N-Nitroso-soladulcidin [Lit.⁵: Schmp. 272°; Lit.¹⁹: Schmp. 276–277° (Zers.), $[\alpha]_D+88,1^\circ$ in Pyridin].

(22R)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-5 α -cholest-22(N)-en. 12,6 mg III wurden, wie bei Lit.⁶ beschrieben, mit 1 ml einer Lösung von 0,8 g Zinkchlorid in 7 ml Acetanhydrid und 3 ml Eisessig versetzt und 14 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Aufarbeiten des Ansatzes und Kristallisation aus Methanol-Wasser 11,1 mg (74 %) Plättchen vom Schmp.

¹⁹ K. SCHREIBER, *Habilitationsschrift Univ. Jena* (1961).

130–133° und $[\alpha]_D^{20} + 76,1^\circ$ (Chloroform, $c=0,44$), nach Misch-Schmp. und I.R.-Spektrum identisch mit einem authent. Präparat [Lit.⁶: Schmp. 137,5–139°, $[\alpha]_D + 85,2^\circ$ in Chloroform].

Tomatida-3.5-dien [(25S)-22 β N-Spirosola-3.5-dien, VI]

Die aus dem Mutterlaugenrückstand A gewonnenen 169 mg vom $R_s=1,67$ gaben nach Kristallisation aus Methanol-Wasser 41 mg Stäbchen vom Schmp. 136–139° und $[\alpha]_D^{18} - 92,5^\circ$ (Chloroform, $c=0,57$), nach Misch-Schmp., I.R.-Spektrum und DC identisch mit authent. VI [Lit.⁷: Schmp. 137,5–139°, $[\alpha]_D - 96,6^\circ$ in Chloroform].

N-Acetyl-tomatida-3.5-dien. 10 mg VI wurden mit 0,5 ml Acetanhydrid/Pyridin = 1:3 16 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol-Wasser 5,1 mg (46%) Nadeln vom Schmp. 155–160° und $[\alpha]_D^{18} - 43,9^\circ$ (Chloroform, $c=0,50$), identisch nach Misch-Schmp., I.R.-Spektrum und DC mit authent. N-Acetyl-tomatida-3.5-dien [Lit.⁷: Schmp. 160–162°, $[\alpha]_D - 53,2^\circ$ in Chloroform].

Steroidalkaloid C₂₇H₄₅NO₃

Die aus dem Mutterlaugenrückstand B isolierte Verbindung vom $R_s=0,42$ (68 mg) ergab aus Methanol-Wasser Nadeln vom Schmp. 172–173° und $[\alpha]_D^{20} + 14,3^\circ$ (Methanol, $c=0,70$), Clarke-Reaktion⁸ negativ, keine U.V.-Absorption, I.R.-Banden (in Nujol) bei 722, 738, 775, 803, 810, 835, 853, 866, 885, 925, 935, 960, 968, 980, 990, 1017, 1043, 1066, 1090, 1100, 1110, 1132, 1151, 1168, 1194, 1206, 1233, 1250 (Schulter), 1258, 1280, 1302, 1505, 1680 (schwach), und 3300 cm^{-1} (breit, Hydroxyl).—Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. über P₂O₅/Paraffin getrocknet (Gef. C, 74,50; H, 10,56; N, 4,19. C₂₇H₄₅NO₃ erfordert: C, 75,12; H, 10,51; N, 2,24%). Molekulargewicht (massenspektrometrisch ermittelt¹⁷): 431.

3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (VII)

Die aus den Mutterlaugenrückständen A und B gewonnene Substanz vom $R_s=1,63$ (Gesamtausbeute 255 mg) lieferte nach Kristallisation aus Methanol-Wasser 70 mg Prismen vom Schmp. 180–183° und $[\alpha]_D^{18} + 39,8^\circ$ (Chloroform, $c=0,69$), λ_{max} : 240 und 322 nm ($\log \epsilon = 3,91$ und 1,79) in Äthanol, I.R.-Banden (in Nujol) bei 1659 (stark, Δ^{16-20} -Keton), 1705 (schwach mit Schulter bei 1695) sowie 3430 cm^{-1} (breit, Hydroxyl), DC: bei Detektion mit Jod/KJ-Lösung blauer Fleck mit $R_s=1,63$ ($R_f=0,42$), bei Detektion mit Cer(IV)-sulfat in 50-proz. Schwefelsäure (10 Min. Erhitzen auf 120°) Nachweis geringer Mengen einer Begleit-substanz mit $R_s=2,04$ ($R_f=0,51$), im Tageslicht rötlicher Fleck, im U.V.-Licht grünblaue Fluoreszenz. Eine authent. Probe von VII zeigte gleiches chromatographisches Verhalten wie die Komponente mit $R_s=1,63$ [Lit.⁹: Schmp. 200–203°, $[\alpha]_D + 31^\circ$ in Chloroform].

Acetylderivat von VII. 7,8 mg VII wurden mit 0,4 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:9) 16 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert, das Reaktionsprodukt an 1 g Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe II) chromatographiert (Elution mit Benzol) und aus Methanol-Wasser umkristallisiert: 3,2 mg (36%) Plättchen vom Schmp. 161–163° und $[\alpha]_D^{20} + 31,6^\circ$ (Chloroform, $c=0,29$), nach Misch-Schmp., I.R.-Spektrum (in Chloroform) und DC ($R_f=0,65$, $R_s=2,64$) vollkommen identisch mit authent. 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on [Lit.⁹: Schmp. 164–166°, $[\alpha]_D + 45^\circ$ in Chloroform; Lit.¹⁰: Schmp. 163–165°, $[\alpha]_D + 39,6^\circ$ in Chloroform].

Anerkennung—Wir danken der Genetischen Abteilung des Instituts für Kulturpflanzenforschung Gatersleben, insbesondere Fräulein I. Neumann und Fräulein D. Noak, für die Überlassung des Pflanzenmaterials sowie Herrn Dr. H. Budzikiewicz, Braunschweig, für das Massenspektrum. Die Mikroelementaranalyse wurde von Herrn Dr. A. Schoeller, Kronach/Obfr., ausgeführt.