

Solanum-Alkaloide. XIX. Mitt.: Isolierung von Solanocapsin
aus *Solanum pseudocapsicum* L., *Solanum capsicastrum* Link
und *Solanum hendersonii* hort.¹

Von KLAUS SCHREIBER und HELMUT RIPPERGER

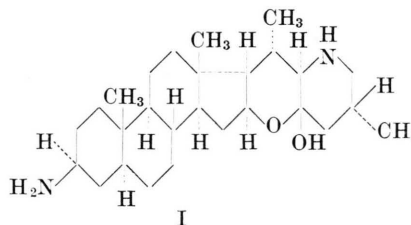
Aus der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin,
Forschungsstelle Mühlhausen/Thür.

(Z. Naturforsch. **17 b**, 217—221 [1962]; eingegangen am 29. November 1961)

Das in Blättern und Wurzeln von *Solanum pseudocapsicum* L. vorkommende Steroidalkaloid Solanocapsin wurde zusätzlich aus unreifen Früchten dieser Pflanze sowie aus Blättern und grünen Beeren von *Solanum capsicastrum* Link und *Solanum hendersonii* hort. isoliert.

1929 untersuchte BREYER-BRANDWIJK ² die Inhaltsstoffe der Blätter von *Solanum pseudocapsicum* L. wegen der Giftigkeit ihres äthanolischen Extraktes. Hierbei wurde ein Alkaloid in Mengen von 0,25 bis 0,53% des Trockengewichtes als das toxische Prinzip der Blätter nachgewiesen. Später berichteten WATT und Mitarbb. ³ über die Pharmakologie dieses Alkaloids, für das die Bezeichnung Solanocapsin vorgeschlagen wurde. BARGER und FRAENKEL-CONRAT ⁴ gelang es, aus den Blättern ⁵ von *S. pseudocapsicum* ein kristallines Alkaloid zu isolieren. Daneben erhielten sie ein amorphes Alkaloid, welches sie „Solanocapsidin“ nannten. SCHLITTLER und UEHLINGER ⁷ konnten jedoch ebenso wie BOLL ⁶ die Existenz des Solanocapsidins nicht bestätigen. Nach diesen Autoren handelt es sich hier um unreines Solanocapsin.

Über Untersuchungen zur Konstitution des Solanocapsins wurde mehrfach berichtet^{4, 6, 7, 8}. Nach neueren Arbeiten unseres Laboratoriums⁹ besitzt Solanocapsin die Struktur I und wäre als (22R, 23S, 25R)- β -Amino-22,26-imino-16 β ,23-oxido-5 α -cholestan-23-ol zu bezeichnen.



Ein Glykosid des Solanocapsins konnte im Gegensatz zu den Befunden bei anderen *Solanum*-Alkaloiden nicht nachgewiesen werden^{4, 6, 7, 8}.

Nach LUCAS und Mitarbb.^{6, 10} soll Solanocapsin bakteriostatische Wirkung, insbesondere gegen *Mycobacterium tuberculosis*, zukommen.

Im Zuge unserer Arbeiten über die Alkaloide zahlreicher *Solanum*-Arten konnten wir Solanocapsin nicht nur aus Blättern von *S. pseudocapsicum* L., sondern auch aus unreifen Früchten dieser Pflanze sowie aus Blättern und unreifen Früchten von *S. capsicastrum* Link und *S. hendersonii* hort. isolieren¹¹. Schon FONTAINE und Mitarbb.¹² hatten nicht nur in Blättern, sondern auch in Stengeln und Früchten

¹ Auszug aus der Dissertation von H. RIPPERGER, Univ. Jena, 1961. — XVIII. Mitt.: K. SCHREIBER, O. AURICH u. G. OSSKE, J. Chrom., im Druck.

² M. G. BREYER-BRANDWIJK, Bull. Sci. pharmacol. **36**, 541 [1929].

³ J. M. WATT, H. L. HEIMANN u. E. EPSTEIN, *Quart. J. Pharmac. Pharmacol.* **5**, 649 [1932]; J. M. WATT, H. L. HEIMANN u. E. MELTZER, *J. Med. Ass. S. Africa* **11**, 298 [1928]; J. M. WATT, H. L. HEIMANN u. E. MELTZER, *J. Pharmacol. exp. Therapeut.* **39**, 387 [1930].

