

(Aus der Biologischen Zentralanstalt der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Forschungsstelle für Kartoffelkäfer-Bekämpfung Mühlhausen/Thüringen. Leiter: Dr. habil. HERBERT BUHR)

Natürliche pflanzliche Resistenzstoffe gegen den Kartoffelkäfer und ihr möglicher Wirkungsmechanismus*

Von KLAUS SCHREIBER

Mit 3 Textabbildungen

Von den zahlreichen Faktoren, die bei Pflanzen eine Resistenz gegenüber Krankheitserregern und Schädlingen verursachen können, sollen nur diejenigen behandelt werden, die auf pflanzliche Inhaltsstoffe zurückzuführen sind.

Eine derartige Begrenzung bedeutet jedoch gerade im Hinblick auf den Kartoffelkäfer (*Leptinotarsa decemlineata* SAY) keine Einschränkung des Themas, denn nach allen vorliegenden Erfahrungen wird die Widerstandsfähigkeit zahlreicher Solanaceen gegenüber diesem Schädling ausschließlich durch die besondere chemische Zusammensetzung der resistenten Pflanzen zu erklären sein.

In zahlreichen Fällen konnte nachgewiesen werden, daß eine resistente Art im Vergleich zu einer anfälligen durch zusätzlich vorhandene Inhaltsstoffe geschützt wird. Andererseits kann aber die Resistenz einer Pflanze auch darauf beruhen, daß sie ein ungeeignet zusammengesetztes Nährsubstrat für den Schädling darstellt, dessen normale Entwicklung somit nicht gewährleistet ist.

Selbstverständlich sind zwischen diesen beiden als Extremfälle skizzierten Möglichkeiten alle Übergänge denkbar, wie andeutungsweise die Tab. 1 zeigen mag. Die Variabilität der relativen und absoluten Stärke des Auftretens beider Faktorenguppen spiegelt sich in der graduell unterschiedlichen Resistenz der verschiedenen Pflanzen wider.

Tabelle 1.

		Resistenz bedingender Inhaltsstoff	
		nicht vorhanden	vorhanden
Nahrungswert	gut	voll anfällig	bedingt resistent
	unzureichend	bedingt resistent	voll resistent

Eine weitere Komplikation erfährt diese Frage für tierische Parasiten durch das Eingreifen aktiv wirksamer Phago-Attractantien, also von „Lock- und Fraßstoffen“, die den Befall oder Befraß einer Pflanze fördern können, ja eventuell sogar erst ermöglichen.

Eine Entscheidung, welche der genannten Resistenzformen in diesem oder jenem speziellen Fall in Erscheinung tritt, ist — vor allem wegen der möglichen Überschneidungen — nicht ohne weiteres fällbar. Eine

* Erweiterte Wiedergabe zweier Vorträge, die anlässlich der Intern. wiss. Konferenz über das Kartoffelkäferproblem in Moskau-Leningrad am 26. 10. 1956 und des Symposiums „Insect and Foodplant“ in Wageningen (Holland) am 27. 5. 1957 gehalten wurden.

genaue Beobachtung des Insektes vor und während des Befalls sowie vor Beginn und im Verlauf des Fraßaktes gestattet jedoch gewisse Rückschlüsse.

Ein „chemischer Sinn“ darf dem Kartoffelkäfer nicht abgesprochen werden. So läßt sich zum Beispiel in zahlreichen Fällen eindeutig eine Anlockung der Käfer, allerdings nur auf kurze Entfernungen, auch durch im allgemeinen resistente Pflanzen feststellen. Hervorgehoben sei *Solanum auriculatum*, das nach unseren Versuchen von Käfern und Larven nicht nur befallen, sondern sogar gierig befressen wird, worauf sie jedoch nach kurzer Zeit mit Vergiftungserscheinungen zugrunde gehen.

Die chemische Natur dieser „Lockstoffe“ ist unbekannt. Der von HESSE und MEIER (18) in diesem Zusammenhang erwähnte Acetaldehyd scheint nach anderen Untersuchungen (1, 34) nicht die ursprünglich angenommene Bedeutung zu besitzen. Ob der von CHAUVIN (10) in Kartoffelblättern nachgewiesene „Fraßstoff“¹ für den Befraß eine Voraussetzung darstellt, scheint nicht ausreichend geklärt. Wir neigen zu der Ansicht, daß das Fehlen derartiger Attractantien nicht alleinige oder entscheidende Ursache für die Kartoffelkäferresistenz sein kann.

Über das Nahrungsbedürfnis des Kartoffelkäfers und seiner Larven und über den Nahrungswert der verschiedenen Solanaceen für diesen Schädling wissen wir wenig. Wir sind jedoch davon überzeugt, daß die Entwicklungs- und Lebensdauer des Käfers, seine Diapause, Vitalität, Körpergröße und Vermehrungsquote sowie die Verpuppungsfähigkeit seiner Larven entscheidend von diesen Ernährungsfragen abhängt.

Der Nahrungswert einer Pflanze ist im wesentlichen genetisch bedingt, wird aber in weiten Grenzen auch von Außenfaktoren beeinflusst. Die Abb. 1 zeigt die graphische Darstellung eines in Mühlhausen von HENNINGER (17) durchgeführten Versuches, bei dem möglichst gleichwertige Larvenserien jeweils 10 Tage lang mit in der Frühe gepflückten Blättern gefüttert wurden. Nach 10 Tagen wurde ihr Gewicht ermittelt. Die Darstellung zeigt einen im wesentlichen bei allen verfütterten Kartoffelsorten gleichsinnigen Verlauf der Kurven. Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß eindeutige Beziehungen zwischen dem Nahrungswert der Pflanzen und dem jeweiligen Witterungsverlauf gegeben sind.

Die gezeigten Kurven sprechen dafür, daß die assimilatorische Aktivität der Blätter für die Ausbildung

¹ Nach neueren Untersuchungen von THORSTEINSON (60) scheint der CHAUVINSche Fraßstoff ein Flavonderivat zu sein.

eines optimalen Nahrungswertes von Bedeutung sein könnte, wobei Art und Menge der Kohlenhydrate die Qualität der Nahrung nicht bestimmen (57, 69).

Die Stickstoffverbindungen, vor allem die freien Aminosäuren sowie die in den Pflanzen vorkommenden Lipide und Wirkstoffe, wie zum Beispiel die Toco-pherole, scheinen einen wesentlich größeren Einfluß auf die Entwicklung des Kartoffelkäfers auszuüben.

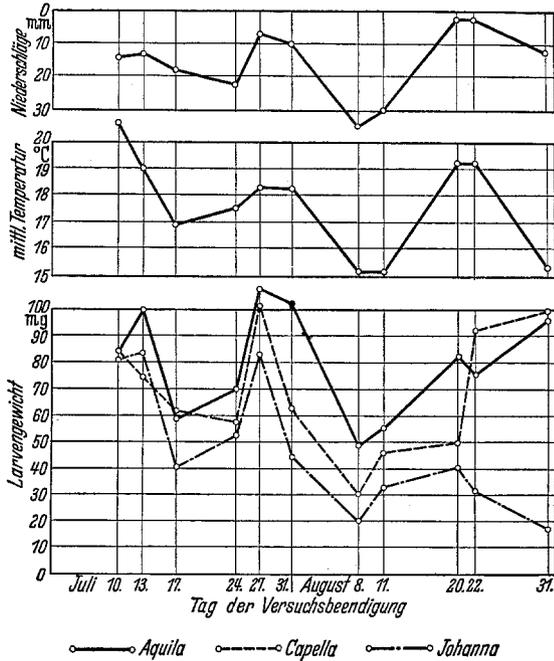


Abb. 1. Vergleich der während der jeweiligen Versuchsdauer herrschenden Witterungsbedingungen (mittlere Temperatur und Niederschlagsmenge) mit den Kurven der durchschnittlichen Gewichtszunahme der Kartoffelkäferlarven im Verlauf von 10 Tagen. [Nach HENNIGER (17)]

Diese insbesondere von polnischen (67) und sowjetischen (1), (35) Autoren kürzlich mitgeteilten Befunde bestätigen die bereits von GRISON (16) gemachte Feststellung, daß Lipoidkomponenten, wie zum Beispiel das Lecithin, für die Fruchtbarkeit des Käfers eine Rolle spielen. LARTSCHENKO (35) sieht in dem Lipoid-Eiweiß-Verhältnis der Blätter ein entscheidendes Kriterium für die Qualität der Nahrung. Je größer dieses Verhältnis ist, um so höher ist der Nahrungswert. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung von BARANOWA und STEPANOWA (1), daß kartoffelkäferresistente Wildkartoffeln im Durchschnitt einen wesentlich geringeren Gehalt an „Rohfett“ und „gebundenen Lipiden“ aufweisen als anfällige Arten.

Nach eigenen Untersuchungen scheinen vor allem im unverseifbaren Anteil der pflanzlichen „Rohfette“ für den Käfer essentielle Substanzen vorhanden zu sein. Darauf möchte ich später zurückkommen.

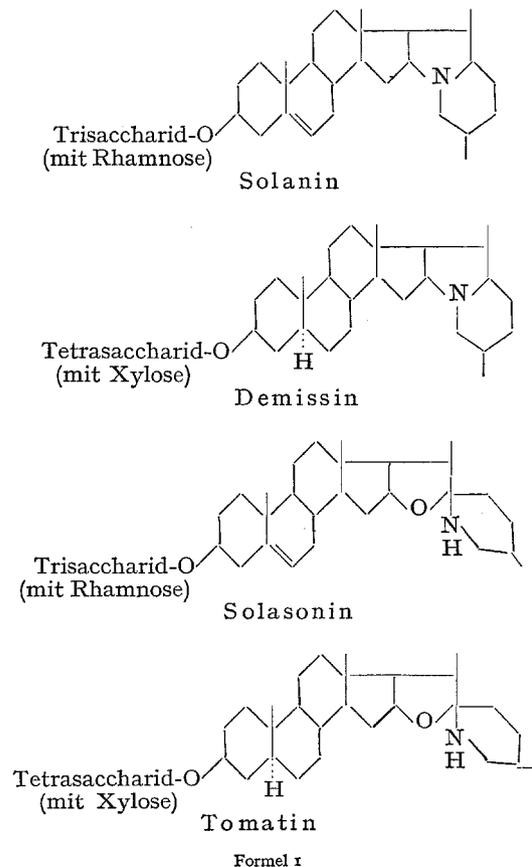
Durch Auffindung des für den Kartoffelkäfer als „Vergällungsfaktor“ wirkenden Alkaloids Demissin aus den Blättern der larvenresistenten mexikanischen Wildkartoffel *Solanum demissum* durch KUHN und Mitarbeiter (23, 24) wurde den pflanzlichen Resistenzstoffen im allgemeinen und den Alkaloiden im besonderen ein erneutes starkes Interesse entgegengebracht.

