

Schmp. der *p*-Aminobenzoate:

Cyclopentanol 59.8°; 1-Methyl-cyclopentanol-(2): *cis*- 109.4°, *trans*- 58°.

p-Toluolsulfonate: Die mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin leicht erhältlichen Toluolsulfonate sind nur schwierig kristallin zu erhalten, was Winstein, der das Toluolsulfonat des Cyclopentanol vom Schmp. 29° beschreibt¹¹⁾, nicht erwähnt. Wichtig ist, daß das Reaktionsgemisch nicht länger als einen Tag stehen bleiben darf, und daß es dann in Eiswasser, nicht, wie sonst üblich, in gekühlte Schwefelsäure zu gießen ist. Es wird dann in Äther aufgenommen und dieser zur Entfernung des Pyridins oftmals mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers erreicht man die Kristallisation aus Petroläther (Sdp. 30–50°), dem ein wenig Äther zugesetzt ist, bei –70° unter lebhaftem Rühren, erforderlichenfalls noch Reiben an den Gefäßwänden. Ein Abkühlen auf –20° mit Eis-Kochsalzmischung genügt meistens nicht.

158. Klaus Schreiber: Solanum-Alkaloide, I. Mittel.: Solacaulin, ein neues Glykoalkaloid aus den Blättern von *Solanum acaule*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock und dem Institut für Pflanzenzüchtung Groß Lüsewitz der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin]

(Eingegangen am 26. März 1954)

Aus den Blättern von *Sol. acaule* wurde ein neues Glykoalkaloid, Solacaulin, isoliert. Solacaulin liefert bei der Hydrolyse 1 Mol. Solanidin, 1 Mol. *d*-Glucose und 2 Moll. *d*-Xylose.

Neben den schon lange bekannten Solanum-Alkaloiden Solanin und Solanin sind, vor allem in den letzten Jahren, weitere Glykoalkaloide aus den verschiedensten Solanum- und Lycopersicumarten isoliert worden¹⁾. Das umfangreiche Wildkartoffelsortiment des Instituts für Pflanzenzüchtung Groß Lüsewitz (Direktor Prof. Dr. R. Schick) bot nun Gelegenheit, einige in ihrem Glykoalkaloidgehalt noch unbekannt Solanumarten zu untersuchen. Besonderes Interesse beanspruchten diejenigen Arten, die sich durch eine auffallende Resistenz bzw. Anfälligkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer (*Leptinotarsa decemlineata* Say) auszeichneten.

So findet man in der Literatur über die Kartoffelkäferanfälligkeit von *Solanum acaule* Bitt., einer in Südamerika heimischen Wildkartoffel, widersprechende Angaben. Während P. Schaper²⁾ einen besonders starken Befall durch den Kartoffelkäfer feststellen konnte, auch die in den letzten Jahren in Groß Lüsewitz durchgeführten Untersuchungen können dieses bestätigen, bezeichnet andere³⁾ sie als durchaus widerstandsfähig gegenüber diesem Schädling. Die von Prokoschew und Mitarbb.⁴⁾ in dieser Rich-

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1132 [1952].

¹⁾ Vergl. v. Prelog u. O. Jeger, The Chemistry of Solanum and Veratrum Alkaloids in R. H. F. Manske u. H. L. Holmes, The Alkaloids, Vol. III, Academic Press Inc., New York 1953.

²⁾ Mitt. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtschaft. **58**, 55 [1938]; vergl. auch G. Hesse u. R. Meier, Angew. Chem. **62**, 502 [1950].

³⁾ M. Schwartz u. H. Müller-Böhme, Mitt. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtschaft. **58**, 47 [1938].

⁴⁾ S. M. Prokoschew u. E. I. Petrotschenko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **74**, 541 [1950]; S. M. Prokoschew, E. I. Petrotschenko u. W. S. Baranowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **82**, 955 [1952]; C. **1951** I, 1323; **1952**, 5910.

tung angestellten Untersuchungen führten bei einigen Wildkartoffelspezies der Gruppe *Acaulia* (*Sol. depexum*, *Sol. punae* und *Sol. schreieri*) zu dem Ergebnis, daß die Resistenz dieser Pflanzen durch ihren Gehalt an Demissin begründet ist. Diese Widersprüche könnten in der Heterozygotie dieser Arten eine Erklärung finden. Eventuell könnten aber auch die oft starken, jahresbedingten Schwankungen im Alkaloidgehalt hierfür verantwortlich gemacht werden, obgleich unseres Wissens bis heute kein Beispiel dafür bekannt ist, daß eine Demissin enthaltende Pflanze vom Kartoffelkäfer stärker geschädigt werden kann.

