

ZUR BIOSYNTHESE VON SOLANUM-ALKALOIDEN AUS CYCLOARTENOL ODER LANOSTERIN*

H. RIPPERGER, W. MORITZ† und K. SCHREIBER

Institut für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale), DDR

(Eingegangen 25 November 1970)

Zusammenfassung—Nach Applikation von radioaktiv markiertem Cycloartenol (II) bzw. Lanosterin (I) an *Solanum chacoense* Bitt., *Lycopersicon pimpinellifolium* (Jusl.) Mill. und *S. pseudocapsicum* L. wurde Umwandlung in die *Solanum*-Alkaloide Solanidin (III), Tomatidin (IV) und Solanocapsin (V) festgestellt. Bei Tomatidin (IV) wurde die Radioaktivität im Ring F lokalisiert.

Abstract—After application of labelled cycloartenol (II) and lanosterol (I), respectively, to *Solanum chacoense* Bitt., *Lycopersicon pimpinellifolium* (Jusl.) Mill., and *S. pseudocapsicum* L. the conversion into the *Solanum* alkaloids solanidine (III), tomatidine (IV), and solanocapsine (V) was established. In the case of tomatidine (IV) the radioactivity was localized in ring F.

EINFÜHRUNG

LANOSTERIN (I) erwies sich als primäres Cyclisierungsprodukt bei der Biosynthese von Cholesterin in Tieren sowie von Ergosterin in Pilzen.¹ Es wurde im Pflanzenreich bisher nur aus Euphorbiaceen isoliert,¹ während das isomere Cycloartenol (II) häufig auftritt.² Unter Bedingungen, bei denen Phytosterine intensiv synthetisiert werden, fand man starke Inkorporation von radioaktiver Mevalon- bzw. Essigsäure in Cycloartenol.¹ Man vermutete deshalb, daß die Biosynthese der Phytosterine über dieses Triterpen erfolgt.¹ Tatsächlich konnte festgestellt werden, daß Cycloartenol durch *Nicotiana tabacum* L. in die Phytosterin-Fraktion¹ und durch die Geißelalge *Ochromonas malhamensis* Pringsheim in Poriferasterin eingebaut wird.¹ *O. malhamensis* führt außerdem 24-Methylencycloartanol in Poriferasterin über.¹ Auf der anderen Seite wurde bewiesen, daß auch Lanosterin inkorporiert wird, und zwar durch *N. tabacum* und *Euphorbia peplus* L. in die Phytosterin-Fraktion¹ sowie durch *O. malhamensis* in Poriferasterin.³ Zusätzlich ließ sich zeigen, daß 24-Methylen-lanost-8-en-3β-ol von *N. tabacum* in β-Sitosterin und Stigmasterin,⁴ von Spinat (*Spinacea oleracea* L.) in α-Spinasterin⁵ übergeführt wird.

Im folgenden berichten wir über die biochemische Umwandlung von Cycloartenol und

* *Solanum*-Alkaloide—XCIII. XCII. Mitteilung: G. ADAM, D. VOIGT und K. SCHREIBER, *Tetrahedron* 27, 2181 (1971).

† Teil der *Dissertation*, Univ. Halle/Saale (1970).