Mit dieser futtermittlergällenden, abschreckenden Wirkung des Demissins scheint aber auch eine toxische Wirkung verbunden zu sein (11, 63). Darüber hinaus wurde beobachtet, daß *demissum*-Nahrung bei Käfern fertilitätsmindernd wirken soll (11, 64) (vgl. 45).

Im Gegensatz zum Demissin üben das Solanin und Chaconin unserer Kulturkartoffeln diese Schutzwirkung nicht aus, auch wenn sie in unnatürlichen, wesentlich höheren Konzentrationen angewendet werden (9, 23, 27, 59).

Das in *Lycopersicon*-Arten vorkommende Tomatin bewirkt wie das Demissin eine Resistenz, wenn es in ausreichender Menge in den Pflanzen vorkommt. Dagegen sind die Alkaloide Solasonin und Solamargin, die in den nicht knollentragenden und kartoffelkäferanfälligen Arten *Solanum sodomium*, *Solanum marginatum*, *Solanum aviculare* usw. vorkommen, wiederum wie das Solanin unwirksam. Diese Befunde konnten durch Testung der reinen, kristallinen Alkaloide gesichert werden (8, 9).

Diese *Solanum*-Alkaloide sind chemisch sehr nahe miteinander verwandt (Formel 1). Es sind Glykosteroidalkaloide, und zwar sind die Kohlenhydrate O-glykosidisch an ein basisches, sechsringiges Steroidderivat gebunden. Dennoch finden sich sowohl in den Kohlenhydratkomponenten als auch in den Aglykonen typische Verschiedenheiten. Während Solanin und Demissin ein tertiär gebundenes Stickstoffatom besitzen, stellen Solasonin und Tomatin sekundäre Amine dar mit einem zusätzlichen Sauerstoffatom im heterocyclischen Teil ihres Moleküls. Auf der anderen Seite unterscheiden sich die käferwirksamen Alkaloide Demissin und Tomatin durch eine Tetrasaccharidkomponente aus 1 Mol. D-Galaktose, 2 Mol. D-Glucose und 1 Mol. D-Xylose sowie einer fehlenden Doppelbindung im Aglykon von den unwirksamen Alkaloiden Solanin und Solasonin, die eine Doppelbindung zwischen den C-Atomen 5 und 6 sowie eine Trisaccharidkomponente mit D-Galaktose, D-Glucose und L-Rhamnose besitzen.



Formel 1

α -Chaconin und Solamargin sind ebenfalls Trioside des Solanidins bzw. Solasodins, allerdings mit veränderter Zuckerkette (4, 25, 26, 27, 30) (Tab. 2).

Tabelle 2.

1. α -Solanin:	L-Rhamnosyl-D-glucosyl-D-galactosyl-solanidin
2. α -Chaconin:	L-Rhamnosyl-L-rhamnosyl-D-glucosyl-solanidin
1. Solasonin:	L-Rhamnosyl-D-glucosyl-D-galactosyl-solasodin
2. Solamargin:	L-Rhamnosyl-L-rhamnosyl-D-glucosyl-solasodin

Die Resistenz der Wildkartoffeln der Serie *Demissa* und die Resistenz der *Lycopersicon*-Arten findet somit in dem Vorkommen von Demissin bzw. Tomatin eine ausreichende Erklärung. Dieses Vorkommen von Demissin und Tomatin ist genetisch bedingt. Jedoch ist die Alkaloidsynthese in der Pflanze während der Vegetation, also die relative und absolute Menge der resistenzbedingenden Stoffe in den Blättern und somit auch die in Erscheinung tretende Resistenz, in weitem Maße von Außenfaktoren abhängig. Pflanzen von einem trocknen, sonnigen Standort besitzen einen höheren Alkaloidgehalt und zeigen somit eine größere Resistenz als Pflanzen, die feucht und schattig gehalten wurden. Vor allem scheint das Licht, insbesondere sein kurzweiliger Anteil, die Alkaloidbiosynthese wesentlich zu fördern. So zeigten zum Beispiel Gewächshauspflanzen einen niedrigeren Alkaloidgehalt und eine geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber den Larven des Kartoffelkäfers als Freilandpflanzen.

Über die wirksamen chemischen Prinzipien der larvenresistenten Wildkartoffelarten *Solanum macolae* und *Solanum jamesii*, die in Zukunft ebenfalls für eine Resistenzzüchtung von Bedeutung sein könnten (8, 61), ist bis heute noch nichts Endgültiges zu sagen. Der von PROKOSCHEW, PETROTSCHENKO und Mitarbeitern (40, 41, 42, 43) bei *Solanum macolae* beobachtete sehr hohe Solaningehalt und das bei *Solanum jamesii* von den gleichen Autoren festgestellte geringe Demissinvorkommen können nach den oben erwähnten Befunden die Resistenz dieser Pflanzen nicht erklären. In einer von uns untersuchten Herkunft von *Solanum jamesii* konnten wir kein Demissin nachweisen, sondern ein anderes Alkaloid, das zur Zeit von uns untersucht wird.

Aus dem sehr heterozygot resistenten *Solanum polyadenium* isolierten wir zwei Alkaloidglykoside, die sich interessanterweise zueinander so ähnlich wie die Alkaloidpaare α -Solanin- α -Chaconin bzw. Solasonin-Solamargin verhalten. Diese *polyadenium*-Glykoside enthalten aber keine Rhamnose, sondern Xylose (Tab. 3).

Tabelle 3.

α -Solanin Solasonin	L-Rhamnose-D-Glucose-D-Galactose-Aglykon
α -Chaconin Solamargin	L-Rhamnose-L-Rhamnose-D-Glucose-Aglykon
Tetrosid aus <i>Sol. polyadenium</i>	D-Xylose-D-Glucose-D-Glucose-D-Galactose-Aglykon
Triosid aus <i>Sol. polyadenium</i>	D-Xylose-D-Xylose-D-Glucose-Aglykon

Während das Triosid, über das wir bereits vor einiger Zeit kurz berichteten (8, 47), nur eine geringe Larvenwirksamkeit aufwies, zeigte das neu aufgefundene Tetrosid — wie die Tetroside Demissin und Tomatin — eine ausgesprochen gute Wirkung (9). Dieses Tetrosid kommt jedoch in sehr wechselnden Mengen in der Pflanze vor¹. Dieser Befund erklärt vielleicht die sich oft widersprechenden Angaben bezüglich der Resistenz von *Solanum polyadenium* (8). Unsere Untersuchungen bestätigen somit die bereits von LANGENBUCH (33) geäußerte Vermutung, daß die Widerstandsfähigkeit dieser Art auf einen in den Blättern enthaltenen „Vergällungsstoff“ zurückgehe. Von dem gleichen Autor (33) konnte gezeigt werden, daß die klebrigen und stark riechenden Ausscheidungen der in großer Menge an *Solanum polyadenium* vorhandenen Drüsenhaare die Resistenz dieser Pflanze nicht bedingen.

Zu ähnlichen Ergebnissen führten unsere kürzlich durchgeführten Alkaloiduntersuchungen bei Vertretern aus der im allgemeinen käferanfälligen Wildkartoffelserie der *Acaulia*. Bereits vor einigen Jahren isolierten wir aus *Solanum acaule caulescens* ein neues Alkaloidglykosid, das wir Solacaulin nannten (48, 50). Dieses Alkaloidglykosid, das wie das zuerst aufgefundene *polyadenium*-Glykosid ein Triosid mit nur geringer Larvenwirksamkeit darstellt, ergibt bei der Hydrolyse 1 Mol. D-Glukose und 2 Mol. D-Xylose sowie als Aglykon Solanidin.

Papierchromatographisch konnten wir nunmehr in den ebenfalls zur Serie der *Acaulia* gehörenden Arten *Solanum schreiteri* und *Solanum punae* neben Solacaulin ein Tetrosid nachweisen, in dem zusätzlich D-Galaktose enthalten ist (Tab. 4). Wir nehmen an, daß es sich auch hier um ein ähnliches Alkaloidpaar handelt wie in *Solanum polyadenium*.

Tabelle 4.

Solacaulin	D-Xylosyl-D-xylosyl-D-glucosyl-solanidin
Tetrosid aus <i>Ser. Acaulia</i>	D-Xylosyl-D-glucosyl-D-glucosyl-D-galactosyl-solanidin

Auch dem Tetrosid der *Acaulia* scheint eine Larvenwirksamkeit zuzukommen. In dem anfälligen *Solanum acaule caulescens* konnte dieses Alkaloid in keinem Fall nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis kommt den Befunden von PETROTSCHENKO (39) entgegen, die in den widerstandsfähigen Arten *Solanum schreiteri* und *Solanum punae* ein Alkaloid nachwies, das neben Xylose und Glukose auch Galaktose enthielt. Dieses Resultat veranlaßte die sowjetischen Autoren zu der irrtümlichen Annahme, daß der resistenzbedingende Stoff in der Gruppe der *Acaulia* Demissin sei (39, 40, 42, 43).