⁴ G. BARGER u. H. L. FRAENKEL-CONRAT, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1537.

⁵ Von BOLL ⁶ wurde auch aus Wurzeln dieser Pflanze Solanocapsin isoliert.

⁶ P. M. BOLL, Ph. D. THESIS, Michigan State University, 1957; P. M. BOLL, H. A. LILLEVIK, R. Y. GOTTSALL u. E. H. LUCAS, *Antibiotics Ann.* **1955-1956**, 255.

⁷ E. SCHLITTLER u. H. UEHLINGER, *Helv. chim. Acta* **35**, 2034 [1952].

⁸ P. M. BOLL u. H. A. LILLEVIK, Acta chem. scand. **13**, 2039 [1959].

⁹ K. SCHREIBER u. H. RIPPERGER, *Experientia* [Basel] **16**, 536 [1960]; *Tetrahedron Letters* [London] Nr. 27, 9 [1960]; *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

¹⁰ A. FRISBNEY, J. M. ROBERTS, J. C. JENNINGS, R. Y. GOTTSALL
u. E. H. LUCAS, Quart. Bull. of Mich. Agricult. Exp. Stat.
35, Nr. 3, 392 [1953].

¹¹ Über diese Befunde wurde bereits anlässlich des Intern. Symposiums „Chemie und Biochemie der *Solanum*-Alkaloide“ der Dtsch. Akad. der Landwirtschaftswiss. zu Berlin am 2. 6. 1959 in Berlin kurz berichtet; vgl. K. SCHREIBER, U. HAMMER, E. ITHAL, H. RIPPERGER, W. RUDOLPH u. A. WEISENBORN, Tagungsber. Nr. 27, im Druck.

¹² W. E. SCOTT, R. M. MA, P. S. SCHAFFER u. T. D. FONTAINE, J. Amer. pharmac. Assoc., Sci. Ed. **46**, 302 [1957].

von *S. pseudocapsicum* Alkaloide nachgewiesen, jedoch ohne diese zu identifizieren. Nach BRIGGS¹³ hingegen sollen unreife Früchte alkaloidfrei sein. *Solanum capsicastrum* enthält nach FISCHER¹⁴ keine hämolytisch wirksamen Alkaloidglykoside; auch BOGNÁR und MAKLEIT¹⁵ konnten keine Glykoalkaloide isolieren. *Solanum hendersonii* ist unseres Wissens bisher noch nicht alkaloidchemisch untersucht worden.

Solanum pseudocapsicum ist eine mehrjährige, bis etwa 1 m große, buschige Pflanze mit kleinen, weißen Blüten und roten, kirschenähnlichen Früchten. Die Blätter sind lanzettlich, ca. 5 cm lang und 1 cm breit. Die Pflanze stammt wahrscheinlich von Madeira. Sie findet sich heute in zahlreichen tropischen und subtropischen Gebieten beider Hemisphären und wird auch als Zierpflanze kultiviert. Man nennt sie gelegentlich Korallenkirsche, im Volksmund auch „Apfelsinenbäumchen“. Das aus Südamerika stammende *S. capsicastrum* sowie *S. hendersonii*, eine Zuchtform von *S. pseudocapsicum*, sind botanisch-taxonomisch eng mit der letztgenannten Art verwandt.

Bei der Isolierung von Solanocapsin nach der Methode von BARGER⁴ erwies sich Äther auf Grund der nur geringen Löslichkeit von Solanocapsin in Äther für die Extraktion als wenig geeignet. Deshalb wurde von SCHLITTLER und UEHLINGER⁷ nach der Äther-Extraktion noch mit Chloroform-Äthanol (2 : 1) ausgeschüttelt. Nach eigenen Erfahrungen sind diese Extrakte aber sehr unrein und geben keine kristallinen Präparate. Deshalb wurde von uns Chloroform zum Ausschütteln verwendet. Außerdem erscheint es sehr wesentlich, nicht — wie BARGER sowie SCHLITTLER und UEHLINGER — bei höherer Temperatur getrocknete, sondern frische Pflanzen aufzuarbeiten. Ohne Erfolg wurde versucht, aus getrocknetem Pflanzenmaterial gewonnene, amorphe Alkaloid-Fractionen an Cellulosepulver chromatographisch zu reinigen. Auch die Chromatographie an Aluminiumoxyd führte nicht zu völlig reinen Substanzen. Im Gegensatz hierzu sind mit Hilfe von Chloroform aus Frischsubstanz gewonnene Präparate, wie im experimentellen Teil beschrieben, sofort kristallin. Die im einzelnen erzielten Ausbeuten sind in Tab. 1 angegeben.