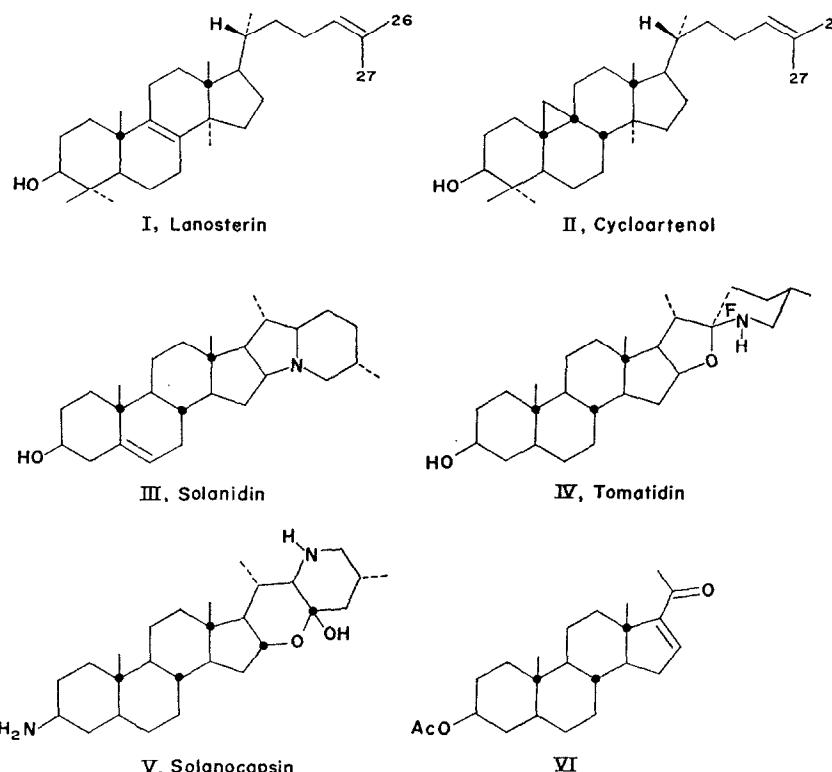
¹ L. J. GOAD, in *Natural Substances Formed Biologically from Mevalonic Acid* (edited by T. W. GOODWIN), p. 45, Academic Press, New York (1970).

² G. OURISSON, P. CRABBÉ und O. R. RODIG, *Tetracyclic Triterpenes*, Hermann, Leeds (1964); L. J. GOAD, in *Terpenoids in Plants* (edited by J. B. PRIDHAM), p. 159, Academic Press, London, New York (1967).

³ J. HALL, A. R. H. SMITH, L. J. GOAD und T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 112, 129 (1969).

⁴ A. ALCAIDE, M. DEVYS, J. BOTTEIN, M. FETIZON, M. BARBIER und E. LEDERER, *Phytochem.* 7, 1773 (1968).

⁵ M. DEVYS, A. ALCAIDE, M. BARBIER und E. LEDERER, *Phytochem.* 7, 613 (1968).



Lanosterin in die *Solanum*-Alkaloide Solanidin (III), Tomatidin (IV) und Solanocapsin (V), die das C₂₇-Kohlenstoffgerüst des Cholesterins besitzen.^{6,7}

ERGEBNISSE

Lösungen von Cycloartenol-[26,27-¹⁴C]⁸ und Lanosterin-[26,27-¹⁴C]⁹ in ca. 2 ml 92-proz. Äthanol wurden tropfenweise auf die mit 0,1-proz. Tween-80 gewaschenen Blätter von *Solanum chacoense* Bitt., *Lycopersicon pimpinellifolium* (Jusl.) Mill. und *Solanum pseudocapsicum* L. aufgetragen. Anschließend wurde mit einer 10-proz. Lösung von Silikonöl in Petroläther besprüht.¹⁰ Aus Untersuchungen an *S. chacoense* geht hervor, daß die Alkaloidmenge pro Pflanze bis zur 16. Woche mit der Erhöhung des Pflanzengewichts zunimmt.¹¹ Bei *L. pimpinellifolium* wurde festgestellt, daß die Tomatinmenge proportional dem Trockengewicht ansteigt.¹² Deshalb wurden für unsere Versuche 10 bzw. 5 Wochen alte Pflanzen verwendet. Für *S. pseudocapsicum* stehen entsprechende Untersuchungen

⁶ K. SCHREIBER, in *The Alkaloids, Chemistry and Physiology* (edited by R. H. F. MANSKE), Vol. 10, p. 1, Academic Press, New York (1968).

⁷ H. RIPPERGER und K. SCHREIBER, *Liebig's Ann.* **723**, 159 (1969); E. HÖHNE, H. RIPPERGER und K. SCHREIBER, *Tetrahedron* **26**, 3569 (1970).

