

Isolierung von Tomatidin aus den Blättern von Kulturtomaten.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Galinovsky und A. Wagner.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Okt. 1951.)

Im Jahre 1948 berichtete eine amerikanische Forschergruppe¹ erstmalig über ein Alkaloidglykosid von fungizider Wirksamkeit, das aus den Blättern einer kleinfrüchtigen südamerikanischen Tomate isoliert worden war. Man gab dieser Substanz den Namen Tomatin; dieses liefert bei der Hydrolyse das Aglykon Tomatidin sowie 2 Mol. Glucose, 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Xylose. Fast zur gleichen Zeit erschien eine Notiz von R. Kuhn und I. Löw², in der gleichfalls ein Alkaloidglykosid aus einer kleinfrüchtigen Tomatenpflanze beschrieben wird. Später wurde diese Pflanze als *Lycopersicum esculentum* var. *pruniforme* bestimmt³; es handelte sich dabei um eine „Halbkulturform“. Das daraus sowie aus weiteren fünf südamerikanischen Wildtomaten³ erhaltene Alkaloidglykosid wurde als Tomatin erkannt. Für das Aglykon Tomatidin, das ein Steroidalkaloid mit sekundärem N-Atom⁴ vorstellt, wurde die Molekularformel $C_{27}H_{45}O_2N$ ermittelt⁵. Vor ganz kurzer Zeit wurde Tomatidin in geringer Menge auch aus den Wurzeln von *Rutgerstomaten* isoliert⁶.

Auf Grund älterer Untersuchungen⁷ findet sich in manchen einschlägigen Lehrbüchern und Werken die Angabe, daß in Tomaten — es kann sich dabei wohl nur um die Kulturformen handeln — Solanin bzw. Solanidin ($C_{27}H_{43}ON$) vorkommt⁸. Das Vorkommen von Solanidin in Kulturtomaten schien uns nach den neuen Ergebnissen über das Vor-

¹ S. P. Doolittle und Th. D. Fontaine, Chem. Engng. News **26**, 2440 (1948). — Th. D. Fontaine, G. W. Irving jr., R. Ma, J. B. Poole und S. P. Doolittle, Arch. Biochem. **18**, 467 (1948).

² Chem. Ber. **81**, 552 (1948).

³ R. Kuhn, I. Löw und A. Gauhe, Chem. Ber. **83**, 448 (1950).

⁴ Th. D. Fontaine, J. S. Ard und R. M. Ma, J. Amer. chem. Soc. **73**, 878 (1951).

⁵ Y. Sato, A. Katz und E. Mosettig, J. Amer. chem. Soc. **73**, 880 (1951).

⁶ N. G. Brink und K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4018 (1951).

⁷ Soweit wir sehen konnten, handelt es sich dabei hauptsächlich um Arbeiten botanischer Natur.

⁸ Vgl. z. B. Th. A. Henry, The Plant Alkaloids, 4th. ed., S. 661. London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. — L. F. Fieser und M. Fieser, Natural Products related to Phenanthrene, 3rd. ed., S. 597. New York: Reinhold publ. corp. 1949. — C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II, S. 1099. Jena: Verlag G. Fischer. 1931. — G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, Teil I, S. 681, 745, 789. Wien: Springer-Verlag. 1933.

kommen von Tomatidin in Wildtomaten unwahrscheinlich und überprüfungsbedürftig. Zur Klärung der Frage haben wir nun die Blätter verschiedener Sorten von Kulturtomaten auf ihren Gehalt an Tomatidin bzw. Solanidin untersucht. Aus den trockenen Blättern einiger Tomatensorten erhielten wir durch Extraktion mit Essigsäure und Fällung mit Ammoniak nach dem von *R. Kuhn* und *I. Löw*⁹ bei der Darstellung des Demissins angewandten Verfahren das rohe Glykosid. Dieses gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure ein in Wasser schwerlösliches Hydrochlorid, das in methanolischer Lösung mit Ammoniak in eine Verbindung übergeführt wurde, die nach weiterem Umlösen und Sublimation im Hochvak. bei 210° schmolz und nach der Analyse die Formel $C_{27}H_{45}O_2N$ besaß. Das erhaltene Alkaloid ist darnach von Solanidin verschieden und stellt nach allen untersuchten Eigenschaften Tomatidin vor. Es ist auch anzunehmen, daß das in den Kulturtomaten vorkommende Glykosid selbst, das wir vorerst nicht näher untersucht haben, mit Tomatin identisch ist. Wie die nachstehende Tabelle 1 zeigt, konnten wir gerade aus einigen hierzulande viel gepflanzten Tomatensorten beträchtliche Mengen Tomatidin erhalten, während sich in anderen Sorten keine nennenswerten Mengen des Steroidalkaloids vorfanden.