Pflanzenart	Organ	Erntedatum	Alkaloid ¹⁶ quantitat. best. [%]	Alkaloid ¹⁷ präp. isoliert [%]
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Amsterdam)	Blätter	14. 8. 59 8. 9. 59	0,84 0,95	0,28
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Ostankino)	Blätter	17. 8. 59 2. 9. 59	0,83 0,68	0,17
<i>S. hendersonii</i> (New Paterson)	Blätter	19. 8. 59 4. 9. 59	0,79 0,64	0,22
<i>S. pseudocapsicum</i> (Herkunft Pressburg)	Blätter	11. 9. 57		1,35 ¹⁶
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Amsterdam)	unreife Früchte	26. 8. 59		0,25
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Ostankino)	unreife Früchte	26. 8. 59		0,23
<i>S. hendersonii</i> (New Paterson)	unreife Früchte	26. 8. 59		0,26

Tab. 1. Alkaloid-Gehalt einzelner Pflanzenorgane von *S. capsicastrum*, *S. hendersonii* und *S. pseudocapsicum*.

Die aus den genannten Pflanzen und Pflanzenorganen isolierten Alkaloidpräparate stimmten in ihrem papierchromatographischen Verhalten und in ihren IR-Spektren mit authentischem Solanocapsin überein. Ihre spezifischen Drehungen glichen dem Literaturwert für Solanocapsin^{4, 6, 7}.

Die *N*-[2-Hydroxy-benzyliden]-Derivate erwiesen sich nach Schmelzpunkt und IR-Spektren als identisch und gaben keine Depression des Mischschmelzpunktes. Auch die aus Blattalkaloiden dargestellten *N,N,N'*-Trimethyl-Derivate⁷ zeigten in Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und papierchromatographischem Verhalten keine Unterschiede. Lediglich der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von Solanocapsin (222°⁴, 216–217°⁷) konnte nicht eindeutig reproduziert werden. Vielmehr wurden verschiedene Schmelzpunkte, auch extrem hohe Zersetzungspunkte, beobachtet. Durch Fällen aus verdünnter Essigsäure mit Ammoniak erhielt man eine tiefschmelzende Form (Schmp. 138 bis 140°). Nach dem Umkristallisieren dieses Präparates trat zusätzlich ein höher schmelzender Anteil

¹³ L. H. BRIGGS, Tagungsber. Nr. 27 der Dtsch. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin, im Druck.

¹⁴ R. FISCHER, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, 139, 321 [1930].

¹⁵ R. BOGNÁR u. S. MAKLEIT, Vortr. Symposium über Chemie der Naturstoffe und pharmakologisch wirksamer organischer Verbindungen am 21. 11. 1959 in Budapest.

¹⁶ Bezogen auf Trockengewicht. ¹⁷ Bezogen auf Frischgewicht.

(Schmp. 210°) in Erscheinung. Durch Erhitzen im Vakuum entstand hieraus z. T. eine Substanz mit sehr hohem Zersetzungsintervall (über 280°), die sich durch Umfällen in die tiefschmelzende Form zurückverwandeln ließ. Die hochschmelzende Form unterscheidet sich von den tiefschmelzenden im IR-Spektrum und im säulenchromatographischen Verhalten.

Eine ähnlich hochschmelzende Form des Solanocapsins (Schmp. 305°) wurde bereits von BARGER und FRAENKEL-CONRAT⁴ beobachtet und als „Solanocapsidin“ bezeichnet. Vergleichbare Feststellungen machte u. a. BERTHO¹⁸ bei verschiedenen *Holarhena*-Alkaloiden. So gehen Conessidin und Conkurchin in Gegenwart von Alkali, beim Umkristallisieren oder bei längerem Aufbewahren in hochschmelzende, amorphe Formen über. Diese wurden von BERTHO als Assoziate angesehen und ließen sich durch starke Säuren desaggregieren.