Die verschiedenen Varietäten und Herkünfte von *Solanum nigrum* im weiteren Sinne zeigen im allgemeinen eine gute Larven- und Käferresistenz (8). Bei der chemischen Untersuchung von etwa 130 verschiedenen Formen und Herkünften dieser vielgestaltigen Art konnten wir papierchromatographisch insgesamt sechs unterschiedliche Alkaloidglykoside nachweisen, die wir vorläufig mit α -, β -, γ -, δ -, ϵ - und ζ -Solanigrin

¹ Anmerk. bei der Korr.: Inzwischen konnte von uns das *polyadenium*-Aglykon als Tomatidin und das Tetrosid als Tomatin sicher identifiziert werden.

bezeichnen. Während die α - und ζ -Alkaloide nur in wenigen Fällen und dann auch nur in geringen Mengen auftraten, handelt es sich bei γ - und δ -Solanigrin voraussichtlich um Hauptalkaloide¹. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung interessant, daß alle großblättrigen Formen, die vorwiegend käferresistent sind, sowie alle reifen Früchte praktisch alkaloidfrei waren. Bereits durchgeführte Testungen des Gesamtalkaloidgemisches machen es wahrscheinlich, daß diese Alkaloide nur in untergeordnetem Maße für die Resistenz von *Solanum nigrum* verantwortlich zu machen sind.

Bei den larven- und käferresistenten Wildkartoffeln der Serie der *Glabrescentia*, die den größten Teil der hier interessierenden Arten der früheren Serie der *Commersoniana* umfaßt (vgl. 5) und nach TORKA (62)

Ergebnissen führten, seien nur einige wenige Beobachtungen angeführt.

Getrocknete Blätter von homozygot resistentem *Solanum parodii* wurden erschöpfend mit Petroläther, Diäthyläther, Chloroform und Methanol in der genannten Reihenfolge extrahiert. Die Testung der so erhaltenen Fraktionen an Jungkäfern führte zu dem in Abb. 2 ausschnittsweise wiedergegebenen Ergebnis (9).

Die völlig vom Lösungsmittel befreiten, schmierigen Extrakte wurden in dünner Schicht auf Kartoffelblätter aufgetragen. Die so behandelten Blätter wurden je 2 Jungkäfern, die 2 Tage gehungert hatten, als Futter vorgelegt. Wie die Abbildung zeigt, wurde das mit Petroläther-Extrakt bestrichene Blatt fast wie die Kontrolle befressen. Der Chloroform-Extrakt zeigte

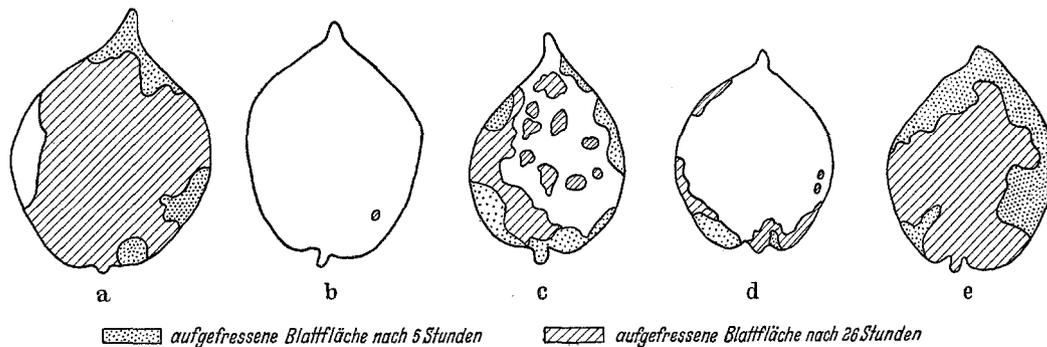


Abb. 2. Prüfung verschiedener Extrakte von getrockneten Blättern von *Solanum parodii* auf *Solanum tuberosum*-Blätter mit je 2 Jungkäfern: a) Petroläther-Extrakt (11,5%); b) Diäthyläther-Extrakt (12,6%); c) Chloroform-Extrakt (14,4%); d) Methanol-Extrakt (16,1%); e) Kontrolle. (Die %-Angaben beziehen sich auf die aufgetragenen Extraktmengen zum Blattgewicht.)

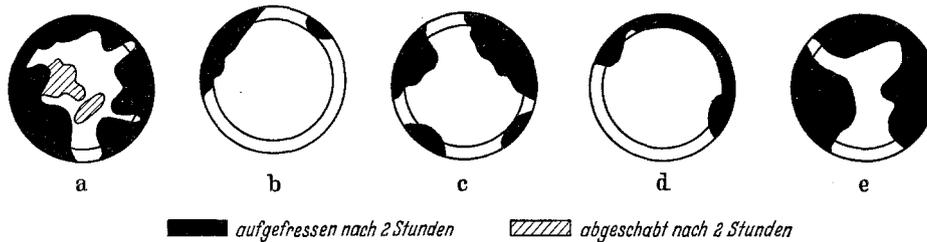


Abb. 3. Vergleichende Prüfung verschiedener Extrakte von getrockneten Blättern von *Solanum parodii* auf *Solanum tuberosum*-Blätter mit je 2 Jungkäfern (LANGENBUCHSche Blattscheibenmethode): a) Petroläther-Extrakt; b) Diäthyläther-Extrakt; c) Chloroform-Extrakt; d) Methanol-Extrakt; e) Kontrolle.

und anderen Autoren für eine Resistenzzüchtung von Bedeutung sein könnte, sind an zahlreichen Instituten umfangreiche Arbeiten zur Auffindung und Identifizierung der resistenzbedingenden Stoffe noch in vollem Gange. Sicher ist, daß die in den genannten Wildkartoffeln in größeren Mengen vorkommenden Alkaloidglykoside α -Solanin, α -Chaconin und deren Abbauprodukte nicht für die Resistenz verantwortlich zu machen sind (27, 49).

Durch verschiedene Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Widerstandsfähigkeit der *Glabrescentia*- bzw. *Commersoniana*-Arten weitgehend durch einen in den Blättern enthaltenen „Vergällungsfaktor“ bedingt ist (34, 45). Darüber hinaus wurden bei den ausnahmsweise überlebenden Tieren Entwicklungs- und Fertilitätsstörungen beobachtet (45).

Auch wir sind seit einiger Zeit bemüht, die Natur dieses Resistenzstoffes zu klären. Von diesen Untersuchungen, die bisher noch zu keinen abschließenden

nur eine schwache Wirkung. Lediglich die mit Äther- und Methanol-Extrakt behandelten Blätter blieben praktisch von den Käfern unberührt. In zahlreichen Wiederholungen, auch mit Hilfe der LANGENBUCHSchen Blattscheibenmethode (34) konnten diese Befunde im wesentlichen bestätigt werden (Abb. 3).

Die weitere chemische Auftrennung und Testung dieser Fraktionen wird zur Zeit durchgeführt. Vermutlich kommen in den *Glabrescentia*/*Commersoniana*-Arten mehrere resistenzbedingende Inhaltsstoffe vor, denen auch eine unterschiedliche chemische Gruppenzugehörigkeit zukommen könnte.

Ob der in unserer Methanolfraktion angereicherte Resistenzstoff mit den von KUHN und LÖW (28) kürzlich in *Solanum chacoense* aufgefundenen „Leptinen“ identisch ist, bedarf der Nachprüfung. Die Leptine stellen leicht wasserlösliche, durch Ammoniak nicht fällbare, zwitterionähnliche Alkaloidglykoside dar, die sich nach Abspaltung einer sauren Komponente in basische, ammoniakfällbare „Leptinine“ überführen lassen. Derartige mit Ammoniak nicht fällbare Alkaloide konnten von uns bisher in den wäßrigen, essigsauren Extrakten getrockneter *parodii*-Blätter nicht nachgewiesen werden.

¹ Anmerk. bei der Korr.: Bei der inzwischen von uns durchgeführten präparativen Auftrennung des Alkaloidglykosidgemisches und der näheren Untersuchung der Einzelalkaloide ergab sich, daß das Aglykon Solanigrin mit Solasodin und γ - und δ -Solanigrin mit Solasonin bzw. Solamargin identisch sind (53).

Dagegen konnten wir aus einigen Formen des biochemisch offenbar sehr heterogenen *Solanum dulcamara* drei mit Ammoniak nach der üblichen Methode nicht fällbare¹, sehr leicht wasserlösliche Alkaloidglykoside isolieren, die mit den von KUHN und LÖW erhaltenen Leptinen bzw. Leptininen große Ähnlichkeit aufweisen². Auch bei *Solanum dulcamara* zeigte es sich, daß die großblättrigen Formen sowie alle reifen Früchte praktisch alkaloidfrei waren. Das *dulcamara*-Alkaloid besaß im Test, wie die Leptine, eine auffallend hohe Larvenwirksamkeit (9), und nur die großblättrigen, praktisch alkaloidfreien Herkünfte ermöglichten dem Kartoffelkäfer und seinen Larven eine normale Entwicklung.

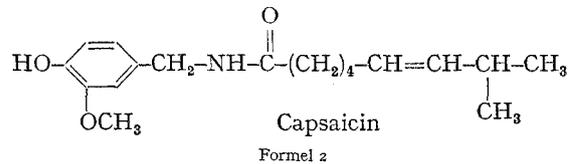
Erwähnt sei, daß nach PROKOSCHEW, PETROTSCHENKO und Mitarbeitern (39, 40, 42, 43) in dem zur Serie der *Glabrescentia* gehörenden *Solanum horovitzii* eine Mischung von Solanin und Demissin vorkommen soll. Dieser Befund ist außerordentlich überraschend, vor allem da in allen übrigen *Glabrescentia/Commersoniana*-Arten Demissin bisher nicht aufgefunden werden konnte und *Solanum horovitzii* selbst, nach Angaben von BRÜCHER (5), mit *Solanum subtilius*, *Solanum parodii*, *Solanum schickii* und *Solanum saltense*, die Solanin und Chaconin (49), aber kein Demissin enthalten, synonym sein soll.

Von den sowjetischen Kollegen wurde uns freundlicherweise Samenmaterial dieser *Solanum horovitzii*-Herkunft zur Verfügung gestellt. Die Pflanzen sind morphologisch praktisch nicht von den genannten verwandten Arten zu unterscheiden. Dennoch mußten wir zu unserer Überraschung feststellen, daß in den Blättern von *Solanum horovitzii* neben den bereits bekannten Alkaloiden vom Typ der Solanine und Chaconine auch ein Tetrosid papierchromatographisch nachzuweisen ist. Eine genaue Identifizierung dieses Alkaloids konnte aus Materialmangel noch nicht durchgeführt werden.