Im Spätsommer 1952 ernteten wir im Sortimentgarten von Groß Lüsewitz ca. 12 kg Blätter einer *Sol. acaule*-Sorte unbekannter Herkunft, die sich im Käfertest als außerordentlich anfällig erwiesen hatte. Die im darauffolgenden Winter durchgeführte Aufarbeitung des getrockneten Materials nach der Methode von R. Kuhn und I. Löw⁵⁾ führte zur Isolierung eines Glykoalkaloids (ca. 9 g), das sich mit keinem der schon bekannten Glykoside identifizieren ließ. Das Glykoalkaloid kristallisierte aus Alkohol-Dioxan-Wasser in feinen Haarbüscheln, hatte einen Zersp. von 260–265° und eine spezif. Drehung von $-30 \pm 3^\circ$ in Pyridin. Es gab eine positive Bial- und Alberti-Reaktion. Die salzsaure Hydrolyse lieferte ein Aglykon, das durch Drehung, Schmp. und Misch-Schmp. als Solanidin identifiziert werden konnte. Im Papierchromatogramm nach der Methode von T. Bersin und A. Müller⁶⁾ waren *d*-Xylose und *d*-Glucose nachzuweisen, jedoch keine *l*-Rhamnose und *d*-Galaktose. Die Untersuchungsergebnisse sind im Vergleich zu Solanin und Demissin in der Tafel I zusammengestellt.

Tafel I. Vergleich des Glykosids aus *Sol. acaule* mit Solanin und Demissin

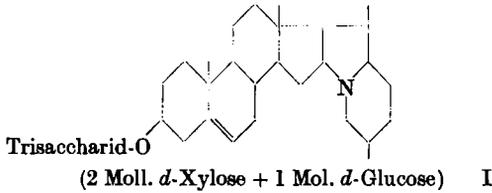
	Glykosid aus <i>Sol. acaule</i>	Solanin ⁷⁾	Demissin ⁷⁾
Bruttoformel	C ₄₃ H ₈₉ O ₁₄ N	C ₄₅ H ₇₃ O ₁₅ N	C ₅₀ H ₈₃ O ₂₀ N
Zersp.	260–265°	270–272°	298–300°
[α] _D (Pyridin)	-30 ± 3°	-59.5 ± 1	-19.8°
Mol.-Gew. (ber.)	824.0	868.0	1017.7
Mol.-Gew. (gef.)	810	871	1029
Aglykon	Solanidin	Solanidin	Demissidin
<i>d</i> -Glucose	1 Mol.	1 Mol.	2 Moll.
<i>d</i> -Galaktose	keine	1 Mol.	1 Mol.
<i>d</i> -Xylose	2 Moll.	keine	1 Mol.
<i>l</i> -Rhamnose	keine	1 Mol.	keine
g Zucker nach der Hydrolyse (ber.)	480	524	690
g Zucker (als Glucose ber.) ...	540	540	720
g Zucker (bestimmt nach Will- stätter-Schudel)	503	520	—
[α] _D des Zuckergemisches (ber.)	+31.5°	+48.2°	+51.5°
[α] _D des Zuckergemisches (gef.)	+29.8 ± 4°	+47.9°	—

⁵⁾ Chem. Ber. 80, 406 [1947].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 35, 475 [1952].

⁷⁾ Die angeführten Konstanten und Bestimmungen beziehen sich auf eigene Untersuchungen an Solanin aus *Sol. tuberosum* L. und Demissin aus *Sol. demissum* Red. dick 521.

Alle Befunde sprechen dafür, daß dem Glykoalkaloid aus *Sol. acaule* nebenstehende Struktur (I) zukommt; es bildet dementsprechend ein Oktaacetyl-derivat.



Damit wurde unseres Wissens erstmalig ein vom Solanidin sich ableitendes Glykoalkaloid isoliert, an dessen Aufbau eine Pentose beteiligt ist. Es wird vorgeschlagen, dieses Glykoalkaloid mit „Solacaulin“ zu bezeichnen.