⁸ K. SCHREIBER, W. MORITZ und H. RIPPERGER, *Z. Chem.* **9**, 334 (1969).

⁹ Darstellung nach B. DANIELI und G. RUSSO, *J. Labelled Compounds* **1**, 275 (1965), abweichend wurde die Ozonolyse mit 75% der berechneten O₃-Menge bei -50° durchgeführt.

¹⁰ Zur Methodik vgl. R. D. BENNETT und E. HEFTMANN, *Phytochem.* **4**, 475 (1965).

¹¹ T. PIERZCHALSKI, *Hodowla roślin, aklimatyzacja i nasiennistwo* **2**, 181 (1958).

¹² H. SANDER, *Planta* **47**, 374 (1956).

noch aus. Da diese Pflanzen nur langsam wuchsen, wurden 16 Wochen alte Pflanzen eingesetzt. Die Versuche mit Cycloartenol und Lanosterin wurden gleichzeitig unter identischen Bedingungen ausgeführt. 19 Tage nach Applikation der markierten Triterpene wurden die Pflanzen geerntet und die Alkaloide isoliert: Solanidin aus *S. chacoense*, Tomatidin aus *L. pimpinellifolium* und Solanocapsin aus *S. pseudocapsicum*. Wie in den Tabellen 1–3 angegeben, wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln bis zur konstanten

TABELLE 1. EINBAU VON CYCLOARTENOL-[26,27- ^{14}C] ($6,82 \cdot 10^8$ imp/min mMol, 10,0 mg) UND LANOSTERIN-[26,27- ^{14}C] ($6,66 \cdot 10^7$ imp/min mMol, 43,0 mg) IN SOLANIDIN (107 mg UND 123 mg)

| Kristallisation | Cycloartenol Imp/Min mMol | Lanosterin Imp/Min mMol | Lösungsmittel |
|-----------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|
| 1 | $12\ 300 \pm 140$ | $14\ 400 \pm 140$ | Aceton-Wasser |
| 2 | $11\ 500 \pm 130$ | 5040 ± 140 | Aceton-Wasser |
| 3 | $10\ 600 \pm 140$ | 2700 ± 100 | Chloroform-Aceton |
| 4 | $10\ 400 \pm 140$ | 1030 ± 100 | Chloroform-Aceton |
| 5 | $10\ 500 \pm 150$ | 1070 ± 120 | Methanol-Wasser |
| 6 | | 1030 ± 80 | Methanol-Wasser |

TABELLE 2. EINBAU VON CYCLOARTENOL-[26,27- ^{14}C] ($9,09 \cdot 10^8$ imp/min mMol, 13,2 mg) UND LANOSTERIN-[26,27- ^{14}C] ($6,66 \cdot 10^7$ imp/min mMol, 17,0 mg) IN TOMATIDIN (100 mg UND 132 mg)

| Kristallisation | Cycloartenol Imp/Min mMol | Lanosterin Imp/Min mMol | Lösungsmittel |
|-----------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|
| 1 | $49\ 500 \pm 1000$ | 1585 ± 400 | Aceton-Wasser |
| 2 | $46\ 300 \pm 800$ | 1140 ± 300 | Aceton-Wasser |
| 3 | $43\ 000 \pm 1200$ | 890 ± 110 | Chloroform-Aceton |
| 4 | $41\ 500 \pm 700$ | 1475 ± 145 | Chloroform-Aceton |
| 5 | $43\ 000 \pm 900$ | 1235 ± 150 | Methanol-Wasser |