In einigen südosteuropäischen Ländern, die zur Zeit auch mehr oder weniger vom Kartoffelkäfer bedroht werden, besitzt die Kartoffel nur eine untergeordnete Bedeutung. In diesen Ländern spielt jedoch der *Capsicum*-Anbau eine große Rolle, so daß eine Überprüfung der verschiedenen *Capsicum*-Arten bezüglich ihrer Käferresistenz auch von praktischem Nutzen schien. Die in Mühlhausen durchgeführten Fütterungsversuche (8) bestätigen im allgemeinen die früheren Befunde (19, 20). Es zeigte sich, daß schon die jüngsten Entwicklungsstadien dieser Pflanzen eine Entwicklung des Kartoffelkäfers nicht zulassen. An Sämlingen wurde ausnahmsweise volle Entwicklung beobachtet. In *Capsicum*-Arten kommt in wechselnder Menge sowohl in den Blättern als auch besonders in den Früchten ein Säureamid — das sogenannte Capsaicin — vor, eine Verbindung, die für den scharfen Geschmack des „Spanischen Pfeffers“ verantwortlich ist. Capsaicin wurde als ein durch Decylensäure acyliertes Vanillylamin erkannt (Formel 2) und seine Struktur durch Synthese sichergestellt [vgl. (12)].

¹ Diese Alkaloide ließen sich jedoch ohne Schwierigkeit aus ihrer wäßrig-ammoniakalischen Lösung mit einem Chloroform-Äthanol-Gemisch (2:1) ausschüttern. Ein mit Ammoniak fällbares Alkaloid konnten wir nur in Spuren gewinnen.

² In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von J. TUZSON (65) wurde erwähnt, daß von P. TUZSON und KISS (66) aus *Solanum dulcamara* ein neues *Solanum*-Alkaloid glykon - Soladulcidin - isoliert worden sei.



Das Capsaicin wurde von uns in Anlehnung an eine Methode von SCHULTE und KRÜGER (54) isoliert und seine Larven- und Käferwirksamkeit getestet (9). Bei den Larven wirkt es bereits in niedrigen Konzentrationen in sehr kurzer Zeit tödlich. Sie gehen mit typischen Vergiftungserscheinungen zugrunde. Die Imagines verschmähen mit Capsaicin behandelte Kartoffelblätter, so daß wir annehmen, daß die Widerstandsfähigkeit der *Capsicum*-Arten auf das Vorkommen dieses Stoffes zurückzuführen ist.

Außer durch die genannten Glykoalkaloide kann auch durch weitere Alkaloide eine Kartoffelkäferresistenz bedingt sein, so zum Beispiel durch das Nicotin, das in den *Nicotiana*-Arten vorkommt. Dieses Alkaloid besitzt für Kartoffelkäferlarven eine etwa 500 × so große „Toxizität“ wie das Demissin. Somit geht die Resistenz der Tabakarten auf dieses Alkaloid zurück (8). Nicotinfreie, zum Beispiel auf Kartoffeln gepfropfte Tabakpflanzen, werden vom Käfer und seinen Larven ohne weiteres gefressen. Umgekehrt ist eine nicotinhaltige, auf Tabakunterlage gepfropfte Kartoffel voll resistent (7).

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurden von uns etwa 90 verschiedene Alkaloide und verwandte Verbindungen systematisch auf ihre Larvenwirksamkeit getestet (9). Es sei hier nur ausschnittsweise angeführt, daß Physostigmin, Colchicin, Nicotin, Veratrin, Aconitin, Cocain, Piperin und Cantharidin überaus toxisch wirkten, während zum Beispiel Curin aus Tubo-Curare, Morphin, Yohimbin, Oxyacanthin und andere praktisch wirkungslos waren.

Atropin, das in seiner optisch aktiven Form als Hyoscyamin in *Atropa*, *Hyoscyamus* usw. vorkommt, zeigte im Vergleich zu den Kontrollen anfänglich keine Beeinträchtigung der Larvenentwicklung. Die Larven fraßen und häuteten sich normal, auch in zeitlicher Beziehung war keine Verzögerung der Larvenentwicklung festzustellen.

Wir konnten jedoch beobachten, daß schon durch relativ kleine Atropinmengen im Fütterungstest auf Kartoffelblättern eine normale Verpuppung der Larven weitgehend unterbunden wurde. Die meisten Larven gingen im L₄-Stadium zugrunde. Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Prüfung der mit dem Atropin verwandten Alkaloide Tropin, Atropin-methylbromid, Atropin-methylnitrat, Homatropin und Scopolamin.

Diese Übersicht zeigt, daß zahlreiche Pflanzeninhaltsstoffe eine Kartoffelkäferresistenz bedingen können. Gleichzeitig wird deutlich, daß diese Wirksamkeit chemisch sehr unterschiedlichen Stoffen zukommt. Auffallend ist, daß chemisch so verwandte und in ihrer Konstitution fast übereinstimmende Verbindungen, wie zum Beispiel die *Solanum*-Alkaloide, eine so unterschiedliche Wirkung auf den Kartoffelkäfer ausüben.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, welche konstitutionellen Merkmale für die Käferwirksamkeit der *Solanum*-Alkaloide verantwortlich sein dürften (47, 50).

In der Tabelle 5 wurden diese Alkaloide in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit zusammengestellt.

Die wirksamen Verbindungen enthalten ein Tetrasaccharid, das nach der Hydrolyse unter anderem auch Xylose liefert, während in den unwirksamen Alkaloiden ein Trisaccharid vorkommt, in dem keine Xylose, sondern Rhamnose enthalten ist.

Die Aglykone der unwirksamen Alkaloide enthalten eine Doppelbindung, die Aglykone der wirksamen Glykoside sind gesättigt.

unterschiedliche Larvenwirksamkeit der Glykoalkaloide nicht der Zuckeranteil, sondern die Struktur der Aglykone verantwortlich sei (vgl. auch (29)). Die beobachtete Larvenwirksamkeit einiger Alkaloidglykoside ist an das vollständige Gesamtglykosid gebunden. Bei einer durchgreifenden oder auch nur partiellen Hydrolyse der Glykoside geht diese Eigenschaft weitgehend verloren.

Die Tab. 5 zeigt, daß zur Ausbildung der vollen Wirksamkeit anscheinend beide Komponenten, also

Tabelle 5. Zusammenstellung der *Solanum*-Alkaloidglykoside in der Reihenfolge ihrer Larvenwirksamkeit. Die in den vollwirksamen Alkaloiden vorhandenen Molekülteile wurden durch Einrahmung kenntlich gemacht.

Larvenwirksamkeit	Alkaloidglykosid	Kohlenhydratkomponente	Aglykon	Doppelbindung im Aglykon
++++	Tomatin	Tetrasacch. mit Xylose	Tomatidin	nein
++++	Demissin	Tetrasacch. mit Xylose	Demissidin	nein
++++	Tetrosid aus <i>S. polyadenium</i>	Tetrasacch. mit Xylose	Tomatidin ¹	nein
+++	Tetrosid aus <i>Ser. Acaulia</i>	Tetrasacch. mit Xylose	Solanidin	ja
++	Triosid aus <i>S. polyadenium</i>	Trisacchar. mit Xylose	Tomatidin ¹	nein
++	Solacaulin	Trisacchar. mit Xylose	Solanidin	ja
++	β_1 -Tomatin	Trisacchar. ohne Xylose	Tomatidin	nein
++	β_1 -Demissin	Trisacchar. ohne Xylose	Demissidin	nein
+	Dihydro- α -solanin	Trisacchar. mit Rhamnose	Demissidin	nein
—	α -Chaconin	Trisacchar. mit Rhamnose	Solanidin	ja
—	Solamargin	Trisacchar. mit Rhamnose	Solasodin	ja
—	Solasonin	Trisacchar. mit Rhamnose	Solasodin	ja
—	α -Solanin	Trisacchar. mit Rhamnose	Solanidin	ja

¹ Siehe Fußnote S. 291.

Man könnte geneigt sein, in dieser Parallelität eine Beziehung zwischen Konstitution und Wirksamkeit zu sehen. Fraglich bliebe dann nur, ob diese spezifische Wirkung dem gesättigten Aglykon oder aber dem Xylose-Anteil bzw. dem Tetrasaccharid zugeprochen werden müßte (47, 50).

Die Testung der Spaltungsprodukte, also der Kohlenhydrate und Aglykone für sich, kann unseres Erachtens keine Beantwortung dieser Frage herbeiführen, da die entscheidende Wirkung der Alkaloidglykoside noch vor einer Hydrolyse bereits beim Fraßakt in Erscheinung tritt. Nach einer eventuellen Aufnahme dieser Glykoalkaloide durch die Larve bzw. durch den Käfer darf natürlich eine unterschiedliche Beeinflussung der Stoffwechselfvorgänge im Tierkörper durch die einzelnen Bestandteile dieser zusammengesetzten Verbindungen nicht ausgeschlossen werden. Erwartungsgemäß konnte von STEPANOWA und MIRANOWA (59) sowie durch uns (9) gezeigt werden, daß die Kohlenhydrate für sich keinen unterschiedlichen Einfluß auf den Befraß der Pflanzen sowie auf die Entwicklung der Larven ausüben. Auch in von uns durchgeführten Testungen der kristallinen, in Wasser praktisch nicht löslichen Aglykone war kaum eine Veränderung im Vergleich zu den Kontrollen festzustellen. Das Demissidin und das Tomatidin bewirkten eventuell eine geringe Beeinträchtigung der späteren Larvenentwicklung. Dennoch berechtigten diese Ergebnisse unseres Erachtens nicht zu der von STEPANOWA und MIRANOWA (59) geäußerten Annahme, daß für die

sowohl das Tetrasaccharid mit Xylose als auch das gesättigte Aglykon, im Molekül des Alkaloidglykosids vorhanden sein müssen. Ist eine der beiden Komponenten verändert, so tritt eine intermediäre Wirksamkeit in Erscheinung.

