

Toxische Inhaltsstoffe von Nahrungspflanzen¹

von Klaus Schreiber

(Eingegangen am 22. Januar 1968)

Natürlich vorkommende toxische Inhaltsstoffe von Nahrungsmitteln tierischer Herkunft sind relativ selten. Wesentlich häufiger findet man solche in Nahrungsmitteln pflanzlichen Ursprungs. Die Mannigfaltigkeit und Ursprünglichkeit des pflanzlichen Stoffwechsels führt zu einer im Vergleich zum tierischen Stoffwechsel viel größeren Zahl unterschiedlicher Substanzen, den sogenannten sekundären Pflanzenstoffen. Die physiologische und insbesondere pharmakologische Aktivität, aber auch die Toxizität vieler dieser Verbindungen ist seit langem bekannt und tritt uns in den zahlreichen Gift- und Arzneipflanzen, den rauschgifthaltigen Drogen und in manchen Genußmitteln entgegen. Von den etwa 750000 Pflanzenarten der Erde (ausschließlich Pilze und Bakterien) wird lediglich ein kleiner Anteil, und zwar weniger als 0,3%, für die menschliche Ernährung in irgendeiner Form verwendet. Durch fortlaufende Selektion und Züchtung schuf man im Verlauf der Menschheitsgeschichte aus den ersten primitiven Nutzpflanzen schließlich hochwertige Kulturpflanzen mit wesentlich gesteigerter Leistungsfähigkeit und hohem Nahrungswert, besseren Resistenzeigenschaften gegenüber vielen Krankheiten und Schädlingen, mit angenehmem Geschmack sowie mit einem möglichst niedrigen Gehalt an unerwünschten, d. h. unter anderem auch toxischen Bestandteilen.

Über die in ernährungsphysiologischer Hinsicht wichtigen Hauptbestandteile der meisten Nahrungspflanzen sowie der Nahrungsmittel pflanzlichen Ursprungs sind wir heute gut unterrichtet. Nach Standardvorschriften läßt sich ihr Protein-, Kohlenhydrat- und Fettgehalt, die Aschebestandteile sowie Art und Menge der vorkommenden Vitamine, essentiellen Aminosäuren usw. analysieren. Aber neben diesen traditionellen Hauptkomponenten kommen meist in geringen Mengen zahlreiche weitere, vielfach noch unbekannte Inhaltsstoffe vor, die sich auf Grund ihrer Vielfältigkeit sehr schwer erfassen lassen, denen jedoch häufig eine physiologische Wirksamkeit, gelegentlich auch eine Toxizität zukommt.

Lange bekannt ist beispielsweise die Giftigkeit bitterer Mandeln oder alkaloidreicher Kartoffeln. Auch das Wissen um die relative Unverträglichkeit

¹ Teil eines Vortrags vor der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle am 14. 2. 1967.

großer Mengen von Rhabarber und Spinat dürfte sich allgemein durchgesetzt haben. Beide besitzen in bestimmten Entwicklungsstadien einen hohen Gehalt an giftiger Oxalsäure, durch welche insbesondere die Calciumresorption und der Calciumstoffwechsel gestört werden. Spinat gehört außerdem zu den nitratakkumulierenden Pflanzen. Durch die Darmflora bzw. bei unsachgemäßer Aufbewahrung des gekochten Gemüses kann Nitrat zu dem hochtoxischen Nitrit reduziert werden, wodurch bereits schwere Vergiftungen verursacht wurden. Auch andere Nahrungspflanzen, beispielsweise Zucker- und Futterrüben, Mais, Grünhafer und als Gemüse verwendete *Amaranthus*-Arten, können unter bestimmten Bedingungen hohe Nitrat-Gehalte aufweisen (Becker 1967).

Die Kenntnisse über ein Vorkommen physiologisch aktiver sekundärer Pflanzenstoffe auch in wichtigen pflanzlichen Nahrungsmitteln hat in den letzten Jahrzehnten exponentiell zugenommen (vgl. u. a. Neukom 1963, Coon 1966). Diese stürmische Entwicklung der Naturstoffchemie im allgemeinen und der Phytochemie im besonderen ist bedingt und gekennzeichnet vor allem durch die erzielten methodischen Fortschritte sowie durch die systematische Suche nach neuen interessanten Verbindungen auf der Grundlage orientierender phytochemischer und biologischer Screening-Untersuchungen an umfangreichen Pflanzensortimenten (vgl. Farnsworth 1966). Solche großen Forschungsvorhaben konnten nur dadurch realisiert werden, daß statt der konventionellen Untersuchungsverfahren neue Mikromethoden, wie beispielsweise die Dünnschicht- und Gaschromatographie, sowie rationellere und aussagereichere physikalische Untersuchungsmethoden, z. B. Massenspektrometrie, kernmagnetische Resonanz, Spektropolarimetrie und Röntgenkristallstrukturanalyse, eingesetzt wurden. So werden heute in ständig zunehmendem Umfang neue Verbindungen aus Pflanzen isoliert, in ihrer chemischen Konstitution und Raumstruktur aufgeklärt sowie schließlich auf ihre physiologische Aktivität sowohl hinsichtlich des pflanzlichen als auch des tierischen und menschlichen Organismus untersucht.

Diese Entwicklung ist für das Beispiel der Aminosäuren in Abb. 1 graphisch dargestellt worden (vgl. Tschiersch 1966). Danach hat sich die Zahl der in Proteinen vorkommenden Aminosäuren seit 1935 kaum geändert, während die Anzahl der bekannten nichtproteinogenen Aminosäuren, vor allem in den letzten Jahren, exponentiell anstieg.

Zu den freien Aminosäuren höherer Pflanzen gehören auch einige toxische (vgl. Tschiersch 1966), so z. B. das Mimosin (I) aus *Mimosa pudica* L. und *Leucaena glauca* Bentham (vgl. Karrer 1958), das als Antimetabolit des Tyrosins wirksam ist und sich bei Tieren durch eine Hemmung des Haarwachstums sowie Haarausfall äußert (Crouse und Mitarb. 1962). Eine andere Aminosäure, das erstmals aus Samen der Papilionacee *Canavalia ensiformis* DC. isolierte Canavanin (II) (vgl. Karrer 1958), blockiert den Stoffwechsel des Arginins, von dem sich diese Verbindung lediglich durch Ersatz einer CH_2 -Gruppe durch ein Sauerstoffatom unterscheidet, und zwar unter Ausbildung

der in der Natur seltenen N-O-C-Gruppierung. Diese auch als Jackbohne bezeichnete Papilionacee gehört zu den landwirtschaftlich genutzten Pflanzen der Tropen; sie wird als Viehfutter verwendet, die ausgereiften Hülsen auch als Gemüse zur menschlichen Ernährung. Vergiftungserscheinungen vor allem an Tieren mit sogar tödlichem Ausgang sind wiederholt beobachtet worden (vgl. Tschiersch 1962).

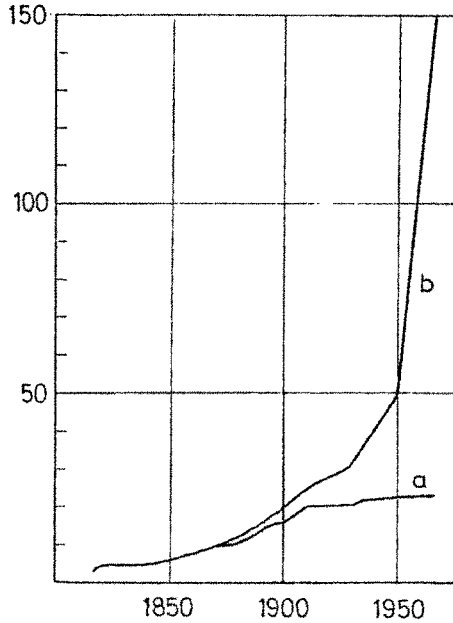


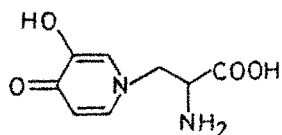
Abb. 1. Zahl der bekannten natürlichen (a) proteinogenen und (b) freien Aminosäuren (nach Tschiersch 1966)

Die Djenkolsäure (III) ist das toxische Prinzip der Djenkolbohnen, *Pithecellobium jiringa* (Jack) Mansf. (vgl. Karrer 1958), deren Genuß bei den Eingeborenen Javas häufig Vergiftungserscheinungen hervorrief. Sie besitzt eine dem Cystin verwandte Struktur und enthält zusätzlich zwischen den beiden Schwefelatomen eine Methylengruppe; vermutlich ist Djenkolsäure ein Antimetabolit des Cystins. Verbindung III wurde später auch aus Samen weiterer *Pithecellobium*-Arten und *Albizia lophantha* Benth. (Gmelin und Mitarb. 1957) sowie ihr N-Acetylderivat aus Samen von *Acacia farnesiana* (L.) Willd. (Gmelin und Mitarb. 1962) isoliert.