Tabelle 1.

Sorte	Pflückungstag	g Trocken- gewicht	g Tomatidin- hydro- chlorid ¹⁰	g Tomatidin	% Tomatidin (v. Trocken- gewicht)
<i>Bonner Beste</i>	1. 7. 1951	39,3	0,262	0,240	0,61
<i>Rheinlandsruhm</i>	20. 7. 1951	28,4	0,091	0,084	0,30
<i>Steirischer Stamm</i>	27. 8. 1951	65,6	—	—	—
<i>Wiener Stamm Lindegg</i>	27. 8. 1951	35,7	—	—	—
<i>Westlandia</i>	27. 8. 1951	52,3	—	—	—
<i>Fleischtomate</i>	27. 8. 1951	38,0	—	—	—
<i>Lukullus</i>	17. 9. 1951	56,7	0,113	0,104	0,18
<i>Traubentomate</i>	21. 9. 1951	84,1	0,367	0,337	0,41
<i>Bonner Beste</i>	15. 10. 1951	142,7	0,313	0,287	0,21

Der Fa. Sanabo, Wien, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die von den Stengeln befreiten Tomatenblätter wurden bei Zimmertemp. an der Luft trocknen gelassen und daraus das Aglykon-hydrochlorid in der von *R. Kuhn* und *I. Löw*^{2, 9} angegebenen Weise dargestellt. Das rohe,

⁹ Chem. Ber. 80, 406 (1947).

¹⁰ Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Menge des getrockneten rohen Hydrochlorids, wobei berücksichtigt wurde, daß in 1 ml n HCl 0,17 mg Tomatidin-hydrochlorid gelöst bleiben.

schwach gefärbte Hydrochlorid wurde bei 0,01 Torr und 100° getrocknet und gewogen.

Tomatidin. Das Hydrochlorid wurde in Methanol mit Tierkohle gekocht und das fast farblose Filtrat mit konz. Ammoniak versetzt. Nach dem Einengen schied sich das Tomatidin in feinen Nadeln aus. Nach Sublimation im Hochvak. (180 bis 190° Luftbadtemp.) und 2maligem Umlösen aus 80%igem Methanol schmolz es im Vak.-Röhrchen bei 210° (korr.). Mit Solanidin wurde eine starke Erniedrigung des Schmp. beobachtet.

$C_{27}H_{45}O_2N$. Ber. C 78,02, H 10,91. Gef. C 78,04, H 10,98.

Hydrochlorid. Reines Tomatidin wurde in Methanol mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid schmolz im Kofler-Apparat bei 290°.

$C_{27}H_{45}O_2N \cdot HCl$. Ber. C 71,73, H 10,26. Gef. C 71,42, H 10,14.

Pikrat. Das bisher noch unbekannte Pikrat wurde in alkohol. Lösung dargestellt und aus 80%igem Alkohol umgelöst. Vak.-Schmp. 131 bis 133°.

$C_{27}H_{45}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 8,69. Gef. N 8,43.

Diacetyl-tomatidin. Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Kuhn und Mitarb.³ hergestellt. Schmp. 192 bis 193°.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Synthese des rac. C-Noremetins.

Kurze Mitteilung.

Von

M. Pailer und H. Strohmayer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 19. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Die Konstitution des Emetins wurde in letzter Zeit auf Grund verschiedener Arbeiten¹ entsprechend der Formel (Va) geklärt. Die Synthese einer Verbindung, die sich durch das Fehlen einer C_2H_5 -Gruppe vom Emetin unterscheidet (Vb) und die wir als C-Noremetin bezeichnen, war aus verschiedenen Gründen interessant und erstrebenswert. Die Darstellung der rac. Base ist von uns auf folgendem Wege durchgeführt worden:

Als Ausgangsmaterial wurde die (γ -Phenoxy-propyl)-malonsäure ver-

¹ M. Pailer und K. Porschinski, Mh. Chem. 80, 94 (1949); A. R. Battersby und H. T. Openshaw, Exper. 5, 398 (1949); J. chem. Soc. London 1949, 3207; Exper. 6, 387 (1950).