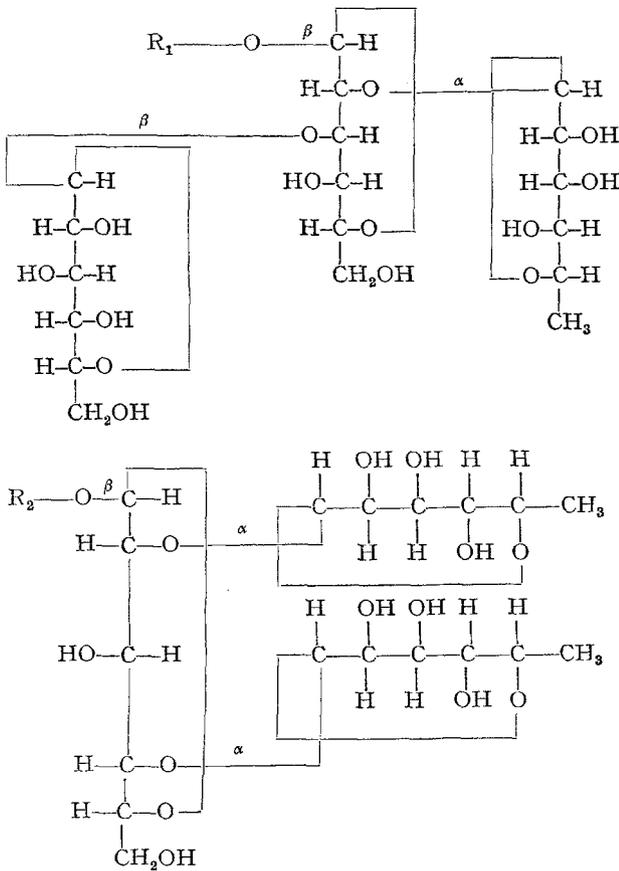
In dem Tetrosid aus der Serie der *Acaulia* ist ein xylosehaltiges Tetrasaccharid, im Solacaulin ein xylosehaltiges Trisaccharid an Solanidin, also ein Aglykon mit Doppelbindung, gebunden.

Die intermediär wirksamen Alkaloide β_1 -Tomatin (32), β_1 -Demissin und Dihydro- α -solanin (29, 46, 47, 50) besitzen eine reziprok mittelständige Zusammensetzung. Hier ist ein xylosetreies Trisaccharid mit einem gesättigten Aglykon (Tomatidin bzw. Demissidin) verbunden.

Alle genannten Alkaloide wurden mit Hilfe des Gelatine-Testes auf ihre Larvenwirksamkeit geprüft (9). Die mittelständig wirksamen Alkaloide führten nicht, wie zum Beispiel Tomatin und Demissin, zu einer baldigen Abtötung der Larven, sondern sie bewirkten ein nur teilweises Absterben sowie eine mehr oder weniger große Entwicklungsverzögerung.

Die dargelegten Überlegungen beschäftigten sich mit den Beziehungen zwischen der mehr qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Glykoalkaloide und ihrer Kartoffelkäferwirksamkeit. Es wäre jedoch auch denkbar, daß der spezielle Bau der Kohlenhydratkomponenten sowie die räumliche Anordnung der Atome in den Aglykonen für die Ausbildung der Kartoffelkäferwirksamkeit von Bedeutung sein könn-

ten. Während KUHN und LÖW (26, 29, 30, 31, 32) die Struktur des Kohlenhydrateiles dieser Alkaloidglykoside im wesentlichen klären konnten — es kommen in den nativen Glykosiden vorwiegend verzweigte Zuckerketten vor (Formel 3) — beschäftigten wir uns insbesondere mit der Stereochemie der Aglykone (51, 52).

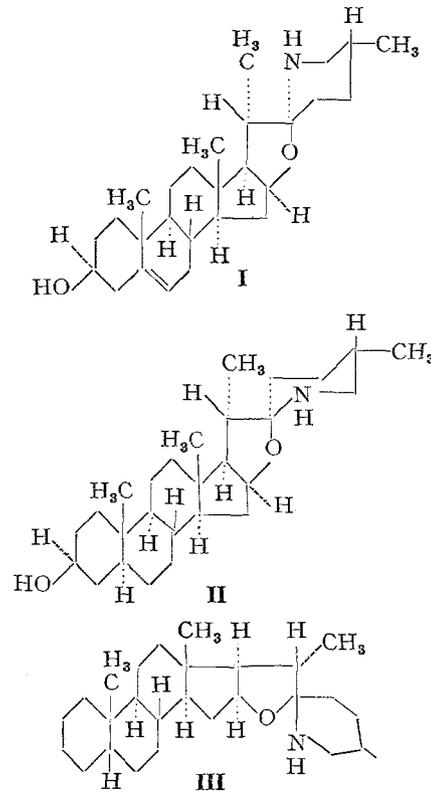


Formel 3. Die Konstitution der Kohlenhydratkomponenten einiger *Solanum*-Alkaloidglykoside:

R_1 = Solanidin: α -Solanin; R_1 = Solasodin: Solasonin;
 R_2 = Solanidin: α -Chaconin; R_2 = Solasodin: Solamargin;
 R_3 = Demissidin: Demissin; R_3 = Tomatidin: Tomatin

Unsere Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß sich die so unterschiedlich wirksamen Alkaloide Solasonin und Tomatin in der Konfiguration und Konstellation ihrer Aglykone, und zwar an den Asymmetrie-

zentren C 22 und C 25, voneinander unterscheiden (Formel 4). Solasodin gehört zur „iso“-D-Serie und Tomatidin zur „normal“-L-Serie. Wir möchten für das heterocyclische Grundgerüst dieser beiden Alkaloide mit Spiroaminoketalstruktur den chemisch-systematischen Namen „Spirosolan“ vorschlagen [vgl. (22)].



Formel 4. Stereochemie der *Solanum*-Alkaloide mit Spiroaminoketalstruktur. I) Solasodin [Solasoden-(5)-ol-(3 β), 22a, 25D-Spirosolen-(5)-ol-(3 β)], II) Tomatidin [5 α -Tomatidanol-(3 β), 5 α , 22b, 25L-Spirosolanol-(3 β)], III) Spirosolan.

Da durch unsere Untersuchungen die Konfiguration an den C-Atomen 25 direkt mit dem D-Glycerinaldehyd in Beziehung gesetzt worden ist, geben die dargestellten Raumformeln dieser Alkaloide nicht nur die relative Konfiguration der einzelnen Asymmetriezentren zueinander, sondern die absolute Konfiguration des Gesamtmoleküls wieder.

Der andersartige stereochemische Aufbau der Aglykone kann jedoch die unterschiedliche Wirksamkeit von Solasonin und Tomatin nicht erklären, denn das unwirksame Solanin und das wirksame Demissin zum Beispiel stimmen in der Konfiguration und Konstellation ihrer Aglykone an den Asymmetriezentren C 22 und C 25 überein. Beide, Solanidin und Demissidin, gehören wie Tomatidin zur „normal“-L-Serie. Lediglich das Solasodin und seine Derivate nehmen in dieser Beziehung eine Sonderstellung ein.

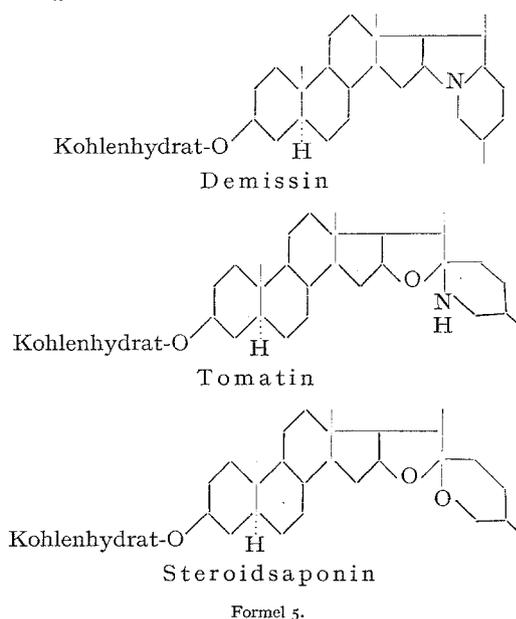
Immer wieder hat man auf den verschiedensten biochemischen Gebieten versucht, solche Beziehungen zwischen Konstitution und biologischer Wirksamkeit aufzufinden, überwiegend ohne großen Erfolg. Auch den hier geäußerten Überlegungen kann nur eine formelle Bedeutung zugesprochen werden. Die chemische Konstitution der wirksamen Alkaloide steht sicherlich nicht unmittelbar, kausal, mit der Resistenzausbildung in Verbindung. Es scheint vielmehr, daß durch eine physikalisch-chemische Zustandsänderung des Gesamtkomplexes, die letzten Endes in der chemischen Konstitution der aktiven Verbindungen ihre

Ursache und ihren Ausdruck findet, das Wirt-Parasit-Verhältnis entscheidend beeinflusst wird. Die grundlegend anders geartete physikalisch-physiologische Potenz der wirksamen Alkaloidglykoside im Vergleich zu den unwirksamen läßt sich aus der veränderten chemischen Struktur dieser Verbindungen ohne weiteres ableiten.

Durch die in den wirksamen und intermediär wirksamen Alkaloiden vorkommenden, eingangs herausgestellten chemisch-konstitutionellen Besonderheiten wird die Polarität der Verbindungen stufenweise erhöht, und zwar einerseits sowohl durch die Tetrasaccharidkomponente im Vergleich zum Trisaccharid als auch durch den Xylose-Anteil im Vergleich zur Rhamnose und andererseits durch das gesättigte Aglykon im Vergleich zu dem ungesättigten. Diese strukturbedingte, bei den unwirksamen Alkaloiden beginnende, über die intermediär wirksamen bis zu den voll wirksamen schrittweise ansteigende Polarität der Moleküle tritt in den unterschiedlichen Eigenschaften dieser Substanzen in Erscheinung.

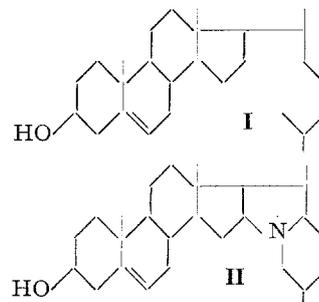
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die pharmakologische und toxikologische Wirkung der *Solanum*-Alkaloide auf den Säugetierorganismus prüften wir die hämolytische Aktivität dieser Alkaloidglykoside. Es stellte sich dabei heraus, daß die käferwirksamen Alkaloide Demissin und Tomatin eine wesentlich stärkere Wirkung zeigten als die käferunwirksamen Alkaloide Solanin¹ und Solasonin, das heißt, die stärker polaren Alkaloide besitzen eine größere Affinität zum Blut-Cholesterin als die weniger polaren.