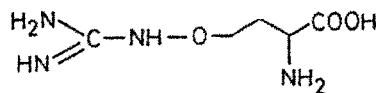
Auch bei einigen Selen-aminosäuren dürfte es sich um Antimetabolite schwefelhaltiger Aminosäuren handeln. Die Toxizität von Selen und seinen Verbindungen ist bereits seit langem bekannt. Bemerkenswert ist, daß einige, auf selenhaltigem Boden wachsende Pflanzen befähigt sind, dieses Element zu akkumulieren, wodurch es gelegentlich zu Selenvergiftungen bei Weidetieren gekommen ist (vgl. Shrift 1964). In diesem Zusammenhang ist ein Vorkommen

u. a. von Selenocystin (IV), Selenomethionin (V) und Selenocystathionin (VI) in Mais, Weizen bzw. Tragant sowie ein Einbau der Se-Aminosäuren in Proteine festgestellt worden (vgl. u. a. Schrift 1958 und 1961).

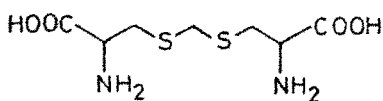
Zu einer weiteren Gruppe außergewöhnlicher Aminosäuren gehören solche, die sich durch das Vorliegen eines Cyclopropanringsystems auszeichnen. Die 1-Amino-cyclopropan-1-carbonsäure (VII) zum Beispiel wurde u. a. in Birnen



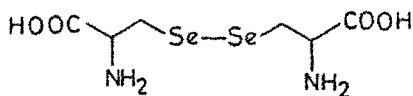
I



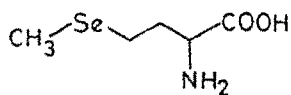
II



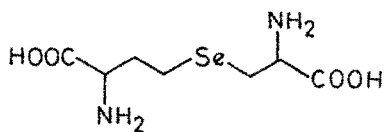
III



IV



V

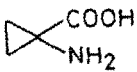


VI

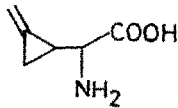
und Äpfeln nachgewiesen (Burroughs 1957), das als Hypoglycin A bezeichnete Methylencyclopropylalanin (IX) in Früchten der auf den westindischen Inseln und in Westafrika beheimateten Sapindacee *Blighia sapida* Koenig, der sogenannten Aki-Pflaume (vgl. Edman 1959). Diese werden speziell von der dortigen ärmeren Bevölkerung häufig gegessen und verursachen eine durch starkes Erbrechen gekennzeichnete Erkrankung, die auf das vorkommende Hypoglycin zurückzuführen ist (Hassall und Reyle 1955). Auch das γ -Glutamyl-Derivat von IX (Hypoglycin B) ist in der Pflanze festgestellt worden (Jöhl und Stoll 1959). Hypoglycin A und sein aus *Litchi chinensis* Sonn., der Litchi- oder Zwillingspflaume, isoliertes niederes Homologe Methylencyclopropylglycin (VIII) (Gray und Fowden 1962) bewirken im Tierversuch eine tiefe Hypoglykämie mit fast völligem Schwund des Leberglykogens, vermutlich auf Grund einer Blockierung der Fettsäureoxydation, die zu einem erhöhten

Glucoseverbrauch führt (von Holt und Benedict 1959). Außerdem ist VIII ein Antimetabolit des Leucins (Fowden 1963).

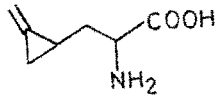
Andere seltene Aminosäuren sind als Ursache des sogenannten Lathyrismus erkannt worden, einer vor allem in großen Teilen Indiens endemischen Erkrankung, die auf den häufigen Genuß der Platterbse, *Lathyrus sativus* L., zurückgeht. Man kennt heute zwei Formen der Erkrankung: den Osteolathyrismus bei dem die Knochenstruktur des Rückgrats, der Rippen und Beine pathologisch verändert wird, sowie den Neurolathyrismus, der durch nervöse Störungen, klonische Krämpfe und nachfolgende völlige Lähmung der hinteren Extremitäten gekennzeichnet ist (Selye 1957). Für die erstgenannte Form ist der sogenannte „Lathyrus-Faktor“ verantwortlich (Dupuy und Lee 1954, McKay und Mitarb. 1954), der als das γ -Glutamyl- β -amino-propionitril (X) erkannt



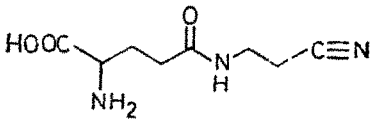
VII



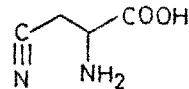
VIII



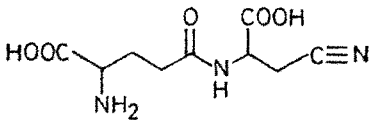
IX



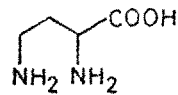
X



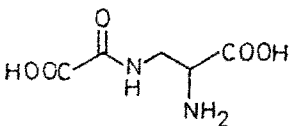
XI



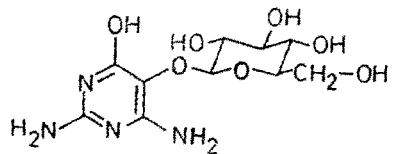
XII



XIII



XIV



XV

wurde (vgl. u. a. Martin und Mitarb. 1963). Der Neurolathyrismus hingegen soll durch mehrere andere Verbindungen hervorgerufen werden, so durch das β -Cyano-alanin (XI) (vgl. Tschiersch 1966), dessen γ -Glutamyl-Derivat (XII) (Ressler und Mitarb. 1963) und sein Reduktionsprodukt, die α,γ -Diamino-buttersäure (XIII) (Ressler und Mitarb. 1961). Neuerdings wurde eine weitere neurotoxische Substanz aus Platterbsen isoliert und als β -N-Oxalyl- α,β -diamino-propionsäure (XIV) identifiziert (vgl. Murti und Mitarb. 1964, Rao und Mitarb. 1964, Ressler 1964).

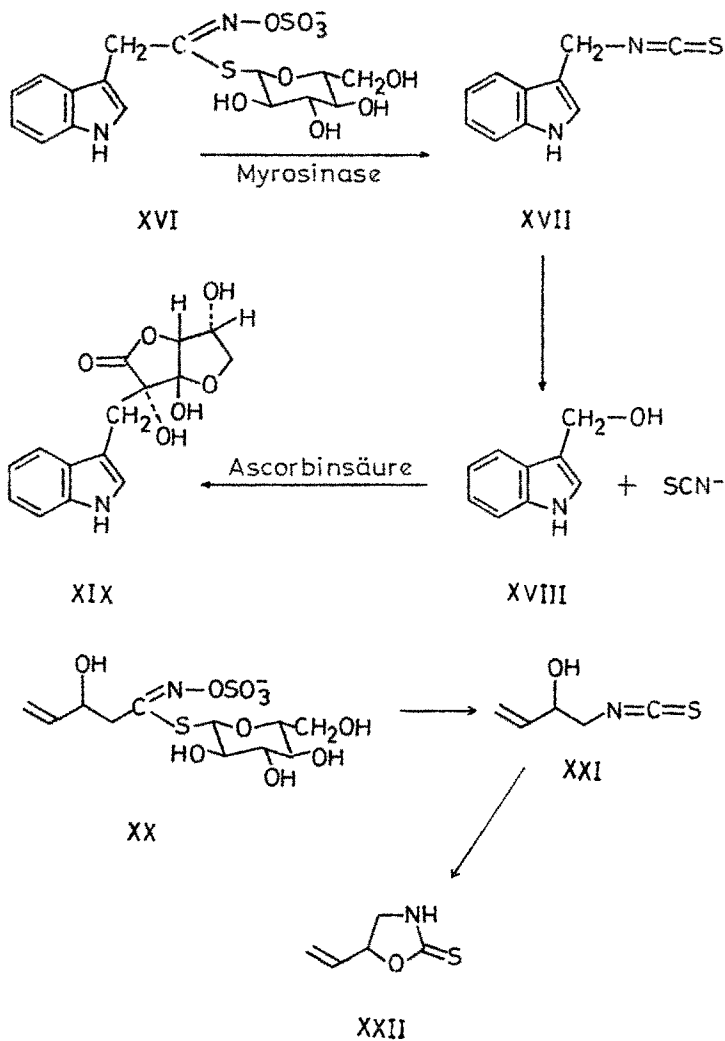
Auch unter den pflanzlichen Proteinen sind mehrere mit ernährungsphysiologisch ungünstigen Eigenschaften bekannt, u. a. solche, welche bestimmte Enzyme zu inaktivieren vermögen. Wichtig sind z. B. die Trypsininhibitoren, die vor allem in der Sojabohne (*Glycine max* (L.) Merr.) und anderen Bohnen, in geringen Mengen aber auch in Weizenmehl vorkommen (vgl. Neukom 1963). Diese Inhibitoren sind für die schlechte Bekömmlichkeit dieser Produkte in rohem Zustand mitverantwortlich; als Proteine werden sie jedoch durch Erhitzen inaktiviert.