Das von Prokoschew für die Gruppe der *Acaulia* festgestellte ausschließliche Demissinvorkommen konnte somit für das von uns untersuchte *Sol. acaule* nicht bestätigt werden. Mit Hilfe des Gelatine-Testes nach R. Kuhn und A. Gauhe⁸⁾ wurde festgestellt, daß Solacaulin in einer Konzentration von 0.8–0.9%, bezogen auf die Blattmasse, im Vergleich zu den Kontrollen die Entwicklung der Kartoffelkäferlarven wesentlich verzögert und ein teilweises Absterben der Larven bewirkt. Parallel hierzu wurden Testserien mit reinem Solanin und Demissin in etwa den gleichen Konzentrationen durchgeführt. Während durch das Solanin die Larvenentwicklung in keiner Weise gehemmt wurde, bewirkte das Demissin in kurzer Zeit ein völliges Absterben der Larven. So konnte gezeigt werden, daß die Wirksamkeit des Solacaulins auf den Kartoffelkäfer zwischen derjenigen des Solanins und des Demissins liegt. Vielleicht findet die unterschiedliche Resistenz der verschiedenen in dieser Art auftretenden Typen hierin eine Erklärung.

Hrn. Prof. Dr. W. Langenbeck, Halle-Rostock, Hr. Prof. Dr. R. Schick, Groß Lüsewitz, und Hr. Dr. habil. H. Buhr danke ich für die freundliche Unterstützung, die sie dieser Arbeit zuteil werden ließen. Außerdem danke ich Fr. C. Barz für ihre Hilfe bei der Aufarbeitung des Blattmaterials und Fr. R. Toball für die Ausführung der Käferteste.

Beschreibung der Versuche

Die Aufarbeitung des getrockneten Blattmaterials erfolgte nach der von R. Kuhn und I. Löw⁵⁾ angegebenen Vorschrift. Aus ca. 12 kg frischen Blättern von *Sol. acaule* (17.1% Trockensubstanz) wurden auf diese Weise 8.8 g Solacaulin (26.8 g Rohglykosid) isoliert. Aus einer Mischung von 51 Vol.-% Alkohol, 32% Dioxan und 17% Wasser kristallisierte die Verbindung in feinen Haarbüscheln. Zur Bestimmung der Konstanten wurde die Substanz bei 60°, zur Analyse bei 100° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet. Zersp. 260–265°; $[\alpha]_D^{20}$: $-30 \pm 3^\circ$ ($c = 0.48$, Pyridin).

Solacaulin	C ₄₅ H ₆₉ O ₁₄ N (824.0)	Ber. C 65.63 H 8.44 N 1.70
		Gef. C 65.81 H 8.63 N 1.72
Solanin	C ₄₅ H ₇₅ O ₁₅ N (868.0)	Ber. C 62.26 H 8.48 N 1.62
Demissin	C ₅₆ H ₈₅ O ₂₀ N (1017.7)	Ber. C 58.99 H 8.22 N 1.38

Zur Bestimmung der Äquivalent- bzw. Molekulargewichte wurden die Glykoalkaloide in Dioxan gelöst und mit 0.1*n* HClO₄ in Dioxan gegen Methylrot aus einer Mikrobürette titriert⁹⁾.

Solacaulin	Ber. 824.0	Gef. 824, 790, 817
Solanin	Ber. 868.0	Gef. 876, 869, 868
Demissin	Ber. 1017.7	Gef. 1030, 1015, 1041

⁸⁾ Z. Naturforsch. 2b, 407 [1947].

⁹⁾ C. W. Pifer u. E. G. Wollish, Analytic. Chem. 24, 300 [1952]; M. Schmall, C. W. Pifer u. E. G. Wollish, ebenda 24, 1446 [1952].

Solacaulin gibt eine positive Bial-Reaktion auf Pentosen¹⁰⁾ und eine positive Alberti-Reaktion¹¹⁾ mit Marquis' Reagens.