Auch Steroidsaponine, die bekanntlich mit den *Solanum*-Alkaloiden chemisch und auch biogenetisch nahe verwandt sind (52) (Formel 5), besitzen im allgemeinen die Fähigkeit zur Cholesterinbindung, sind also hämolytisch aktiv. Von uns durchgeführte Testungen mit Digitonin, Saponinum album, Sapotoxin usw. bestätigten unsere Vermutung (47), daß diese ebenfalls — wie Tomatin und Demissin — als „Verfälschungsmittel“ für den Kartoffelkäfer wirksam sein können (9).



¹ Die hämolytische Wirksamkeit des Solanins ist seit längerem bekannt und wurde bereits verschiedentlich eingehend untersucht [vgl. (14, 15, 21)].

In diesem Zusammenhang machten wir weiterhin die Beobachtung, daß die *Solanum*-Alkaloidglykoside — und wiederum in besonderem Maße die käferwirksamen — wie zahlreiche Saponine auch in vitro aus alkoholischer Lösung mit Cholesterin schwer lösliche Fällungen geben. Es bilden sich Molekülverbindungen im Mol-Verhältnis 1:1, die man zum Beispiel als Cholesterin-Tomatid, -Demissid usw. bezeichnen könnte¹. Interessant ist, daß aus einer schwach sauren alkoholischen Alkaloidlösung, also unter p_H -Bedingungen, wie sie auch in der pflanzlichen Zelle auftreten, nur die käferwirksamen Tetroside eine Fällung geben, nicht aber die unwirksamen Trioside vom Typ des Solanin und Solasonin. Eine ähnliche p_H -Abhängigkeit wurde auch bei der Hämolyse beobachtet. Es konnte also auch hier festgestellt werden, daß mit steigender Polarität die Cholesterin-Bindungsfähigkeit der *Solanum*-Alkaloide zunimmt.



Formel 6. I. Cholesterin; II. Solanidin.

Cholesterin ist ein typisches Zoosterin (Formel 6). Die Konstitution und Konfiguration seines Kohlenstoffgerüsts ist genau die gleiche wie jene der *Solanum*-Alkaloide. Wie diese hat auch das Cholesterin eine 3β -ständige OH-Gruppe.

Die Affinität der Saponine und *Solanum*-Alkaloide zu den Sterinen ist nicht auf das Cholesterin allein beschränkt. Fast alle Steroide mit einer 3β -Oxygruppe werden durch diese Agentien gebunden, so auch fast alle Phytosterine. Auch Alkohole, Farbstoffe usw. können mit den Saponinen und *Solanum*-Alkaloidglykosiden „Molekülverbindungen“ eingehen.

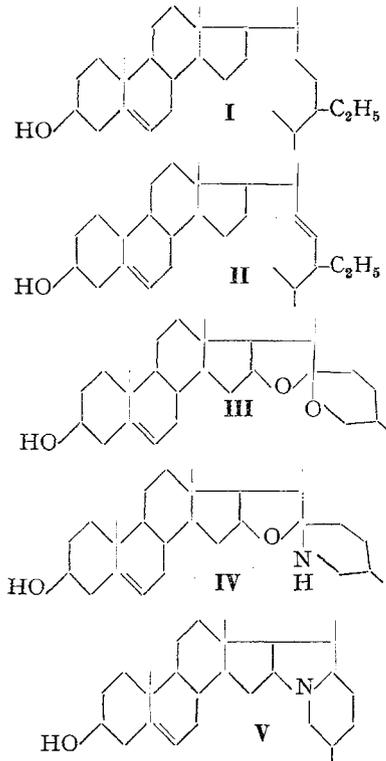
Seit einiger Zeit ist bekannt, daß Insekten bis auf wenige Ausnahmen für ihre Entwicklung Steroide benötigen. Während sie im allgemeinen in der Lage sind, neutrale Fette aus andersartigen pflanzlichen Nährstoffen zu bilden, kommt ihnen diese Fähigkeit hinsichtlich weiterer Lipide, vor allem in bezug auf die Steroide, nicht oder in nur untergeordnetem Maße zu. Sie sind im wesentlichen darauf angewiesen, ihren Steroidbedarf aus der Nahrung zu decken. Von den verschiedensten Arbeitskreisen (2, 3, 6, 36, 37, 38, 58) wurden in den letzten Jahren Untersuchungen durchgeführt, um den Steroidbedarf der Insekten und die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution dieser Verbindungen und ihrer wachstumsregulierenden Fähigkeit zu klären. Diese Arbeiten führten bei einigen Insektengruppen zu dem Ergebnis, daß vor allem ungesättigte Steroide einen positiven Effekt auf das Wachstum der Larven zeigen und darüber hinaus für ihre Verpuppung notwendig sind. Gesättigte Steroide sind nicht in der Lage, die ungesättigten zu

¹ Eine derartige Molekülverbindung aus Cholesterin und Solanin wurde bereits von WINDAUS (68) beschrieben. Kürzlich wurde von SANDER (44) und von SCHULZ und SANDER (55) Cholesterin-Tomatid dargestellt.

ersetzen, im Gegenteil, sie bewirken oft zusätzlich eine wesentliche Wachstumshemmung. Die Insektenlarve ist vermutlich nicht in der Lage, eine Dehydrierung gesättigter Sterinringssysteme durchzuführen.

Auch die Kartoffelkäferresistenz verschiedener Pflanzen könnte mit ähnlichen Erscheinungen in Verbindung stehen. Wir sind der Ansicht, daß durch die käferwirksamen, hoch polaren Alkaloidglykoside die für die Larvenentwicklung lebensnotwendigen Steroide blockiert werden. Darüber hinaus könnte nach dem eben Gesagten den gesättigten *Solanum*-Steroidalkaloiden vom Typ des Demissidin und Tomatidin zusätzlich eine hemmende Wirkung zugesprochen werden.

Die oben erwähnten Befunde hinsichtlich des Nahrungswertes der Kartoffel für den Kartoffelkäfer, insbesondere die Hinweise auf die eventuelle Bedeutung der Lipide, stehen mit dieser Erklärung im Einklang. Aus *Solanum tuberosum* konnten bisher ausschließlich nur Δ^5 -ungesättigte Steroide, jedoch keine gesättigten, isoliert werden, und zwar von SCHWARTZ und WALL (56) β -Sitosterin und Stigmasterin, von uns (52) Yamogenin und Δ^5 -Tomatidenol-(3β) sowie von KUHN, LÖW (25) und anderen Solanidin und seine verschiedenen Glykoside (Formel 7).



Formel 7. Aus *Solanum tuberosum* isolierte Steroide: I) β -Sitosterin, II) Stigmasterin, III) Yamogenin (stereoisomer mit Diosgenin), IV) Δ^5 -Tomatidenol-(3β) (stereoisomer mit Solasodin, vgl. Formel 4), V) Solanidin.

Die entwicklungs- und fertilitätshemmende Wirkung einiger *Solanum*-Alkaloide auf den Kartoffelkäfer ließe sich mit der Beeinflussung des Steroidstoffwechsels wohl ohne weiteres deuten. Die durch diese Alkaloide bedingte „Vergällung“ des Futters scheint eine komplexere Erscheinung zu sein, die insbesondere sinnesphysiologisch noch weitgehend ungeklärt ist. Wir möchten auch hierfür die erhöhte Polarität der wirksamen Verbindungen nicht ausschließen.

Wie die Saponine, so sind auch die verwandten *Solanum*-Alkaloidglykoside oberflächenaktiv. Die erhöhte Oberflächenaktivität macht sich besonders in der ver-

größerten Schaumkraft, Benetzung- und Emulgierfähigkeit der wäßrigen Lösungen bemerkbar. Sie ist bei den käferwirksamen Alkaloiden auf Grund der erhöhten Polarität ihrer Moleküle größer als bei den unwirksamen. Es besteht also auch hier eine gewisse Korrelation. Ob durch eine extreme Veränderung der Oberflächenspannungsverhältnisse, die natürlich mit mannigfachen Permeabilitäts- und weiteren zellphysiologischen Beeinflussungen verbunden sein könnte, eine allgemeine geschmackliche Vergällung des Futters für den Kartoffelkäfer bewirkt werden kann, bedarf einer weiteren experimentellen Nachprüfung. Wir glauben aber auf Grund unserer bisherigen Befunde schon sagen zu dürfen, daß auch biophysikalische Vorgänge die Resistenzausbildung entscheidend beeinflussen können.

Eine derartige biophysikalische Deutung entomologischer Geruchs- und Geschmacksvorgänge und der hiermit verbundenen Resistenzerscheinungen ist auch von weiteren Forschern in Erwägung gezogen worden. DETHIER, ein hervorragender Kenner dieses Gebietes, sagte kürzlich in einem Vortrag (13):

„In the light of our present knowledge it is highly probable that the process of olfaction and the process of taste are more nearly biophysical than biochemical reactions“.

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung eigener, zum Teil noch unveröffentlichter Arbeiten werden unsere heutigen Kenntnisse über die natürlichen pflanzlichen Resistenzstoffe gegen den Kartoffelkäfer kritisch zusammengefaßt.

Ein besonderes Interesse besitzen in diesem Zusammenhang die in *Solanum*- und *Lycopersicon*-Arten vorkommenden Alkaloidglykoside. Einige dieser Alkaloide wirken abschreckend auf die Larven des Kartoffelkäfers, so z. B. Tomatin, Demissin, zwei Alkaloidtetroside aus *S. polyadenium* und der Wildkartoffelserie der *Acaulia*, ein *dulcamara*-Alkaloid sowie die in *S. chacoense* aufgefundenen Leptine. Andere wiederum, wie z. B. α -Solanin, α -Chaconin, Solasonin und Solamargin, besitzen diese Schutzwirkung nicht.