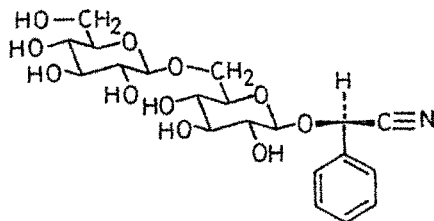
Ausgesprochen toxisch wirkende Proteine, sogenannte Hämagglutinine oder Toxalbumine, finden sich in einer Reihe von Bohnen und anderen Hülsenfrüchten (vgl. u. a. Jaffé 1962, Neukom 1963, Tedeschi 1965). Solche Toxalbumine werden auch für die besonders in Sardinien und Süditalien verbreitete Bohnenkrankheit, den sogenannten Fabismus, verantwortlich gemacht. Diese Krankheit geht auf den Genuß von *Vicia faba* L. zurück und hat eine hohe Sterbeziffer (vgl. Neukom 1963). Unter Fabismus versteht man eine hämolytische Anämie. Befallen werden vor allem solche Personen, deren Erythrozyten einen Mangel an Glucose-6-phosphat-dehydrogenase aufweisen. Auch das bereits im vergangenen Jahrhundert aus Samen von *Vicia faba* isolierte Vicin (vgl. Karrer 1958) wird als Ursache dieser Erkrankung angesehen (Lin und Ling 1962 a–c, Lin 1963). Vicin besitzt die Struktur des 2,6-Diamino-4,5-dihydroxy-pyrimidin-O(5)- β -D-glucopyranosids (XV); sein Aglykon wird Divicin genannt (vgl. Karrer 1958).

Von den weitverbreiteten schwefelhaltigen Verbindungen des Pflanzenreichs sollen zwei in *Brassica*-Arten vorkommende kropferzeugende Substanzen erwähnt werden (vgl. Virtanen 1962). So wurde beobachtet, daß in einigen Gebieten der Erde, in denen viel Kohl gegessen wird, diese Schilddrüsenerkrankung häufig auftritt. Als Ursache wurden freie Thiocyanationen (Rhodanidionen) festgestellt, die jedoch in unbeschädigten Kohlblättern nicht nachgewiesen werden konnten. Gmelin und Virtanen (1960, vgl. Virtanen 1962) gelang es, die Thiocyanat-bildende Vorstufe aus Kohl zu isolieren und strukturell aufzuklären. Bei der als Glucobrassicin bezeichneten Verbindung XVI handelt es sich um das erste indolhaltige Senfölglicosid, welches durch das pflanzeneigene Enzym Myrosinase u. a. in das instabile 3-Indolyl-methylisothiocyantat (XVII) überführt wird; dieses zerfällt bei neutralem pH sofort in das kropferzeugende Thiocyanat und 3-Hydroxymethyl-indol (XVIII). Die

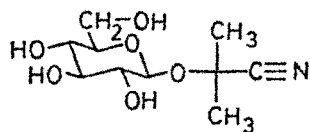
letztgenannte Verbindung reagiert mit Ascorbinsäure zum sogenannten Ascorbigen A, das erstmals von Procháska und Mitarb. (1957) aus Kohl isoliert wurde und dem Kiss (1966) bzw. Kiss und Neukom (1966) die Struktur XIX zuschreiben. Außer in *Brassica oleracea* L. wurde Glucobrassicin (XVI) und das hiermit verwandte Neoglucobrassicin in zahlreichen weiteren höheren Pflanzen nachgewiesen (Schraudolf 1965).

Die zweite kropferzeugende Substanz ist das aus *Brassica*-Samen und Kohlrüben gewonnene Goitrin (XXII), das als Thiooxazolidon die Schilddrüsenhormonsynthese hemmt. Es entsteht durch intramolekularen Ringschluß aus einem ebenfalls instabilen Scnföl (XXI), das enzymatisch aus dem Thio-glucosid Progoitrin (XX) gebildet wird (Astwood und Mitarb. 1949, vgl. Virtanen 1962).

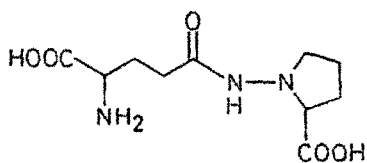




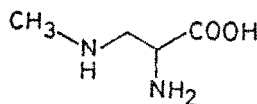
XXIII



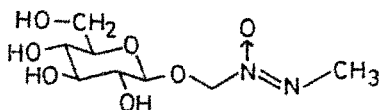
XXIV



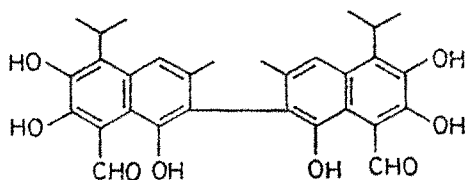
XXV



XXVI

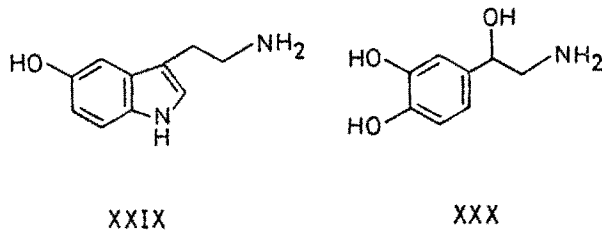


XXVII



XXVIII

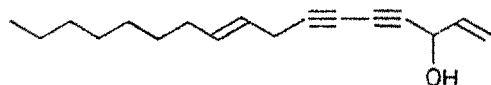
Einige weitere toxische oder zumindest physiologisch aktive Pflanzeninhaltsstoffe können hier nur kurz erwähnt werden, so das cyanogene Gentiobiosid Amygdalin (XXIII) aus bitteren Mandeln, welches auch in Samen zahlreicher Früchte vorkommt, sowie das bei Spaltung gleichfalls Blausäure liefernde Linamarin (XXIV) der Mond- oder Limabohne, *Phaseolus lunatus* L., das sich auch in der Tapiokawurzel und im Samen des Leins, *Linum usitatissimum* L., findet (vgl. Karrer 1958). In Leinsamen wurde auch das als Linatin bezeich-



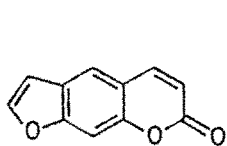
nete γ -L-Glutamyl-N-amino-D-prolin (XXV) festgestellt, das als Antagonist von Vitamin B₆ wirksam sein soll (Klosterman und Mitarb. 1967). Während aus Samen von *Cycas circinalis* L. ein neurotoxischer Faktor der Struktur α -Amino- β -methylamino-propionsäure (XXVI) (Bell und Vega 1967) sowie das carcinogene Cycasin, das β -D-Glucosid des Methylazoxymethanols (XXVII), isoliert wurden (Kobayashi und Matsumoto 1964, vgl. Karrer 1958, Kulrand 1964), enthalten die in zunehmendem Umfang als Proteinquelle verwendeten Baumwollsamens die giftige phenolische Verbindung Gossypol (XXVIII) (vgl. Karrer 1958). Das physiologisch aktive biogene Amin Serotonin (XXIX) wurde in Bananen, Ananas, Pflaumen, Tomaten (Udenfriend und Mitarb. 1959) sowie insbesondere in der Walnuß (Kirberger und Braun 1961) gefunden. Noradrenalin (XXX), ein Hormon des Nebennierenmarks, ließ sich in Bananen und Kartoffeln nachweisen (Udenfriend und Mitarb. 1959, Griffiths 1958 und 1961). Eine neurotoxische Verbindung hoher Wirksamkeit, Carotatoxin, konnte aus Wurzeln der gewöhnlichen Möhre, *Daucus carota* L., isoliert werden (Crosby und Aharonson 1967). Es handelt sich hier um ein natürliches Acetylderivat, das sich mit dem bereits früher von Bohlmann und Mitarb. (1966) aus *Falcaria vulgaris* Bernh. gewonnenen Falcarinol (XXXI) als identisch erwies (Bentley und Thaller 1967). Furocumarine vom Typ des Psoralens (XXXII), Xanthotoxins (XXXIII) und Bergapten (XXXIV) wurden in Sellerie, Petersilie und Feigen gefunden (Musajo und Rodighiero 1962). Diese Verbindungen, insbesondere das Psoralen, besitzen eine hohe photodynamische Aktivität (vgl. Pathak 1961, Caporale und Mitarb. 1967). Äußerlich oder intern appliziert erzeugen sie bei Belichtung der Haut eine sogenannte Photodermatitis, womit das wiederholt beschriebene Auftreten von Ekzemen bei Landarbeitern während der Sellerie-Ernte eine Erklärung findet. Gleichfalls photodynamisch wirksam sind das Hypericin des Johanniskrautes und das Fagopyrin der Buchweizenblätter, die besonders bei Tieren mit hellem Fell schwere Hautentzündungen verursachen (vgl. Brockmann 1957, Neukom 1963). Auch physiologisch aktive Derivate S-haltiger Aminosäuren sind im Pflanzenreich weit verbreitet, so beispielsweise die tränenreizende Substanz der Zwiebeln, die Propenylsulfensäure (XXXVI) und ihre Vorstufe, das S-Propenyl-L-cystein-S-oxyd (XXXV) (Virtanen 1962), sowie das S-Methyl-L-cystein-S-oxyd (XXXVII) aus Kohl, das beim Kochen flüchtige schwefelhaltige Abbauprodukte liefert, die für den charakteristischen Ge-

ruch verantwortlich sind (vgl. Neukom 1963). Das *trans*-4-Methylthio-but-3-enyl-isothiocyanat (XXXVIII) ist das scharfe Prinzip der Rettichwurzel (Friis und Kjaer 1966). Schließlich sei auf die physiologisch aktiven und zum Teil toxischen Cucurbitacine verwiesen, eine Gruppe tetracyclischer Triterpene, die als Glucoside oder Ester speziell in zahlreichen Cucurbitaceen vorkommen und für den gelegentlich bitteren Geschmack u. a. von Gurken (*Cucumis sativus* L.; Vorkommen von Cucurbitacin C, XXXIX) verantwortlich zu machen sind (vgl. Rehm 1960, Watt und Breyer-Brandwijk 1962, Boiteau und Mitarb. 1964).