Die Untersuchung des Aglykons: 0.5 g Solacaulin wurden mit 25 cm *n* HCl 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Hydrochlorid des Aglykons wurde aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 318°; $[\alpha]_D^{25}$: $-22.8 \pm 3^{\circ}$ ($c = 0.22$, Methanol). Die methanol. Hydrochloridlösung wurde mit einer verdünnten, wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und die ausgefallene Base aus Aceton umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 217°, Misch-Schmp. mit reinem Solanidin 218° und mit reinem Demissidin 198°; $[\alpha]_D^{25}$: $-23.4 \pm 5^{\circ}$ ($c = 0.2$, Chloroform).

Das Drehungsvermögen des Zuckergemisches: 0.5 g Solacaulin wurden mit 25 cm *n* H₂SO₄ hydrolysiert, dann wurde das Hydrolysat mit 3 g Bariumcarbonat neutralisiert und 12 Stdn. stehengelassen. Es wurde filtriert, gründlich mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit einer Spur Aktivkohle geklärt und i. Vak. auf 10 cm eingedunstet. Für ein Gemisch von 1 Mol. *d*-Glucose und 2 Moll. *d*-Xylose berechnet sich ein $[\alpha]_D^{25}$: $+31.5^{\circ}$. Gefunden wurde $[\alpha]_D^{25}$: $+29.8 \pm 4^{\circ}$ unter der Annahme, daß 824 g Solacaulin 480 g Zucker liefern. In aliquoten Teilen der Lösung wurde der Zuckergehalt nach Willstätter-Schudel bestimmt. Gefunden wurden für 1 Mol. Solacaulin 501, 506 und 502 g Zucker, als Glucose berechnet. Der theoret. Wert beträgt 540 g „Glucose“.

Die Identifizierung der Kohlenhydrate: *d*-Glucose und *d*-Xylose konnten im Ringpapierchromatogramm nach der Methode von Bersin und Müller⁶⁾ nachgewiesen werden. *d*-Galaktose und *l*-Rhamnose waren nicht anwesend. Die Chromatogramme wurden mit *n*-Butanol-Pyridin-Wasser (3:1:1)¹²⁾ bzw. (6:4:3)¹³⁾ entwickelt, bei 80° getrocknet und zur Sichtbarmachung der Zucker mit Anilinhydrophthalat-Lösung besprüht. Zur Anwendung kamen mittelweiche und harte Papiere der Fa. Gessner und Kreuzig, Niederschlag (Erzgeb.).

Die obige Zuckerlösung gab mit Phenylhydrazin das Phenylglucosazon vom Schmp. und Mischschmp. 204–205°.

Zur quantitativen Bestimmung der Xylose wurde Solacaulin mit 12-proz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Das gebildete Furfurol wurde in Benzol aufgenommen und mit Benzidin nach R. A. McCance¹⁴⁾ kolorimetrisch bestimmt (vergl. auch Kuhn und Löw⁵⁾). Pro Mol. Solacaulin wurden 1.75 und 1.82 Mol. Xylose gefunden.

Oktaacetyl-solacaulin: 100 mg Solacaulin wurden mit 5 cm Acetanhydrid-Pyridin (1:4) 1 Stde. unter öfterem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde unter gutem Rühren in 50 cm Wasser gegossen und 5 Stdn. stehengelassen. Der weiße, flockige Niederschlag (100 mg) wurde abgesaugt und sorgfältig mit viel Wasser gewaschen. Nach 5stdg. Trocknen i. Vak. bei 60° schmolz die Verbindung bei 141°.

Acetylgruppenbestimmung (durch Verseifen mit 0.1 *n* alkohol. Kalilauge und Zurücktitrieren mit 0.1 *n* HCl gegen Phenolphthalein):

C₅₀H₈₅O₂₂N (1160.3) Ber. 8 Gef. 7.9, 7.8 Acetylgr.; Mol.-Gewichtsbestimmung (wie oben): Gef. 1207.

¹⁰⁾ K. H. Bauer, Die organ. Analyse, Akad. Verlagsges., Geest & Portig K.-G., Leipzig 1950.

¹¹⁾ B. Alberti, Z. Unters. Lebensmittel **64**, 260 [1932].

¹²⁾ L. Hough, J. K. N. Jones u. W. H. Wadman, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1702.

¹³⁾ R. J. Dimler, W. C. Schaefer, C. S. Wise u. C. E. Rist, Analytic. Chem. **24**, 1411 [1952].

¹⁴⁾ Biochem. J. **20**, 1111 [1926].