Untersuchungen, die zur Klärung der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution dieser Alkaloide und ihrer Kartoffelkäferwirksamkeit durchgeführt wurden, deuten darauf hin, daß die speziellen konstitutionellen Verschiedenheiten nur indirekt, die durch diese bedingte Veränderung der biophysikalischen Eigenschaften jedoch direkt für die unterschiedliche Wirksamkeit verantwortlich zu machen sind. Durch die konstitutionellen Besonderheiten der wirksamen Alkaloidglykoside wird die Polarität der Moleküle wesentlich vergrößert, und zwar sowohl durch die Tetrasaccharidkomponente im Vergleich zur Trisaccharidkomponente als auch durch den Xylose-Anteil und das gesättigte Aglykon im Vergleich zu dem Rhamnose-Anteil und dem ungesättigten Aglykon.

Die erhöhte Polarität der wirksamen Alkaloide findet ihren Ausdruck in einer vergrößerten Affinität dieser Alkaloide zu den Sterinen. Es bilden sich — so ähnlich wie mit dem Steroidsaponin Digitonin — Molekülverbindungen, wodurch die für das Insekt essentiellen Phytosterine blockiert zu werden scheinen.

Wie die Saponine, so sind auch die verwandten *Solanum*-Alkaloidglykoside oberflächenaktiv, und zwar

tritt diese Eigenschaft bei den larvenwirksamen Alkaloiden auf Grund der erhöhten Polarität ihrer Moleküle stärker in Erscheinung als bei den unwirksamen Alkaloiden. Wir vermuten, daß im Zusammenhang mit einer derartigen extremen Veränderung der Oberflächenspannungsverhältnisse durch biophysikalische Beeinflussung der Permeabilitäts- und weiterer zellphysiologischer Vorgänge eine geschmackliche Vergällung des Futters für die Larven des Kartoffelkäfers bewirkt wird.

Literatur

1. BARANOWA, W. S. u. T. W. STEPANOWA: Über einige biochemische Unterschiede von Kartoffelarten im Zusammenhang mit ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer (*Leptinotarsa decemlineata* SAY). Der Kartoffelkäfer 1, 112—117 (1955) [russisch]. — 2. BERGMANN, E. D. u. Z. H. LEVINSON: Steroid requirements of housefly larvae. Nature [London] 173, 211—212 (1954). — 3. BLOCH, K., R. G. LANGDON, A. J. CLARK u. G. FRAENKEL: Impaired steroid biogenesis in insect larvae. Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 21, 176 (1956). — 4. BRIGGS, L. H., E. G. BROOKER, W. E. HARVEY u. A. L. ODELL: *Solanum* alkaloids. Part VIII. Solamargine, a new alkaloid from *Solanum marginatum*. J. chem. Soc. [London] 1952, 3587—3591. — 5. BRÜCHER, H.: Cytologische und ökologische Beobachtungen an nordargentinischen *Solanum*-Arten der Section *Tuberarium*. I. Die Wildkartoffel-Arten des Aconquija-Gebirges. Züchter 24, 281—29 (1954); Kritische Betrachtungen zur Nomenklatur argentinischer Wildkartoffeln. I. Die Serie *Commersoniana*. Züchter 26, 97—106 (1956). — 6. BRUST, M. u. G. FRAENKEL: The nutritional requirements of the larvae of a blowfly — *Phormia regina*. Physiol. Zool. 28, 186—204 (1955). — 7. BUHR, H.: Beobachtungen über Parasitenbefall an Pflöpfungen und Chimären von Pflanzen. Züchter 24, 185—193 (1954). — 8. BUHR, H.: Probleme der Kartoffelkäferresistenzzüchtung. Pflanzenschutzkongreß in Berlin vom 11.—16. 7. 1955, Kongreßbericht S. 105—130. — 9. BUHR, H., R. TOBALL u. K. SCHREIBER, Mühlihausen/Thür. [unveröffentlicht]. — 10. CHAUVIN, R. Nouvelles recherches sur les substances qui attirent le Doryphore (*L. decemlineata* SAY) vers la pomme de terre. Ann. Inst. nat. Rech. agronom. 1952, 303—308. — 11. CHIN, CH.-T.: Studies on the physiological relations between the larvae of *Leptinotarsa decemlineata* SAY and some solanaceous plants. Diss. Amsterdam-Wageningen 1950. — 12. CROMBIE, L., S. H. DANDEGAONKER u. K. B. SIMPSON: Amides of vegetable origin. Part VI. Synthesis of capsaicin. J. chem. Soc. [London] 1955, 1025—1027. — 13. DETHIER, V. G.: Chemoreceptor mechanisms. Molecular Structure and Functional Activity of Nerve Cells, Publ. No. 1 of Amer. Inst. of Biol. Sci. 1—30 (1956). — 14. FISCHER, R.: Der Einfluß der Wasserstoffionkonzentration auf die Solanin-Hämolyse. Biochem. Z. 209, 319—325 (1927). — 15. FISCHER, R. u. J. THEILE: Über den Solaninnachweis in der Kartoffel mit Blutgelatine. Österr. bot. Z. 78, 325—334 (1929). — 16. GRISON, P.: Action des lécitines sur la fécondité du Doryphore. C. R. Acad. Sci. 227, 1172—1174 (1948). — 17. HENNIGER, H.: Zur Methodik der Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Kartoffelhybriden gegenüber Entwicklungsstadien des Kartoffelkäfers (*Leptinotarsa decemlineata* SAY). Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] N. F. 9, 13—18 (1955). — 18. HESSE, G. u. R. MEIER: Über einen Stoff, der bei der Futterwahl des Kartoffelkäfers eine Rolle spielt. Lockstoffe bei Insekten, I. Mitteilung. Angew. Chem. 62, 502—506 (1950). — 19. JERMY, T.: Beobachtungen über den Kartoffelkäfer in Ungarn. Magyar Tudom. akad. biol. és agrártudom. osztályának Közl. 2, 271—296 (1951) [ungarisch]. — 20. KÖNIG, P. u. G. KOELLE: Solanaceen als Wirtspflanzen des Kartoffelkäfers. Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz 57, 172—177 (1950). — 21. KÖNIG, H. u. A. STAFFE: Beitrag zur Wirkung des Solanins auf Blutbild und -katalase beim Schaf. Dtsch. tierärztl. Wschr. 60, 150—153 (1953). — 22. Konferenz der „CIBA Foundation“ vom 30. 5.—1. 6. 1950 in London: Vorschläge zur Nomenklatur der Steroide. Helv. chim. Acta 34, 1680—1695 (1951). — 23. KUHN, R. u. A. GAUHE: Über die Bedeutung des Demissins für die Resistenz von *Solanum demissum* gegen die Larven des Kartoffelkäfers. Z. Naturforsch. 2b, 407—409 (1947). — 24. KUHN, R. u. I. LÖW: Über Demissin, ein Alkaloidglykosid aus den Blättern von *Solanum demissum*. Chem. Ber. 80, 406—410 (1947). — 25. KUHN, R. u. I. LÖW: Die Konstitution des Solanins. Angew. Chem. 66, 639 (1954). — 26. KUHN, R. u. I. LÖW: Die Alkaloidglykoside der Blätter von *Solanum aviculare*. Chem. Ber. 88, 289—294 (1955). — 27. KUHN, R. u. I. LÖW: Chaconin. Biochemistry of Nitrogen, Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A. II. Chemica 60, 488—495 (1955). — 28. KUHN, R. u. I. LÖW: Neue Alkaloidglykoside in den Blättern von *Solanum chacoense*. Angew. Chem. 69, 236 (1957). — 29. KUHN, R., I. LÖW u. H. TRISCHMANN: Die Konstitution des Solanins. Chem. Ber. 88, 1492—1507 (1955). — 30. KUHN, R., I. LÖW u. H. TRISCHMANN: Die Konstitution des α -Chaconins. Chem. Ber. 88, 1690—1693 (1955). — 31. KUHN, R., I. LÖW u. H. TRISCHMANN: Die Konstitution des Tomatins. Angew. Chem. 68, 212 (1956). — 32. KUHN, R., I. LÖW u. H. TRISCHMANN: Die Konstitution der Lycotetraose. Chem. Ber. 90, 203—218 (1957). — 33. LANGENBUCH, R.: Beitrag zur Klärung der Ursache der Kartoffelkäferresistenz der Wildkartoffel *Solanum polyadenium* GREENM. Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienstes [Braunschweig] 3, 69—71 (1951). — 34. LANGENBUCH, R.: Ist das Fehlen eines „Fraßstoffes“ oder das Vorhandensein eines „Vergällungsstoffes“ die Ursache für die Resistenz der Wildkartoffel *Solanum chacoense* BITT. gegenüber dem Kartoffelkäfer? — Zugleich ein Beitrag zur Frage der Monophagie des Kartoffelkäfers. Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz 59, 179—189 (1952). — 35. LARTSCHENKO, K. I.: Besonderheiten der Kartoffelkäfer-Entwicklung und Vermehrung im Zusammenhang mit den Ernährungsbedingungen. Vortrag anlässlich der Intern. wiss. Konferenz über das Kartoffelkäferproblem vom 23. 10. bis 2. 11. 1956 in Moskau-Leningrad [russisch]. — 36. LEVINSON, Z. H. u. P. H. SILVERMAN: Studies on the lipides of *Musca vicina* during growth and metamorphosis. Biochem. J. 58, 294—297 (1954). — 37. NOLAND, J. L.: Sterol metabolism in insects. I. Utilization of cholesterol derivatives by the cockroach *Blattella germanica* L. Arch. Biochem. Biophysics 48, 370—379 (1954). — 38. NOLAND, J. L.: Sterol metabolism in insects. II. Inhibition of cholesterol utilization by structural analogs. Arch. Biochem. Biophysics 52, 323—330 (1954). — 39. PETROTSCHENKO, E. I.: Die chromatographische Untersuchung der Kohlenhydratkomponenten der Glykoalkaloide der Solanaceen. Ber. Akad. Wiss. UdSSR 90, 841—842 (1953) [russisch]. — 40. PETROTSCHENKO, E. I.: Untersuchungen über die Eigenschaften, die Verteilung und die Umwandlungen der Glykoalkaloide in den Nachtschattengewächsen. Diss. Moskau 1953, 15 Seiten [russisch]. — 41. PETROTSCHENKO, E. I.: Die Glykoalkaloide der Solanaceen. Advances mod. Biol. 12, 19—32 (1956) [russisch]. — 42. PROKOSCHEW, S. M. u. E. I. PETROTSCHENKO: Die Natur der Glykoalkaloide einiger Wildkartoffelarten. Ber. Akad. Wiss. UdSSR 74, 541—544 (1950) [russisch]. — 43. PROKOSCHEW, S. M., E. I. PETROTSCHENKO u. W. S. BARANOWA: Die Glykoalkaloide knollentragender *Solanum*-Arten in ihrer Beziehung zu der Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer. Ber. Akad. Wiss. UdSSR 82, 955—958 (1952) [russisch]. — 44. SANDER, H.: Studien über Bildung und Abbau von Tomatin in der Tomatenpflanze. Diss. Berlin 1956, 77 Seiten. — 45. SCHAPER, P.: Beitrag zur Resistenz des *Solanum chacoense* (BITT.) gegen den Kartoffelkäfer (*Leptinotarsa decemlineata* SAY). Der Züchter 23, 115—121 (1953). — 46. SCHREIBER, K.: Über die Glykoalkaloide der Solanaceen. Diss. Rostock 1953, 162 Seiten. — 47. SCHREIBER, K.: Die Glykoalkaloide der Solanaceen. Chem. Techn. 6, 648—658 (1954). — 48. SCHREIBER, K.: *Solanum*-Alkaloide. I. Mittelteil: Solacaulin, ein neues Glykoalkaloid aus den Blättern von *Solanum acaule*. Chem. Ber. 87, 1007—1010 (1954). — 49. SCHREIBER, K.: *Solanum*-Alkaloide. IV. Mitteilung: Über die Glykoalkaloide einiger Wildkartoffeln der Ser. *Commersoniana*. Pharmazie 10, 379—386 (1955). — 50. SCHREIBER, K.: Die Bedeutung der *Solanum*-Alkaloidglykoside für die Kartoffelkäferresistenz. Die Kulturpflanze, Beiheft 1, 239 bis 246 (1956). — 51. SCHREIBER, K.: Die Stereochemie der *Solanum*-Alkaloide. Vortrag anlässlich der Chemiedozen-

tentagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 18. 5. 1956 in Jena [vgl. Chem. Techn. 8, 628 (1956)]. — 52. SCHREIBER, K.: Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der *Solanum*-Alkaloide. Vortrag anlässlich der Arbeitstagung „Biochemie und Physiologie der Alkaloide“ am 11. 10. 1956 in Quedlinburg, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1957 [im Druck]; Isolierung von Δ^8 -Tomatidenol-(3 β) und Yamogenin aus *Solanum tuberosum*. *Solanum*-Alkaloide. V. Mitteil., Angew. Chem. 69, 483 (1957). — 53. SCHREIBER, K.: The alkaloids from *Solanum nigrum* L. Vortrag anlässlich des XVI. Intern. Kongresses für reine und angewandte Chemie am 20. 7. 1957 in Paris. — 54. SCHULTE, K. E. u. H. M. KRÜGER: Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Capsaicin in Drogen. Z. analyt. Chem. 147, 266—270 (1955). — 55. SCHULZ G. u. H. SANDER: Über Cholesterin-Tomatid. Eine neue Molekülverbindung zur Analyse und präparativen Gewinnung von Steroiden. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1957 [im Druck]. — 56. SCHWARTZ, J. J. u. M. E. WALL: Steroids and steroidal sapogenins. XXIX. Isolation of the sterols of the white potato. J. Amer. chem. Soc. 77, 5442—5443 (1955). — 57. SEMBNER, G.: Mühlhausen/Thür. [unveröffentlicht]. — 58. SILVERMAN, P. H. u. Z. H. LEVINSON: Lipide requirements of the larva of *Musca vicina* reared under nonaseptic conditions. Biochem. J. 58, 291—294 (1954). — 59. STEPANOWA, T. W. u. N. N. MIRONOWA: Der Einfluß von Solanaceen-Glykoalkaloiden auf die Entwicklung der Larven des Kartoffelkäfers (*Leptinotarsa decemlineata* SAY). Der Kartoffelkäfer 1, 103—111 (1955) [russisch]. — 60. THORSTEINSON, A. J.: The olfactory and gustatory influence of chemical

constituents of plants on food finding and feeding behaviour of phytophagous insects. Vortrag anlässlich des Symposiums „Insect and Foodplant“ am 27. 5. 1957 in Wageningen. — 61. TOROKA, M.: Breeding potatoes with resistance to the Colorado beetle, Amer. Potato J. 27, 263—271 (1950). — 62. TOROKA, M.: Die Käferresistenz der Ser. *Commerstoniana* von *Solanum* Sect. *Tuberosum*. Der Züchter 24, 138—139 (1954). — 63. TROUVELOT, B. u. R. BUSNEL: Modification du rythme des battlements cardiaques chez les larves du Doryphore (*Leptinotarsa decemlineata* SAY), suivant les *Solanum* dont elles se nourrissent. C. R. Acad. Sci. 205, 1171—1173 (1937). — 64. TROUVELOT, B. u. P. GRISON: Variations de fécondité du *Leptinotarsa decemlineata* SAY avec les *Solanum* tubérifères consommés par l'insecte. C. R. Acad. Sci. 201, 1053—1054 (1935). — 65. TUZSON, J.: Papierchromatographische Trennung der *Solanum*-Alkaloidglykone. Naturwissenschaften 43, 198 (1956). — 66. TUZSON, P. u. Z. KISS: Acta chim. Acad. Sci. hung. [im Druck]. — 67. WĘGOREK, W.: Ergebnisse der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Kartoffelkäfers in Polen. Vortrag anlässlich der Intern. wiss. Konferenz über das Kartoffelkäferproblem vom 23. 10. — 2. 11. 1956 in Moskau-Leningrad [russisch]. — 68. WINDAUS, A.: Über die Entgiftung der Saponine durch Cholesterin. Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 238—246 (1909). — 69. WOJCIECHOWSKI, J., J. GIEBEL, K. GLOGOWSKI, S. SZYMAŃSKI u. Z. ZWOLIŃSKA-SNIATAŁOWA: The forming of some compounds contained in leaves of several potato varieties during the vegetation period. Roczniki Nauk rolniczych [Polish agric. Annu.] 74, A 2, 259—285 (1957) [polnisch mit engl. Zusammenfassung].

Aus dem Institut für Pflanzenbau, Düngung und Bodenkunde, Abteilung für Futterpflanzen in Poznań

Eine neue Methode zur Colchicinbehandlung der Gräser

Von DZIERŻYKRAJ HULEWICZ

Trotz der vielen veröffentlichten Arbeiten über die Methoden der Colchicinanwendung zwecks Vervielfältigung der Chromosomenzahl bietet sie bei vielen Pflanzenarten immer noch erhebliche Schwierigkeiten. Das betrifft vor allem die Monokotylen, bei welchen der Vegetationskegel besonders niedrig liegt und schwer aufzufinden ist. Es scheint uns daher zweckmäßig zu sein, die in unserem Institut ausgearbeitete und angewandte Methode zur Colchicinbehandlung der Gräser zu beschreiben, um so mehr als sie die bisherigen Schwierigkeiten aufhebt. Im Grunde hat sie etwas mit der von ESSER (1952) veröffentlichten Methode gemeinsam, indem man besonders auf den Schutz der Keimwurzeln Wert legt; unsere Methode ist jedoch leicht ausführbar und billig, da die Colchicinlösung mehrere Male benutzt werden kann.

Das Ausgangsmaterial an Gräsernsamen, das aus den natürlichen Wiesen und Weiden bezogen wird, hat gewöhnlich eine niedrige und schwach ausgeglichene Keimkraft. Diese und auch ein guter Gesundheitszustand der Samen sind aber bei der Anwendung der Colchicinmethode von großer Bedeutung. Zuerst wäscht man daher die Samen zehn Minuten lang in einer 0,1 proz. Sublimatlösung, worauf eine gründliche Abspülung mit sterilem Wasser folgt. Danach werden die Samen auf Filtrierpapier in Petrischalen eingequollen. Sogleich nachdem die Wurzelspitzen die Mikropylen durchbohrt haben, werden die in bezug auf die Keimenergie nun ausgeglichenen Samen in neue Petrischalen übertragen. Diese Schalen sind zur Hälfte mit 1,3% Agar mit 50% Knopscher Lösung gefüllt. Die Wurzeln wachsen nun im Agar in die Länge und sind

somit gegen die vernichtende Wirkung der danach angewandten Colchicinlösung geschützt.

Wenn die Coleoptilen eine Länge von etwa 1,5 cm erreicht haben, werden sie möglichst niedrig über dem Vegetationskegel mit einer Schere abgeschnitten. Dann füllt man die Petrischalen mit der entsprechenden Colchicinlösung und legt sie in einen Exsikkator oder ein anderes luftdichtes Gefäß, aus dem die Luft mittels einer Vakuumpumpe entfernt wird. Man erzielt hierdurch eine bessere Adhäsie der Colchicinlösung zum Gewebe, da die Luftblasen, die am Gewebe haften, entfernt werden. Wo eine Vakuumpumpe nicht zu haben ist, empfiehlt es sich, die Coleoptilen erst unter der Oberfläche der Colchicinlösung abzuschneiden. Nach bestimmter Zeit gießt man die Colchicinlösung aus der Petrischale ab, worauf die Sämlinge nach halbstündiger Abspülung im Leitungswasser in Kästchen im Glashaus aufgezogen werden.

Die angewandten Konzentrationen der Colchicinlösung lagen in den bei uns durchgeführten Proben zwischen 0,2% und 0,4%. Wie sich aus den bisherigen Versuchen ergibt, muß das Produkt der Konzentration und der Zeitdauer der Colchicinbehandlung (DOUWES 1952) für jede Grasart gesondert ausprobiert werden.

Es wurden z. B. große Unterschiede in der notwendigen Eintauchdauer zwischen *Phalaris arundinacea* und *Festuca pratensis* beobachtet. Während bei der ersten schon nach einer Eintauchdauer von 45 min fast alle behandelten Sämlinge beträchtliche Verunstaltungen aufwiesen, die mit einer großen Zahl von polyploiden Zellen verknüpft waren, beanspruchte *Festuca* eine vierstündige Behandlung.