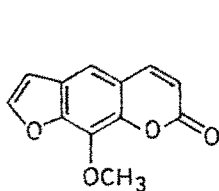
Auch einige Steroide besitzen als natürliche, teilweise giftige Inhaltsstoffe von Nahrungspflanzen gewisse Bedeutung. So isolierte man aus Rindergalle neben einer Anzahl weiterer Steroide zwei Sapogenin-ähnliche Verbindungen der Summenformel $C_{27}H_{44}O_4$, die Cholegenin und Isocholegenin genannt wurden (vgl. Fieser und Fieser 1961). Die Strukturaufklärung erfolgte durch



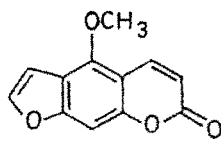
XXXI



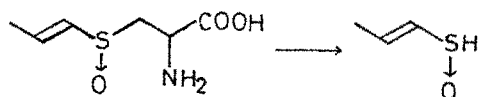
XXXII



XXXIII

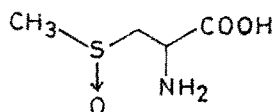


XXXIV

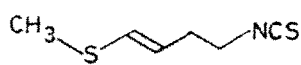


XXXV

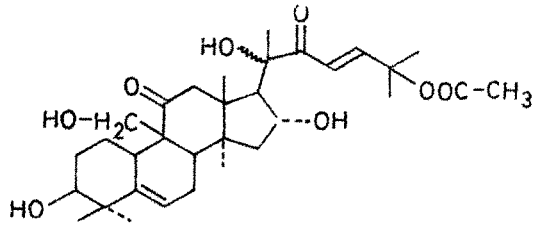
XXXVI



XXXVII

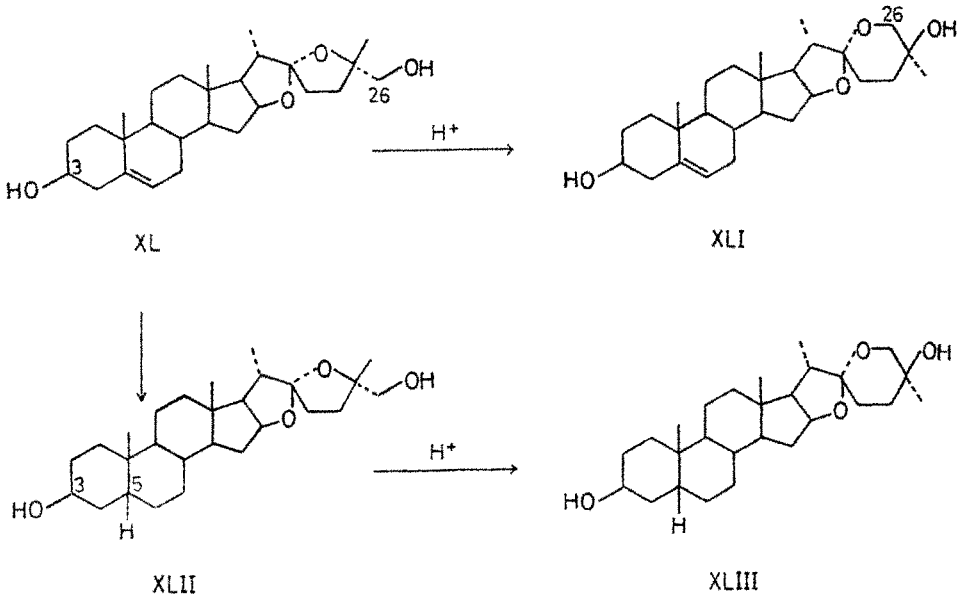


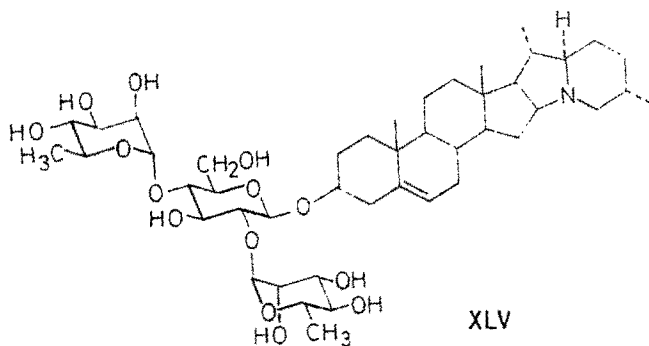
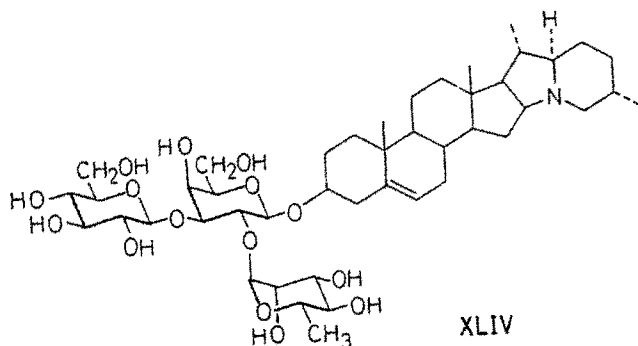
XXXVIII



XXXIX

Thompson und Mitarb. (1959a, b). Danach handelt es sich hier um Steroidsapogenine, die – wie die Gallensäuren – eine 3α -Hydroxy- 5β -Struktur besitzen. Isocholegenin (XLIII) entsteht aus Cholegenin (XLII) durch eine protonenkatalysierte Öffnung des heterocyclischen Fünfrings F und erneute Recyclisierung über die Hydroxygruppe an C-26. Das Vorkommen dieser Verbindungen in Rindergalle war überraschend, denn soweit man wußte, können Steroidsapogenine zwar vom pflanzlichen, nicht jedoch vom tierischen Organismus synthetisiert werden. Eine Klärung dieser Frage erfolgte durch Tschesche und Schmidt (1966). Diese Autoren stellten fest, daß für die Tierernährung verwendete Haferpflanzen Steroidsapogenine enthalten, deren Aglykone mit Cholegenin (XLII) und Isocholegenin (XLIII) verwandt sind. Nach Säurehydrolyse der Glykoside erhielten sie zwei Sapogenine, Nuatigenin (XL) und Isonuatigenin (XLI), die bereits früher von Tschesche und Richert (1964) aus Wurzeln von *Solanum sisymbriifolium* Lam. isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt worden waren. Nuatigenin (XL) und Cholegenin (XLII)

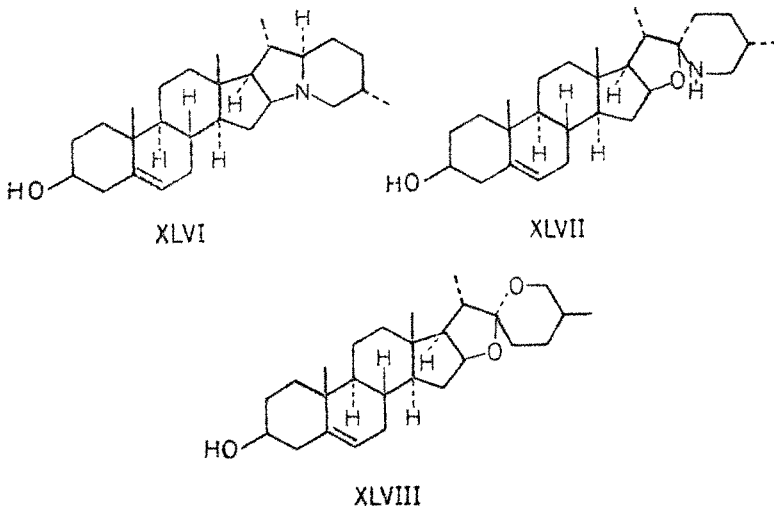




bzw. ihre Isomerisierungsprodukte XLI und XLIII unterscheiden sich untereinander lediglich im Aufbau der Ringe A und B, eine Umwandlung, die nach Aufnahme der Nahrungssapogenine im Tierkörper durchgeführt wird. Tschesche und Schmidt (1966) konnten sogar in „feiner Hafergrütze“ des Lebensmittelhandels etwa 0,04% der gleichen Glykoside nachweisen. Bei dem Haupt-saponin Avenacosid dürfte es sich nach neuesten Untersuchungen um ein bis-glykosidisches Furano-furostan-saponin handeln (Tschesche und Mitarb. 1967).