TABELLE 3. EINBAU VON CYCLOARTENOL-[26,27- ^{14}C] ($6,82 \cdot 10^8$ imp/min mMol, 10,0 mg) UND LANOSTERIN-[26,27- ^{14}C] ($6,66 \cdot 10^7$ imp/min mMol, 25 mg) IN SOLANOCAPSIN (77 mg UND 50 mg)

| Kristallisation | Verbindung | Cycloartenol Imp/Min mMol | Lansterin Imp/Min mMol | Lösungsmittel |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| 1 | Solanocapsin | $101\ 400 \pm 380$ | 6100 ± 160 | Äthanol-3-proz. wässriges NH_3 |
| 2 | <i>N</i> -Salicylidensolanocapsin | $99\ 600 \pm 490$ | 2190 ± 130 | Äthanol |
| 3 | <i>N</i> -Salicylidensolanocapsin | $97\ 400 \pm 460$ | 2020 ± 150 | Pyridin-Äthanol |
| 4 | <i>N</i> -Salicylidensolanocapsin | $100\ 100 \pm 460$ | 2020 ± 150 | Chloroform-Äthanol |

spezifischen Radioaktivität umkristallisiert. Wegen besserer Kristallisationseigenschaften wurde Solanocapsin in das *N*-Salicylidien-Derivat¹³ übergeführt.

Abbau des nach Verfütterung von Cycloartenol bzw. Lanosterin erhaltenen radioaktiven Tomatidins in Analogie zu einem Verfahren von Kuhn und Löw¹⁴ ergab inaktives 3β-Acetoxy-5α-pregn-16-en-20-on (VI), d.h. die Radioaktivität des Alkaloids ist im Ring F lokalisiert.

DISKUSSION

In Tabelle 4 sind die nach Verfütterung von radioaktivem Cycloartenol und Lanosterin erzielten Einbauraten bei der Biosynthese von Solanidin, Tomatidin und Solanocapsin errechnet. Die Einbauraten sind relativ klein, entsprechen aber in der Größenordnung durchaus den Resultaten anderer Autoren, welche die gleiche Applikationstechnik anwendeten. So betrug die spezifische Einbaurate bei der biochemischen Umwandlung von Cholesterin in Tomatidin etwa 0,007%,¹⁵ von 24-Methylen-lanost-8-en-3β-ol in α-Spinasterin ungefähr 0,001%⁵ oder beim Einbau von Lanosterin in Phytosterine ca. 0,01%.¹⁶ Dagegen erreichten beispielsweise Tschesche und Hulpke offensichtlich höhere absolute Einbauraten.^{17, 18} Kleine Einbauraten könnten prinzipiell durch Abbau der applizierten radioaktiven Verbindungen zu niedermolekularen Substanzen und Resynthese erklärt werden. Die Lokalisierung der Radioaktivität im Ring F des Tomatidins beweist aber, daß dieses Alkaloid durch direkte biochemische Umwandlung von Cycloartenol bzw. Lanosterin entsteht. Es ist anzunehmen, daß Schwierigkeiten beim Transport zum Ort der Alkaloidbiosynthese das Ausmaß der biochemischen Umwandlung entscheidend beeinträchtigen. Daß sowohl Cycloartenol als auch Lanosterin in die *Solanum*-Alkaloide eingebaut werden, ist möglicherweise auf mangelnde Spezifität der pflanzlichen Enzyme zurückzuführen. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß eine biochemische Überführung von Cycloartenol in Lanosterin im Latex von *Euphorbia lathyris* L. festgestellt wurde.¹ Der natürliche Precursor der *Solanum*-Alkaloide dürfte Cycloartenol sein, denn 1. wurde dieses

TABELLE 4. EINBAURÄTEN BEI DER BIOSYNTHESE DER *Solanum*-ALKALOIDE

| | Spezifische Einbaurate (%) | Absolute Einbaurate (%) |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Cycloartenol → Solanidin | 0,0015 | 0,018 |
| Cycloartenol → Tomatidin | 0,0047 | 0,037 |
| Cycloartenol → Solanocapsin | 0,015 | 0,11 |
| Lanosterin → Solanidin | 0,0015 | 0,0047 |
| Lanosterin → Tomatidin | 0,0019 | 0,015 |
| Lanosterin → Solanocapsin | 0,0030 | 0,0060 |

¹³ K. SCHREIBER und H. RIPPERGER, *Z. Naturforsch.* **17b**, 217 (1962).