Solanocapsin gibt mit wäßrigen Lösungen von Pikrinsäure, Pikrolonsäure, Reinecke-Salz, Styphninsäure und Kalignost Fällungen. Das Alkaloid zeigt unter den Bedingungen der Liebermann-Burchard-Reaktion eine schwache Gelbfärbung. Es bleibt auf Zusatz von Tetranitromethan farblos. Mit Brom in Eisessig tritt keine Entfärbung auf.

Das bereits bekannte Azomethin mit Aceton⁴ wurde näher beschrieben. Zur weiteren Charakterisierung von Solanocapsin wurden außer dem *N*-[2-Hydroxy-benzyliden]-solanocapsin *N*-Benzyliden-solanocapsin, *N*-[3-Nitro-benzyliden]-solanocapsin und *N*-[4-Nitro-benzyliden]-solanocapsin dargestellt. Mit *N*-Chlor-succinimid entstand Dichlor-solanocapsin.

Herrn Dr. P. M. BOLL, Kopenhagen, sind wir für die freundliche Überlassung einer Probe authentischen Solanocapsins sehr verbunden. Ebenso danken wir Herrn Dr. K. HELLER, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena, für Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren sowie Fr. E. ITHAL für ihre Hilfe bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials und den quantitativen Alkaloid-Bestimmungen. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. A. SCHOELLER, Kronach/Ofr., ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmp. sind korrigiert und wurden mit dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt. Die spezi-

¹⁸ A. BERTHO, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **277**, 237 [1939].

fischen Drehungen wurden in Pyridin gemessen, wenn nicht anders angegeben. Für starke Basen konnten in Chloroform keine konstanten Werte erhalten werden. Der mittlere Fehler des Mittelwertes der spezifischen Drehung beträgt für jede Einzelbestimmung maximal $\pm 1,5$ Grad.

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 aufgenommen, und zwar in Nujol, wenn nicht anders beschrieben ist. Für die IR-Spektren wurden lufttrockene Substanzen verwendet.

Zur Elementaranalyse wurden die Proben bei 100° i. Hochvak. über P_2O_5 und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auf abweichende Trocknungsbedingungen wurde besonders verwiesen.

Isolierung von Solanocapsin (I) aus Blättern und unreifen Früchten von *S. pseudocapsicum*, *S. capsicastrum* und *S. hendersonii*

Je 7 kg der im September geernteten Blätter wurden in frischem Zustande zerkleinert und mit 30 l Methanol sowie anschließend mit 30 l 90-proz. Methanol je 24 Stdn. perkoliert. Die vereinigten, über Asbest filtrierten methanolischen Extrakte wurden i. Vak. auf 5 l eingengt und mit 0,5 l Essigsäure versetzt. Nach Filtrieren wurde zweimal mit je 5 l Äther/Benzol (1:1) gewaschen. Die essigsäure Lösung wurde ammoniakalisiert und einmal mit 5 l und zweimal mit je 2,5 l Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Schichten wurden fünfmal mit je 1 l 10-proz. Essigsäure extrahiert. Die essigsäure Lösung wurde mit Natriumchlorid gesättigt. Dabei schied sich Solanocapsin-dihydrochlorid kristallin ab. Das Hydrochlorid wurde aus Äthanol umkristallisiert, in Äthanol gelöst und mit der gleichen Menge etwa 3-proz. Ammoniak in die freie Base überführt.

Plättchen aus Äthanol/Wasser vom Schmp. 138 bis 140° und teils 210° ; nach Trocknen bei 120° i. Vak. über P_2O_5 Schmp. 210° und z. T. kein Schmelzen, sondern Zers. bei ca. 280° ; bei genügender Reinheit kristallisiert Solanocapsin aus Methanol in Nadeln vom Schmp. $213-215^{\circ}$ (geringer Teil bei 140°); $[\alpha]_D^{20}$: $+26,3^{\circ}$ ($c=1,80$), $[\alpha]_D^{20}$: $+24,9^{\circ}$ (Methanol, $c=2,13$) [Lit.: Schmp. 222° ⁴, $216-217^{\circ}$ ⁷; $[\alpha]_D^{20}$ $+25,5^{\circ}$ ⁴, $+24^{\circ}$ in Methanol⁷].