Ebenfalls zu den Steroiden gehören einige vor allem aus den Solanaceen-Gattungen *Solanum* und *Lycopersicon* isolierte Alkaloidglykoside (vgl. Schreiber 1968). Das am längsten bekannte Steroidalkaloid dieser Gruppe ist das Solanin, das in allen Teilen der Kartoffelpflanze, *Solanum tuberosum* L., also auch in deren Knollen vorkommt. Die Giftigkeit dieses Alkaloids für den menschlichen und tierischen Organismus und die großen Kartoffelmengen, die jährlich in vielen Teilen der Welt von der Bevölkerung verzehrt oder als Viehfutter verwendet werden, waren Anlaß, daß sich zahlreiche Arbeiten mit dem Vorkommen, der Chemie und Toxikologie dieses Kartoffelgiftes beschäftigten (vgl. Schreiber 1961). Diese Untersuchungen führten u. a. zu dem Ergebnis, daß das Solanin der Kartoffelpflanze kein einheitliches Alkaloid darstellt, sondern daß es im wesentlichen aus zwei Hauptkomponenten besteht, die als α -Solanin und als α -Chaconin bezeichnet wurden (Kuhn und Löw 1954). Beide Alkaloidglykoside haben das gleiche Aglykon Solanidin (XLVI) und unter-

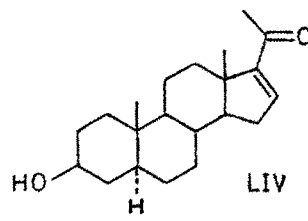
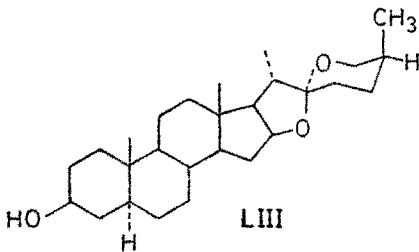
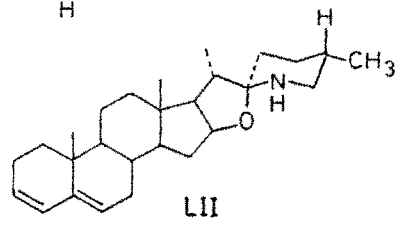
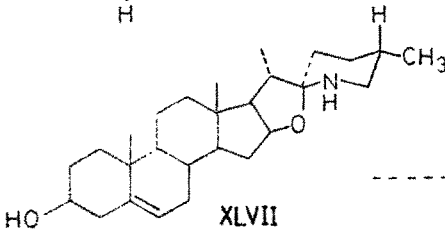
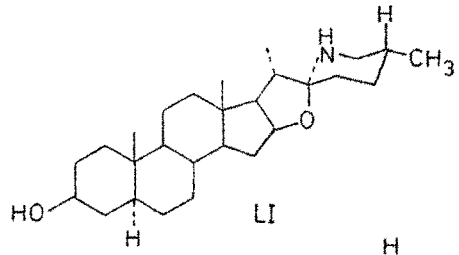
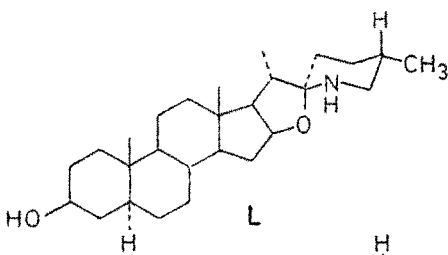
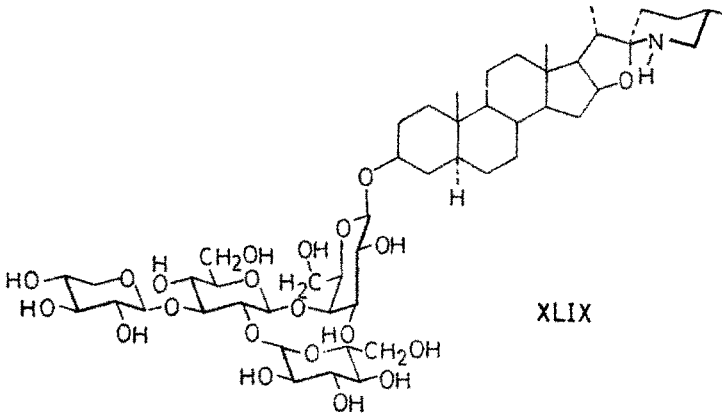
scheiden sich lediglich im Aufbau ihrer Kohlenhydratkomponenten, deren Strukturen gleichfalls von Kuhn und Mitarb. (1955 a und b) aufgeklärt wurden. Danach enthält α -Solanin (XLIV) 1 Mol. D-Galaktose, 1 Mol. D-Glucose und 1 Mol. L-Rhamnose, α -Chaconin (XLV) hingegen 1 Mol. D-Glucose und 2 Mol. L-Rhamnose, und zwar in beiden Fällen in Form verzweigt-kettiger Trisaccharide. Außer Solanidin (XLVI) wurden zwei mit diesem chemisch verwandte heterocyclische Nebensteroidoide aus der Kartoffel isoliert, und zwar das Spirosolan-Alkaloid Tomatid-5-en- 3β -ol (XLVII) und das Steroidsapogenin Yamogenin (XLVIII) (Schreiber 1957 und 1963a). Alle diese Steroide besitzen das C_{27} -Kohlenstoffgerüst des Cholesterins und wie dieses eine 3β -Hydroxy-Gruppe sowie eine Δ^5 -Doppelbindung.



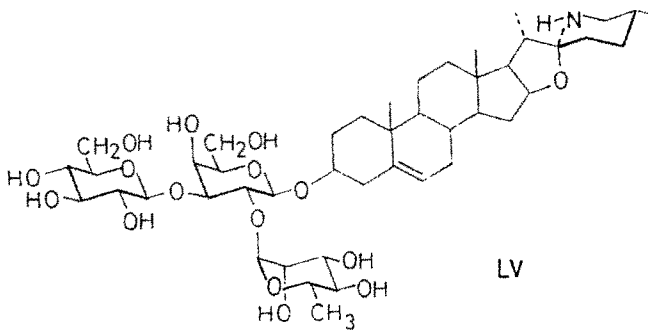
Solanin und die weiteren *Solanum*-Steroidalkaloide gehören nicht zu den hochtoxischen Substanzen. Vergiftungen beim Menschen sind heute relativ selten; über tödlich verlaufende wurde nur vereinzelt und vor allem in der älteren Literatur berichtet. Hingegen sind starke Intoxikationen mit Todesfolge bei Haustieren häufiger beobachtet worden, insbesondere nach Verfütterung nicht abgekeimter Knollen oder von Kartoffelkraut. Übereinstimmend wird die Ansicht vertreten, daß Knollen mit einem Solaningehalt unter 20 mg^{0/0} für den Menschen nicht gesundheitsschädigend sein dürften. Ein besonders häufiges Auftreten solaninreicher Kartoffeln (gelegentlich bis zu etwa 80 mg^{0/0} Solanin in Knollen) beobachtete man in sogenannten „Solainjahren“, in denen eine für die Alkaloidbildung günstige Konstellation aller Faktoren gegeben ist. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß alle diese Angaben sowie die toxikologischen Untersuchungen mit reinen kristallinen Alkaloidpräparaten – wie wir heute wissen – nur auf das α -Solanin bezogen werden dürfen. Über das zweite Hauptalkaloid der Kartoffel, das α -Chaconin, sowie über die Nebenalkaloide liegen noch keine toxikologischen Prüfungen vor. Nach orientierenden

Voruntersuchungen dürfte jedoch α -Chaconin wesentlich giftiger sein als α -Solanin. Die meisten *Solanum*-Alkaloidglykoside besitzen wie die Saponine eine hohe hämolytische Aktivität, die jedoch stark von der jeweils vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration abhängt; außerdem zeigen sie eine gewisse fungistatische und bakteriostatische Wirkung (vgl. Schreiber 1961 und 1968).

Eine mit der Kartoffel botanisch verwandte Kulturpflanze ist die Tomate, *Lycopersicon esculentum* Mill., die vor allem in Blättern und Blütenknospen, aber auch in grünen unreifen Früchten das Alkaloidglykosid α -Tomatin (XLIX)



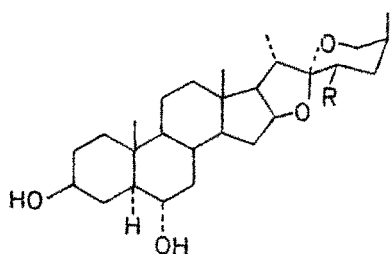
komponente, die sogenannte Lycotetraose, ist ebenso wie die Zuckerkomponente von α -Solanin und α -Chaconin verzweigt-kettig (Kuhn und Mitarb. 1956 und 1957, vgl. Schreiber 1968). Während in den beiden *Lycopersicon-esculentum*-Mutanten *exilis* und *prunoidea* statt α -Tomatin (XLIX) das xylosefreie Tose, 2 Mol. D-Glucose und 1 Mol. D-Xylose aufgebaut; die Tetrasaccharid-enthält. Dieses Alkaloid ist aus dem Aglykon Tomatidin (L), 1 Mol. D-Galak- β_1 -Tomatin nachgewiesen wurde (Schreiber 1963b), konnten in der Wildtomate *Lycopersicon pimpinellifolium* Mill. nach Hydrolyse außer Tomatidin (L) eine Reihe von Nebensteroiden isoliert werden, und zwar Soladulcidin (LI), Tomatida-3.5-dien (LII, vermutlich entstanden durch Dehydratisierung von Tomatid-5-en-3 β -ol, XLVII), das Steroidsapogenin Neotigogenin (LIII) sowie schließlich ein bisher in der Natur noch nicht gefundenes Pregnanderivat, das 3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on (LIV), bei dem es sich möglicherweise um ein Produkt des biologischen Tomatidinabbaus handelt (Schreiber und Aurich 1966).