¹⁴ R. KUHN und I. LÖW, *Chem. Ber.* **85**, 416 (1952).

¹⁵ E. HEFTMANN, E. R. LIEBER und R. D. BENNETT, *Phytochem.* **6**, 225 (1967).

¹⁶ D. J. BAISTED, R. L. GARDNER und L. A. MCREYNOLDS, *Phytochem.* **7**, 945 (1968).

¹⁷ R. TSCHESCHE und H. HULPKÉ, *Z. Naturforsch.* **21b**, 893 (1966).

¹⁸ R. TSCHESCHE und H. HULPKÉ, *Z. Naturforsch.* **22b**, 791 (1967).

Triterpen häufig im Pflanzenreich nachgewiesen,¹⁹ 2. wird es im Gegensatz zu Lanosterin aus Essig- bzw. Mevalonsäure sowie S-2,3-Epoxy-squalen durch Pflanzen synthetisiert¹ und 3. wird es in die *Solanum*-Alkaloide eingebaut. Die Bildung von Cycloartenol über Lanosterin konnte ausgeschlossen werden.¹

Im Vergleich zum markierten Cycloartenol war die spezifische Aktivität des eingesetzten Lanosterins etwa um eine Größenordnung kleiner. Das ist offensichtlich der Grund für die äußerst geringe Radioaktivität der nach Verfütterung erhaltenen Alkaloide (2,5–4,5 Imp/Min mg), die fast an der Grenze der Nachweisbarkeit liegt. Aus diesem Ergebnis kann trotzdem mit Sicherheit abgeleitet werden, daß Lanosterin nicht effektiver als Cycloartenol in die *Solanum*-Alkaloide eingebaut wird. Das entspricht den Verhältnissen bei der Inkorporation in Phytosterine unter günstigeren Versuchsbedingungen (Applikation an Gewebekulturen von *Nicotiana tabacum*²⁰ bzw. an die einzellige Alge *Ochromonas malhamensis*³). Die Abwesenheit von Lanosterin in Pflanzen ist nach diesen Ergebnissen also nicht durch schnelle biochemische Umsetzung erklärbar.

Zwischenstufen auf dem Weg von Cycloartenol zu den *Solanum*-Alkaloiden sind möglicherweise Cycloartanol, Pollinastanol und Cholesterin, wie der Einbau von Cycloartanol¹ und Pollinastanol²¹ in Cholesterin sowie die Umwandlung von Cholesterin in Solanidin¹⁸ und Tomatidin^{15,17} zeigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert.—Zur Säulenchromatographie diente Al_2O_3 (Merck) der Aktivität III, wenn nicht anders angegeben.—Die Radioaktivität wurde 100 Min mit einem Tri-Carb-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, Modell 3365, der Firma Packard, Downers Grove, gemessen. Die Lösung der radioaktiven Probe in 1 ml Toluol versetzte man mit 13 ml Szintillatorenlösung (5 g 2,5-Diphenyl-oxazol und 0,3 g 1,4-Bis-[2-(4-methyl-5-phenyl-oxazolyl)]-benzol in 1 l Toluol). Die Zählausbeuten wurden mit Hilfe eines externen Standards bestimmt und lagen bei 84–88%. Die Standardabweichungen der Impulsraten wurden nach der Formel $\sqrt{(n + n_0)/t^2}$ berechnet (n, n_0 Anzahl der Impulse von Probe und Kontrolle, t Zeit).²²

Isolierung der Alkaloide

(a) *Solanidin* und *Tomatidin*. Gefriergetrocknete und gemahlene oberirdische Pflanzenteile von *S. chacoense* bzw. *L. pimpinellifolium* wurden 48 Stdn. bei 20° mit MeOH extrahiert, die Lösung wurde i. Vak. auf 1/10 des Volumens eingeengt, mit verdünnter Essigsäure angesäuert, zweimal mit Benzol-Et₂O (1:1) gewaschen, mit Ammoniak alkaliert und fünfmal mit Chloroform-EtOH (2:1) ausgeschüttelt. Nach Einengen i. Vak. erhitzte man mit der 100fachen Menge n HCl in 90-proz. EtOH 3 Stdn. zum Sieden, alkalierte mit NaOH, schüttelte fünfmal mit CHCl₃ aus, trocknete (Na₂SO₄) und engte i. Vak. ein.