Zur Analyse wurde bei 20° i. Vak. über P_2O_5 und Paraffin getrocknet.

$C_{27}H_{46}N_2O_2$, H_2O (448,7)

Ber. C 72,28 H 10,78 N 6,24.
Gef. C 72,17 H 10,81 N 6,57.
Ber. für 1 Kristallwasser 4,01 Prozent.
Gef. (100° , Hochvak.) 4,18 Prozent.

IR-Banden in Chloroform: 3587 (freie Hydroxydrat: 3355 (NH-Valenzschwingung), 3305, 1280, 1245, 1218, 1205, 1160, 1140, 1113, 1096, 1078, 1057, 1040, 1018, 1008, 965, 950, 926, 908, 880, 870, 800, 767, 698/Zentimeter.

IR-Banden in Chloroform: 3578 (freie Hydroxy-Gruppe) und 3450–3150/cm (assoziierte Hydroxy-Gruppe).

IR-Absorptionsmaxima von Solanocapsin, kristallwasserfrei: 3520, 3356 und 3340 (NH-Valenzschwingung), 3080, 1600, 1296, 1284, 1255, 1225, 1205, 1184, 1168, 1145, 1124, 1105, 1088, 1075, 1030, 1015, 1005, 970, 947, 935, 898, 890, 880, 870, 825, 790, 747/Zentimeter.

Für die Isolierung von Solanocapsin aus unreifen Früchten wurden diese in zerkleinertem Zustand je kg Pflanzenmaterial mit 5 l Methanol sowie anschließend mit 5 l 90-proz. Methanol extrahiert und diese Auszüge wie bei den Blättern beschrieben aufgearbeitet.

Die Papierchromatographie der untersuchten Pflanzenextrakte (Tab. 2) sowie der reinen, kristallinen Alkaloid-Präparate (Tab. 3) erfolgte aufsteigend bei 18° auf Schleicher- und Schüll-Papier 2043 b mit folgenden Entwicklungsgemischen:

Pflanzenart	Organ	R_f -Werte ²¹		
		Gemisch 1	Gemisch 2	Gemisch 3
<i>S. pseudo-capsicum</i> (Herkunft Pressburg)	Blätter	0,10 0,56 (0,97)	0,12 0,18	0,67
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Amsterdam)	Blätter	0,00 0,21 0,57 (0,96)	0,18	0,08 0,18 0,64
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Ostankino)	Blätter	0,03 0,21 0,58 (0,96)	0,18	0,04 0,15 0,30 0,64 0,90
<i>S. hendersonii</i> (New Paterson)	Blätter	0,00 0,21 0,58 (0,99)	0,20	0,04 0,15 0,27 0,61
<i>S. pseudo-capsicum</i> (Herkunft Pressburg)	unreife Früchte	0,54	0,18	0,67
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Amsterdam)	unreife Früchte	0,06 0,58 0,94	0,15 (0,98)	0,64 0,91
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Ostankino)	unreife Früchte	0,58	0,18	0,67 0,91
<i>S. hendersonii</i> (New Paterson)	unreife Früchte	0,58 (0,98)	0,15 (0,98)	0,67 0,90

Tab. 2. Papierchromatographische Untersuchung von Pflanzenextrakten.

Pflanzenart	Organ	R_f -Werte		
		Gemisch 1	Gemisch 2	Gemisch 3
<i>S. pseudo-capsicum</i> (Herkunft Pressburg)	Blätter	0,58	0,18	0,65
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Amsterdam)	Blätter	0,58	0,18	0,63
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Ostankino)	Blätter	0,58	0,18	0,64
<i>S. hendersonii</i> (New Paterson)	Blätter	0,58	0,20	0,63
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Amsterdam)	unreife Früchte	0,58	0,16	0,65
<i>S. capsicastrum</i> (Herkunft Ostankino)	unreife Früchte	0,58	0,18	0,68
<i>S. hendersonii</i> (New Paterson)	unreife Früchte	0,58	0,16	0,68
authentisches Solanocapsin		0,58	0,17	0,65
Literaturangaben ⁶		0,57	—	—

Tab. 3. Papierchromatographische Untersuchung reiner, kristalliner Alkaloid-Präparate.