In Frankreich und Südeuropa verwendet man häufig als Gemüse Früchte von *Solanum melongena* L., sogenannte Eierfrüchte oder Aubergines. Diese enthalten gelegentlich ein weiteres *Solanum*-Alkaloid, das α -Solasonin (LV) (De Waal und Mitarb. 1960). Es besitzt die gleiche Kohlenhydratkomponente wie α -Solanin (XLIV), jedoch als Aglykon das Spirosolan-Alkaloid Solasodin (vgl. Schreiber 1968).

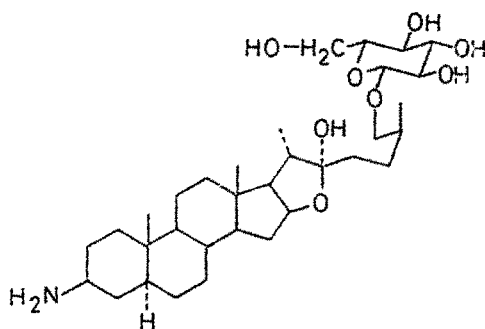
Die Früchte und zum Teil Blätter zahlreicher *Solanum*-Arten werden in extraeuropäischen Ländern vor allem der Tropen und Subtropen gelegentlich als Nahrungsmittel verwendet (vgl. Stopp 1961, Watt und Breyer-Brandwijk 1962). Unter diesen Pflanzen befinden sich auch solche, deren Blätter und – zumindest unreife – Früchte nach vorliegenden Untersuchungen (vgl. Schreiber 1968) Steroidalkaloidglykoside enthalten, insbesondere α -Solasonin (LV) und weitere Solasodinglykoside, z. B. *Solanum aviculare* Forst., *S. humile* Bernh., *S. laciniatum* Ait., *S. ochroleucum* Bast., *S. quitense* Lam., *S. simile* F. v. Muell., *S. torvum* Swartz, *S. villosum* L. und *S. xanthocarpum* Schrad. et Wendl. Das Vorkommen von α -Solasonin (LV) in Früchten von *Solanum torvum* (Krishnamurti und Seshadri 1949) konnte jedoch von Schreiber

und Ripperger (1967) nicht bestätigt werden. Diese Autoren isolierten stattdessen aus unreifen Früchten dieser Pflanze stickstofffreie Saponine, die nach Hydrolyse hauptsächlich Neochlorogenin (LVI) und in geringeren Mengen Paniculogenin (23S-Hydroxy-neochlorogenin, LVII) lieferten. Hingegen enthielten Wurzeln von *S. torvum* das stickstoffhaltige Furostanglykosid Jurubin (LVIII) (Schreiber und Ripperger 1967). Damit wurden hier die gleichen Steroidalkaloide und -sapogenine nachgewiesen, die bereits früher aus *Solanum paniculatum* L. isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt wurden (Schreiber und Mitarb. 1965, Schreiber und Ripperger 1966, Ripperger und Mitarb. 1967a und b, Ripperger und Schreiber 1968).



LVI: R = H

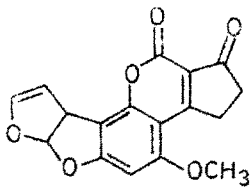
LVII: R = OH



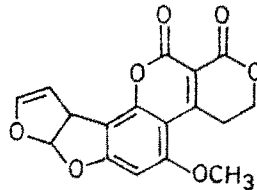
LVIII

Abschließend sei auf das Problem der sogenannten Mykotoxine hingewiesen, deren Bedeutung in den letzten Jahren in zunehmendem Maße erkannt und über die bereits ein umfangreiches Schrifttum vorliegt (vgl. u. a. Forgacs 1962, Wogan 1965 und 1966, Shau und Mitarb. 1964, Hesseltine und Mitarb. 1966, Wilson 1966). Es handelt sich hier um Toxine, die von Mikroorganismen u. a. auch auf vor allem unsachgemäß gelagerten Nahrungsprodukten gebildet werden und die bereits zu umfangreichen Vergiftungen speziell bei Haustieren geführt haben. Besonderes Aufsehen erregte 1960/61 in England ein unerwartetes Geflügelsterben, das durch als Futter verwendete Erdnüsse verursacht wurde. Dadurch eingeleitete umfangreiche Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß für diese Vergiftungen Toxine verantwortlich zu machen sind, die durch den Pilz *Aspergillus flavus* auf Erdnüssen gebildet werden. Man isolierte vier blau bzw. gelbgrün fluoreszierende Verbindungen, die als Aflatoxin B₁ (LIX), G₁ (LX), B₂ (LXI) und G₂ (LXII) bezeichnet und deren Strukturen aufgeklärt wurden; Aflatoxin B₁ erwies sich als Hauptkomponente (vgl. Shau 1964, Wogan 1965 und 1966, Legator 1966, Hesseltine und Mitarb. 1966). Im Zuge dieser Untersuchungen wurde weiterhin festgestellt, daß auch *Penicillium puberulum* (vgl. Hodges und Mitarb. 1964) zur

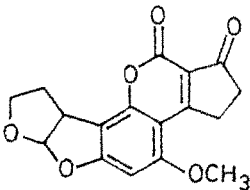
Aflatoxinproduktion befähigt ist und daß eine Bildung dieser Toxine außer auf Erdnüssen auch auf Baumwollsamemehl, Sojabohnen, Mais, Weizen, Reis sogar in Wein ließ sich Aflatoxin B₁ nachweisen (Schuller und Mitarb. 1967). Aflatoxine bewirken eine Hemmung der DNS-, RNS- sowie Proteinsynthese und damit der Mitose. Sie führen zur Bildung von Riesenzellen und zeigen mutagene Wirksamkeit (vgl. Clifford und Rees 1967). Besonders auffällig sind die durch Aflatoxine bedingten Leberschäden, insbesondere die Entstehung von Lebercarcinomen. So wird bei Ratten bereits durch 10 µg Aflatoxin B₁/Tag ein Lebertumor erzeugt; bei Applikation des ebenfalls hepatocarcinogenen Dimethylnitrosamins sind hierzu 750 µg/Tag, bei Buttergelb sogar 9000 µg/Tag erforderlich (Butler 1965, vgl. Wogan 1966). Weiterhin wurde festgestellt, daß z. B. Kühe, die Aflatoxin-haltiges Futter gefressen haben, mit ihrem Urin und ihrer Milch toxische Stoffwechselprodukte (Aflatoxin M₁ und M₂) ausscheiden (Holzapfel und Mitarb. 1966, Masri und Mitarb. 1967, vgl. auch Dutton und Heathcole 1966).



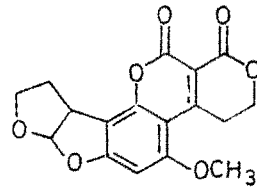
LIX



LX



LXI



LXII

Durch die vorliegende Übersicht konnte nur ein kleiner Einblick in das Vorkommen natürlicher toxischer Inhaltsstoffe in Nahrungspflanzen vermittelt und Zuckerrohr möglich ist (vgl. insbesondere Hesseltine und Mitarb. 1966); werden. Viele Probleme konnten lediglich gestreift und eine Vielzahl weiterer bereits bekannter toxischer Inhaltsstoffe nicht einmal erwähnt werden. Dennoch sind unsere derzeitigen Kenntnisse auf diesem Gebiet noch sehr unvollkommen. Die künftigen naturstoffchemischen Forschungen werden noch viele neue interessante Verbindungen auch in Nahrungspflanzen nachweisen, in ihrer Struktur aufklären und einer eingehenden biologischen Prüfung zuführen. Aber bereits heute wissen wir, daß nahezu alle für die menschliche und tierische Ernährung verwendeten Pflanzen toxische oder zumindest physiologisch aktive Begleitstoffe enthalten, die ernährungsphysiologisch mehr als bisher berücksichtigt

werden sollten. Allerdings sind die jeweils vorkommenden Mengen durchweg sehr gering und eine unmittelbare Schädigung nur in Ausnahmefällen, beispielsweise bei einseitiger Ernährung oder unsachgemäßer Zubereitung der Nahrung, tatsächlich zu befürchten. Deshalb wird nach wie vor eine gemischte Kost das Beste sein und Vor- und Nachteile aller Nahrungsstoffe in ein vernünftiges Gleichgewicht bringen.