(b) *Solanocapsin*. Die Isolierung erfolgte aus *S. pseudocapsicum*.¹³

Applikation von Cycloartenol-[26,27-¹⁴C] an *S. chacoense*

Die Pflanzen wurden im Januar 1970 unter Zusatzbeleuchtung (10 000 Lux von 6–22 Uhr) und Zusatzheizung (28° in Hellphase, 15° in Dunkelphase) in Blumentöpfen angezogen. Nach 10 Wochen wurden an 7 Pflanzen insgesamt 10,0 mg radioaktives Cycloartenol der spezifischen Aktivität 6,82.10⁸ Imp/Min mMol verfüttert. Aufarbeitung des Pflanzenmaterials ergab 405 mg Roh-Solanidin, das an 32 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die Fraktionen (je 4 ml) 1–10 wurden mit Benzol und 11–50 mit Benzol-Et₂O (1:1) eluiert. Der Rückstand der Fraktionen 15–39 (107 mg; DC einheitlich) wurde bis zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert (vgl. Tabelle 1); Schmp. 215–217° (Lit.⁶: 207–208°, 214,5–216,5°, 215–218°, 222–224°).

¹⁹ Wir konnten in *L. pimpinellifolium* und *S. pseudocapsicum* Cycloartenol, β -Sitosterin, Stigmaterin und Campesterin, in der erstgenannten Pflanze zusätzlich Cholesterin nachweisen.

²⁰ M. J. E. HEWLINS, J. D. EHRHARDT, L. HIRTH und G. OURISSON, *Eur. J. Biochem.* **8**, 184 (1969).

²¹ M. DEVYS, A. ALCAIDE und M. BARBIER, *Phytochem.* **8**, 1441 (1969).

²² H. R. SCHÜTTE, *Radioaktive Isotope in der organischen und Biochemie*, p. 57, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin (1966).

Applikation von Lanosterin-[26,27-¹⁴C] an S. chacoense

An 7 Pflanzen wurden insgesamt 43,0 mg radioaktives Lanosterin der spezifischen Aktivität $6,66 \cdot 10^7$ Imp/Min mMol verfüttert.²³ Man erhielt 533 mg Roh-Solanidin, das an Al_2O_3 chromatographiert (123 mg; DC einheitlich) und bis zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert wurde (vgl. Tabelle 1); Schmp. 219–221°.

Applikation von Cycloartenol-[26,27-¹⁴C] an L. pimpinellifolium

An 6 in Hydrokultur²⁴ gezogene, 5 Wochen alte Pflanzen wurden im August 1969 insgesamt 13,2 mg radioaktives Cycloartenol der spezifischen Aktivität $9,09 \cdot 10^8$ Imp/Min mMol appliziert. Aufarbeitung des Pflanzenmaterials ergab 319 mg Roh-Tomatidin, das an 30 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die Fraktionen (je 4 ml) 1–20 wurden mit Benzol und 21–70 mit Benzol–Et₂O (1:1) eluiert. Der Rückstand der Fraktionen 15–45 (100 mg; DC einheitlich) wurde bis zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert (vgl. Tabelle 2); Schmp. 208–210° (Lit.²⁵: 210°).

Applikation von Lanosterin-[26,27-¹⁴C] an L. pimpinellifolium

An 6 Pflanzen wurden insgesamt 17,0 mg radioaktives Lanosterin der spezifischen Aktivität $6,66 \cdot 10^7$ Imp/Min mMol verfüttert.²³ Man erhielt 270 mg Roh-Tomatidin, das an Al_2O_3 chromatographiert (132 mg; DC einheitlich) und bis zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert wurde (vgl. Tabelle 2); Schmp. 207–209°.