Gemisch 1: Essigsäureäthylester/Essigsäure/Wasser (3 : 1 : 3), zur organischen Phase 15% 85-proz. Äthanol; 9 Stdn. Entwicklung^{6, 19};

Gemisch 2: Essigsäureäthylester/Pyridin/Wasser (3 : 1 : 3); 9 Stdn. Entwicklung²⁰;

Gemisch 3: n-Butanol/Pyridin/Wasser (4 : 1 : 5); 40 Stdn. Entwicklung¹¹.

Die Alkaloide wurden mit modifiziertem Dragendorff-Reagenz⁶ sichtbar gemacht. Jod/Kaliumjodid-Lösung ist ebenfalls geeignet, nicht dagegen Antimon-(III)-chlorid. Mit Ninhydrin ist die Nachweisempfindlichkeit gering.

Quantitative Bestimmung von Solanocapsin in Pflanzenmaterial: Je 10 Pflanzen wurden in Blätter, Stengel und Wurzeln zerlegt, im Vak.-Trockenschrank bei 50–60° über CaCl₂ getrocknet, zerkleinert und zweimal mit der 70-fachen Menge 90-proz. Methanol je 24 Stdn. perkoliert. Die Extrakte wurden i. Vak. auf 1/10 eingengt, mit 10% ihres jetzigen Vol. Eisessig versetzt und mit Benzol/Äther (1 : 1) gewaschen. Es wurde ammoniakalisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand löste man in Chlorbenzol, versetzte mit zwei Tropfen einer 1-proz. Lösung

¹⁹ R. KUHN u. I. LÖW, Chem. Ber. **88**, 289 [1955].

²⁰ K. SCHREIBER, Planta Medica **6**, 94; 435 [1958] (vgl. auch l. c.¹¹).

²¹ R_f -Wert des Hauptalkaloids ist fettgedruckt. Ob es sich

bei den weiterhin nachgewiesenen Substanzen gleichfalls um Steroidalkaloide handelt, ist noch ungeklärt. Substanzen mit eingeklammerten R_f -Werten sind erst nach säulenchromatographischer Anreicherung nachweisbar.

von Kristallviolett in Eisessig und titrierte mit 0,01-n-HClO₄ in absol. Essigsäure.

Die titrierte Lösung wurde mit Wasser versetzt, mit Äther gewaschen und nach Alkalisieren mit Ammoniak mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 40-proz. Essigsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt. Die Fällung von (22R.23S.25R)-*N'*-Nitroso-22.26-imino-16 β .23-oxido-5 α -cholestan-3 β .23-diol⁹ wurde abzentrifugiert, über P₂O₅ i. Vak. getrocknet und ausgewogen.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmten im allgemeinen gut überein.

N-Isopropyliden-solanocapsin: Da sich Solanocapsin auch bei Siedetemperatur nicht in Aceton löste, wurde die Vorschrift von BARGER und FRAENKEL-CONRAT⁴ geringfügig abgeändert. 0,50 g Solanocapsin wurden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst, 10 ccm trockenes Aceton in der Hitze zugefügt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht; 0,36 g (69% d. Th.) Nadeln vom Schmp. 231–232°, $[\alpha]_D^{25}$: +24,3° (Methanol²², $c=1,09$) [Lit.⁴: Schmp. 233°]. IR-Banden bei 3280 (NH), 3230 (OH), 1676/cm (C=N).

Die Substanz ließ sich im Gegensatz zu den Angaben von BARGER und FRAENKEL-CONRAT wegen Schwerlöslichkeit nicht aus Essigsäureäthylester/Aceton umkristallisieren. Geeignet erwies sich Äthanol/Aceton (1:1).

C₃₀H₅₀N₂O₂ (470,8) Ber. C 76,54 H 10,71.
Gef. C 76,64 H 10,60.