Zusammenfassung

In Form einer kurzen Übersicht wird über das Vorkommen einiger natürlicher toxischer Inhaltsstoffe in Nahrungspflanzen berichtet.

Summary

The occurrence of natural toxicants in food plants is briefly reviewed.

Краткое содержание

В форме краткого обзора сообщается о встречаемости некоторых естественных токсических веществ в пищевых растениях.

Literatur

- Astwood, E. B., M. A. Greer and M. G. Ettlinger, 1949: 1-5-Vinyl-2-thiooxazolidone, an antithyroid compound from yellow turnip and from *Brassica* seeds. — J. biol. Chemistry 181, 121–130.
- Becker, M., 1967: Nitrat und Nitrit in der Tierernährung. — Qualitas Plantarum Mater. vegetabilis, Den Haag 15, 48–64.
- Bell, E. A., and A. Vega, 1967: A neurotoxic factor in seeds of *Cycas circinalis*. — Federat. Proc. 26, 322.
- Bentley, R. K., and V. Thaller, 1967: The structure of carotatoxin, a natural toxicant from Carrot. — Chem. Commun., London, 439–440.
- Bohlmann, F., U. Niedballa und K.-M. Rode, 1966: Polyacetylenverbindungen, CXVIII. Mitteil. Über neue Polyine mit C₁₇-Kette. — Chem. Ber. 99, 3552–3558.
- Boiteau, P., B. Pasich et A. R. Ratsimamanga, 1964: Les triterpénoïdes en physiologie végétale et animale. — Paris.
- Brockmann, H., 1957: Photodynamisch wirksame Pflanzenfarbstoffe. — Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, Wien 14, 141–185.
- Burroughs, L. F., 1957: 1-Aminocyclopropane-1-carboxylic acid: a new amino-acid in perry pears and cider apples. — Nature, London 179, 360–361.
- Butler, W. H., 1965: Liver injury and aflatoxin. — In: Wogan, G. N. (Edit.): Mycotoxins in foodstuffs, 175–186. — Cambridge, Mass.

- Caporale, G., L. Musajo, G. Rodighiero and F. Baccichetti, 1967: Skin-photosensitizing activity of some methylpsoralens. — *Experientia*, Basel 23, 985–986.
- Clifford, J. I., and K. R. Rees, 1967: The action of aflatoxin B₁ on the rat liver. — *Biochem. J.* 102, 65–75.
- Coon, J. M. (Edit.), 1966: Toxicants Occurring Naturally in Foods. — N. R. C.-Publ. No. 1354. — Washington.
- Crosby, D. G., and N. Aharonson, 1967: The structure of carotatoxine, a natural toxicant from carrot. — *Tetrahedron*, London 23, 465–472.
- Crouse, R. G., J. D. Maxwell and H. Blank, 1962: Inhibition of growth of hair by mimosine. — *Nature*, London 194, 694–695.
- De Waal, H. L., L. P. Neethling and G. W. Perold, 1960: The bitter principle of *Solanum melongena* (Egg Plant) fruits. — *J. South African chem. Inst.*, n.S. 13, 45–47.
- Dupuy, H. P., and J. G. Lee, 1954: The isolation of a material capable of producing experimental lathyrism. — *J. Amer. pharmac. Assoc.* 43, 61–62.
- Dutton, M. F., and J. G. Heathcote, 1968: Two new hydroxyaflatoxins. — *Biochem. J.* 101, 21p–22p.
- Edman, P., 1959: Chemistry of amino acids and peptides. — *Annu. Rev. Biochem.* 28, 69–96.
- Farnsworth, N. R., 1966: Biological and phytochemical screening of plants. — *J. pharmac. Sci.* 55, 225–276.
- Fieser, L. F., and M. Fieser, 1961: Steroide. — Weinheim/Bergstr.
- Forgacs, J., 1962: Mycotoxicoses: symptoms and general aspects. — *Proc. Maryland Nutr. Conf. Feed Manufacturers*, 19–31.
- Fowden, L., 1963: Amino-acid analogues and the growth of seedlings. — *J. exp. Bot.* 14, 387–398.
- Friis, P., and A. Kjaer, 1966: 4-Methylthio-3-butenyl isothiocyanate, the pungent principle of radish root. — *Acta chem. scand.* 20, 689–705.
- Gmelin, R., and A. I. Virtanen, 1960: The enzymic formation of thiocyanate (SCN⁻) from a precursor(s) in *Brassica* species. — *Acta chem. scand.* 14, 507–510.
- Gray, D. O., and L. Fowden, 1962: α -(Methylenecyclopropyl)glycine from *Litchi* seeds. — *Biochem. J.* 82, 385–389.
- Griffiths, L. A., 1958: Detection and identification of the polyphenoloxidase substrate of the banana. — *Nature*, London 184, 58–59.
- 1961: Relationship between 3,4-dihydroxyphenylethylamine content and the genome, *acuminata*. — *Nature*, London 192, 84–85.
- Hassall, C. H., and K. Reyle, 1955: Hypoglycin A and B, two biologically active polypeptides from *Bhigia sapida*. — *Biochem. J.* 60, 334–339.
- Hesseltine, C. W., O. L. Shotwell, J. J. Ellis and R. D. Stubblefield, 1966: Aflatoxin formation by *Aspergillus flavus*. — *Bacteriol. Rev.* 30, 795–805.
- Hodges, F. A., J. R. Zust, H. R. Smith, A. A. Nelson, B. H. Armbrecht and A. D. Campbell, 1964: Mycotoxins: Aflatoxin isolated from *Penicillium puberulum*. — *Science*, Washington 145, 1439.
- Holt, C. von, and I. Benedict, 1959: Biochemie des Hypoglycins A. II. Mitteil. Der Einfluß des Hypoglycins auf die Oxydation von Glucose und Fettsäuren. — *Biochem. Z.* 331, 430–435.
- Holzappel, C. M., P. S. Steyn and I. F. H. Purchase, 1966: Isolation and structure of aflatoxins M₁ and M₂. — *Tetrahedron Letters*, London 2799–2803.
- Jaffé, W. G., 1962: Blutagglutinierende und toxische Eiweißfraktionen aus Bohnen. — *Experientia*, Basel 18, 76–77.
- Jöhl, A., and W. G. Stoll, 1959: Zur Konstitution von Hypoglycin B. — *Helv. chim. Acta* 42, 156–159.

- Karrer, W., 1958: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exklusive Alkaloide). — Basel und Stuttgart.
- Kirberger, E., und L. Braun, 1961: Über das Vorkommen von 5-Hydroxytryptamin in der Walnuß (*Juglans regia*). — *Biochim. biophysica Acta*, Amsterdam 49, 391–393.
- Kiss, G., 1966: Über Bildung und Eigenschaften des Ascorbigens. — *Angew. Chem.* 78, 1066.
- Kiss, G., und H. Neukom, 1966: Über die Struktur des Ascorbigens. — *Helv. chim. Acta* 49, 989–992.
- Klosterman, H. J., G. L. Lamoureux and J. L. Parsons, 1967: Isolation, characterization, and synthesis of linatine. A vitamin B₆ antagonist from flaxseed (*Linum usitatissimum*). — *Biochemistry* 6, 170–177.
- Kobayashi, A., and H. Matsumoto, 1964: Methylazoxymethanol, the aglycone of cycasin. — *Federat. Proc.* 23, 1354–1356.
- Krishnamurti, G. V., and F. R. Seshadri, 1949: A note on the chemistry of *Solanum torvum*. — *J. Sci. Ind. Res. (India)* 8B, 97–99.
- Kuhn, R., und I. Löw, 1954: Die Konstitution des Solanins. — *Angew. Chem.* 66, 639.
- Kuhn, R., I. Löw und H. Trischmann, 1955a: Die Konstitution des Solanins. — *Chem. Ber.* 83, 448–452.
- 1955b: Die Konstitution des α -Chaconins. — *Chem. Ber.* 88, 1690–1693.
- 1956: Die Konstitution des Tomatins. — *Angew. Chem.* 68, 212.
- 1957: Die Konstitution der Lycotetraose. — *Chem. Ber.* 90, 203–218.
- Kulrand, L. T. (Edit.), 1964: Proceedings of the Third Conference on the Toxicity of Cycads, Chicago 1964. — *Federat. Proc.* 23, 1333–1388.
- Legator, M., 1966: Biological effects of aflatoxin in cell culture. — *Bacteriol. Rev.* 30, 471–477.
- Lin, J.-Y., 1963: Favism. IV. Reaction of vicine and divicine with sulfhydryl group of glutathion and cysteine. — *T'ai-wan I Hsueh Hui Tsa Chih* 62, 77–781. — *C. A.* 65, 4144 (1966).
- Lin, J.-Y., and K.-H. Ling, 1962a: Favism. I. Isolation of an active principle from faba beans (*Vicia faba*). — *T'ai-wan I Hsueh Hui Tsa Chih* 61, 484–488. — *C. A.* 65, 4143 (1966).
- 1962b: Favism. II. The physiological activity of vicine *in vivo*. — *T'ai-wan I Hsueh Hui Tsa Chih* 61, 490–494. — *C. A.* 65, 4144 (1966).
- 1962c: Favism. III. The physiological activity of vicine *in vitro*. — *T'ai-wan I Hsueh Hui Tsa Chih* 61, 579–583. — *C. A.* 65, 4144 (1966).
- Martin, G. R., K. A. Piez and M. S. Lewis, 1963: The incorporation of [¹⁴C]glycine into the subunits of collagens from normal and lathyrctic animals. — *Biochim. biophysica Acta*, Amsterdam 69, 472–479.
- Masri, M. S., R. E. Lundin, J. R. Page and V. C. Garcia, 1967: Crystalline aflatoxin M₁ from urine and milk. — *Nature*, London 215, 753–755.
- McKay, G. F., J. J. Lalich, E. D. Schilling and F. M. Strong, 1954: A crystalline „lathyrus factor“ from *Lathyrus odoratus*. — *Arch. Biochem. Biophysics* 52, 313–322.
- Murti, V. V. S., T. R. Seshadri and T. A. Venkitasubramanian, 1964: Neurotoxic compounds of the seeds of *Lathyrus sativus*. — *Phytochemistry* 3, 73–78.
- Musajo, L., and G. Rodighiero, 1962: The skin-photosensitizing furocoumarins. — *Experientia*, Basel 18, 153–161.
- Neukom, H., 1963: Über chemische Probleme in der Lebensmitteltechnologie. — *Chimia* 17, 225–233.
- Pathak, M. A., 1961: Mechanism of psoralen photosensitization and *in vivo* biological action spectrum of 8-methoxypsoralen. — *J. Invest. Dermatol.* 37, 397–407.