Applikation von Cycloartenol-[26,27-¹⁴C] an S. pseudocapsicum

An 10 in Hydrokultur²⁴ gezogene, 16 Wochen alte Pflanzen wurden im März 1970 unter Zusatzbeleuchtung (10 000 Lux von 6–22 Uhr) und Zusatzheizung (28° in Hellphase, 15° in Dunkelphase) insgesamt 10,0 mg radioaktives Cycloartenol der spezifischen Aktivität $6,82 \cdot 10^8$ Imp/Min mMol verfüttert. Aufarbeitung des Pflanzenmaterials ergab 77 mg kristallines Solanocapsin, dessen *N*-Salicylidien-Derivat¹³ bis zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert wurde (vgl. Tabelle 3); Schmp. 243–245° [Lit.⁶: 238–240°].

Applikation von Lanosterin-[26,27-¹⁴C] an S. pseudocapsicum

An 10 Pflanzen wurden insgesamt 25 mg radioaktives Lanosterin der spezifischen Aktivität $6,66 \cdot 10^7$ Imp/Min mMol verfüttert.²³ Man erhielt 50 mg kristallines Solanocapsin, dessen *N*-Salicylidien-Derivat¹³ bis zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert wurde (vgl. Tabelle 3); Schmp. 243–245°.

Abbau von Tomatidin (IV) zu 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on (VI)²⁶

75 mg Tomatidin wurden nach azeotroper Entwässerung in 1,25 ml Toluol mit 0,1 ml Acetanhydrid und 0,25 ml Triäthylamin in der Siedehitze 2 Stdn. acetyliert. Man engte i. Vak. ein und erhitzte die Lösung des Rückstands in 0,7 ml Essigsäure 15 Min unter Rückfluß. Nach Abkühlen wurde gleichzeitig mit einer Lösung von 40 mg CrO₃ in 0,9 ml 67-proz. Essigsäure zu 1 ml Essigsäure getropft. Nach 30 Min Stehen bei Raumtemperatur reduzierte man überschüssiges CrO₃ mit 20 mg Na₂SO₃, erhitzte 3 Stdn. unter Rückfluß, engte i. Vak. auf 1/3 des Volumens ein und versetzte mit dem gleichen Volumen H₂O. Nach 14 Stdn. bei 4° wurde abgesaugt und mit wenig 50-proz. Essigsäure sowie Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde nach Trocknen i. Vak. an 1,5 g Al_2O_3 der Aktivität I chromatographiert. Die Fraktionen (je 2 ml) 1–10 wurden mit Benzol und 11–20 mit Benzol–Et₂O (1:1) eluiert. Der Rückstand der Fraktionen 8–17 ergab aus Methanol 34 mg Plättchen (53%) vom Schmp. 160–162° [Lit.¹⁴: Schmp. 165°].

Anerkennung—Herrn Dr. habil. D. Rothacker, Groß-Lüsewitz, danken wir für Knollen von *S. chacoense*, Herrn Prof. Dr. habil. S. Danert, Gatersleben, für die taxonomische Überprüfung von *S. pseudocapsicum* sowie Frau G. Niemsch für die Hilfe bei der Gewinnung von Cycloartenol aus Pflanzenmaterial.

²³ Die Applikation von Cycloartenol und Lanosterin erfolgte stets gleichzeitig an gleichartige Pflanzen unter identischen Bedingungen.

²⁴ Hydrokulturlösung: 2 g Wopil (VEB Farbenfabrik Wolfen) pro 1 Wasser.

²⁵ V. PRELOG und E. JEGER, in *The Alkaloids, Chemistry and Physiology* (Edited by R. H. F. MANSKE), Vol. 7, p. 343, Academic Press, New York, London (1960).

²⁶ Vgl. G. ADAM, *Dissertation*, Jena (1962).