N-Benzyliden-solanocapsin: Zur siedenden Lösung von 0,90 g Solanocapsin in 25 ccm absol. Methanol wurden 0,21 g Benzaldehyd in wenig Methanol zugegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose Nadeln vom Schmp. 247–249° ab; 0,90 g (86% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Pyridin/absol. Methanol schmolz die Verbindung bei 249–251°, $[\alpha]_D^{18}$: +31,4° ($c=0,78$). IR-Banden bei 3280 (NH), 3260 (breit, OH), 1644 (C=N in Konjugation zu einem Phenyl-Rest), 762/cm (CH-Kippschwingung des Benzol-Ringes); IR-Banden in Chloroform bei 3585/cm (freie Hydroxy-Gruppe) und 3450–3150/cm (assoziierte Hydroxy-Gruppe).

C₃₄H₅₀N₂O₂ (518,8) Ber. C 78,72 H 9,71.
Gef. C 78,89 H 9,75.

N-[3-Nitro-benzyliden]-solanocapsin: Aus 0,90 g Solanocapsin und 0,30 g 3-Nitro-benzaldehyd

²² Die Substanz ist in Pyridin bei Raumtemp. schwer löslich.

wurden 1,10 g (98% d. Th.) fast farblose Nadeln erhalten. Nach Umkristallisieren aus Pyridin/absol. Methanol schmolz die Substanz bei 233–235°, $[\alpha]_D^{18}$: +26,6° ($c=0,45$). IR-Banden bei 3290 (NH), 3290 (breit, OH), 1647 (C=N in Konjugation zu einem Phenyl-Rest), 1540 (Nitro-Gruppe), 761/cm (CH-Kippschwingung des Benzol-Ringes).

C₃₄H₄₈N₃O₄ (563,8) Ber. C 72,43 H 8,76.
Gef. C 72,38 H 8,66.

N-[4-Nitro-benzyliden]-solanocapsin: 0,90 g Solanocapsin und 0,30 g 4-Nitro-benzaldehyd lieferten 1,10 g (98% d. Th.) blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 252–255°. Wegen extremer Schwerlöslichkeit konnte die Verbindung nicht umkristallisiert werden; sie ist z. B. in Chloroform, Pyridin, Dimethylformamid, Nitrobenzol, Aceton oder n-Butanol auch in der Siedehitze praktisch nicht löslich. IR-Banden bei 3280 (NH), 3280 (breit, OH), 1604 (C=N in Konjugation zu einem 4-Nitro-phenyl-Rest), 1522 (Nitro-Gruppe), 762/cm (CH-Kippschwingung des Benzol-Ringes).

C₃₄H₄₈N₃O₄ (563,8) Ber. C 72,43 H 8,76.
Gef. C 71,59 H 9,11.

N-[2-Hydroxy-benzyliden]-solanocapsin: Die Lösungen von 1,00 g Solanocapsin in 55 ccm Methanol und 0,27 g Salicylaldehyd in 10 ccm Benzol wurden vereinigt und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Es bildeten sich 0,98 g (82% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 232–233°. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol Schmp. 238–240°, $[\alpha]_D^{24}$: +38,6° ($c=1,06$). IR-Banden bei 3300 (breit, OH), 1635 (C=N in Konjugation zu einem Phenyl-Rest), 759/cm (CH-Kippschwingung des Benzol-Ringes).

C₃₄H₅₀N₂O₃ (534,8)
Ber. C 76,36 H 9,42 N 5,24.
Gef. C 76,14 H 9,43 N 5,11.

Dichlor-solanocapsin: Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 170 mg Solanocapsin in 5 ccm Äthanol langsam zu 100 mg *N*-Chlorsuccinimid in 15 ccm Äthanol gegeben. Es trat bald Kristallisation ein. Nach 1-stdg. Stehen bei Raumtemperatur erhielt man 50 mg (26% d. Th.) vom Schmp. 150° (Zers.).

C₂₇H₄₄Cl₂N₂O₂ (499,6)
Ber. C 64,92 H 8,88 N 5,61 Cl 14,19.
Gef. C 64,52 H 8,60 N 5,29 Cl 14,02.