- Procházka, Ž., V. Šanda and F. Šorm, 1957: On the structure of ascorbigen. — Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 654.
- Rao, S. L. N., P. R. Adiga and P. S. Sarma, 1964: The isolation and characterization of β -N-oxalyl-L- α,β -diaminopropionic acid: a neurotoxin from seeds of *Lathyrus sativus*. — Biochemistry 3, 432–436.
- Rehm, S., 1960: Die Bitterstoffe der Cucurbitaceen. — Ergebn. Biol. 22, 108–136.
- Ressler, Ch., 1964: Neurotoxic amino acids of certain species of *Lathyrus* and vetch. — Federat. Proc. 23, 1350–1353.
- Ressler, Ch., S. N. Nigam, Y.-H. Giza and J. Nelson, 1963: Isolation and identification from common vetch of γ -L-glutamyl- β -cyano-L-alanine, a bound form of the neurotoxin β -cyano-L-alanine. — J. Amer. chem. Soc. 85, 3311–3312.
- Ressler, Ch., P. A. Redstone and R. H. Erenberg, 1961: Isolation and identification of a neuroactive factor from *Lathyrus latifolius*. — Science, Washington 134, 188–190.
- Ripperger, H., H. Budzikiewicz und K. Schreiber 1967a: *Solanum*-Alkaloide, LXXIX. Mitteil. Jurubin, ein stickstoffhaltiges Steroidsaponin neuartigen Strukturtyps aus *Solanum paniculatum* L.; über die Struktur von Paniculidin. — Chem. Ber. 100, 1725–1740.
- Ripperger, H., und K. Schreiber, 1968: Struktur von Paniculonin A und B, zwei neuen Spirostanglykosiden aus *Solanum paniculatum* L. — Chem. Ber. 101, 2450–2458.
- Ripperger, H., K. Schreiber und H. Budzikiewicz, 1967b: Isolierung von Neochlorogenin und Paniculogenin aus *Solanum paniculatum* L. — Chem. Ber. 100, 1741–1752.
- Schraudolf, H., 1965: Zur Verbreitung von Glucobrassicin und Neoglucobrassicin in höheren Pflanzen. — Experientia, Basel 21, 520–522.
- Schreiber, K., 1957: *Solanum*-Alkaloide, V. Mitteil. Isolierung von Δ^5 -Tomatidenol-(3 β) und Yamogenin aus *Solanum tuberosum*. — Angew. Chem. 69, 483.
- 1961: Chemie und Biochemie unter besonderer Berücksichtigung qualitätsbestimmender Faktoren. — In: Schick, R., und M. Klinkowski: Die Kartoffel — Ein Handbuch, Bd. 1, 191–352. — Berlin.
- 1963a: *Solanum*-Alkaloide, XXVII. Mitteil. Über die Alkaloidglykoside knollentragender *Solanum*-Arten. — Kulturpflanze 11, 422–450.
- 1963b: *Solanum*-Alkaloide, XXIX. Mitteil. Identifizierung von β_1 -Tomatin als Hauptalkaloid in einigen experimentell erzeugten Mutanten von *Lycopersicon esculentum* Mill. — Kulturpflanze 11, 502–506.
- 1968: Steroid Alkaloids: The *Solanum* Group. — In: Manske, R. H. F. (Edit.): The Alkaloids, Chemistry and Physiology, Vol. X, 1–192. — New York und London.
- Schreiber, K., und O. Aurich. 1966: *Solanum*-Alkaloide, LXXVI. Mitteil. Isolierung von Nebenalkaloiden und 3 β -Hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-on aus *Lycopersicon pimpinellifolium* Mill. — Phytochemistry 5, 707–712.
- Schreiber, K., and H. Ripperger, 1966: *Solanum* alkaloids, Part LXXVIII. Jurubine, a novel type of steroidal saponin with (25 S)-3 β -amino-5 α -furostane-22 α ,26-diol O(26)- β -D-glucopyranoside structure from *Solanum paniculatum* L. — Tetrahedron Letters, London 5997–6002.
- 1967: *Solanum*-Alkaloide, LXXXIV. Mitteil. Isolierung von Jurubin, Neochlorogenin und Paniculogenin aus *Solanum torvum* Swartz. — Kulturpflanze 15, 199–204.
- Schreiber, K., H. Ripperger und H. Budzikiewicz, 1965: *Solanum*-Alkaloide, LXIV. Mitteil. (22 R:25 S)-3 β -Amino-5 α -spirostan, ein Steroidalkaloid neuartigen Strukturtyps aus *Solanum paniculatum* L. — Tetrahedron Letters, London 3999–4002.
- Schuller, P. L., Th. Ockhuizen, J. Werringloer und P. Marquardt, 1967: Aflatoxin B₁ und Histamin in Wein. — Arzneimittelforsch. 17, 888–890.
- Selye, H., 1957: Lathyrism. — Rev. canad. Biol. 16, 3–82.

- Shau, D. B., J. A. Robertson and R. Y. Mayne, 1964: Bibliography on aflatoxin from 1960. — Southern Util. Res. and Develop. Div. p. 1–15. — New Orleans.
- Shrift, A., 1958: Biological activities of selenium compounds. — Bot. Rev. 24, 550–583.
- 1961: Biochemical interrelations between selenium and sulfur in plants and microorganisms. — Federat. Proc. 20, 695–702.
- 1964: A selenium cycle in nature? — Nature, London 201, 1304–1305.
- Tedeschi, G. G., 1965: Toxische Eigenschaften einer aus *Phaseolus vulgaris* extrahierten Proteinfraction. — Ital. J. Biochem. 14, 237–251 (engl.); C. 1967, 42–1306.
- Thompson, M. J., I. Scheer and E. Mosettig, 1959a: The cholegenins. I. 16.22-Epoxycoprostan-3 α .26.27-triol and its non-identity with dihydrocholegenin. — J. Amer. chem. Soc. 81, 5225–5230.
- 1959b: The cholegenins. II. Structure of cholegenin, isocholegenin and dihydrocholegenin. — J. Amer. chem. Soc. 81, 5222–5224.
- Tschesche, R., G. Lüdke und G. Wulff, 1967: Über Sarsaparillosid, ein Saponinderivat mit bisglykosidischer Furostanolstruktur. — Tetrahedron Letters, London 2785–2790.
- Tschesche, R., und K. H. Richert, 1964: Über Saponine der Spirostanolreihe, XI. Mitteil. Nuatigenin, ein Cholegenin-Analogen des Pflanzenreiches. — Tetrahedron, London 20, 387–398.
- Tschesche, R., und W. Schmidt, 1966: Über Saponine der Spirostanolreihe, XIII. Mitteil. Zwei neue Saponine der oberirdischen Teile des Hafers (*Avena sativa*) mit Nuatigenin als Aglykon. — Z. Naturforsch. 21b, 896–897.
- Tschiersch, B., 1962: Zur toxischen Wirkung der Jackbohne. — Pharmazie 17, 621–623.
- 1966: Toxische Aminosäuren. Eine Übersicht. — Pharmazie 21, 445–457.
- Udenfriend, S., W. Lovenberg and A. Sjoerdsma, 1959: Physiologically active amines in common fruits and vegetables. — Arch. Biochem. Biophysics 85, 487–490.
- Virtanen, A. I., 1962: Organische Schwefelverbindungen in Gemüse- und Futterpflanzen. — Angew. Chem. 74, 374–382.
- Watt, J. M., and M. G. Breyer-Brandwijk, 1962: The medicinal and poisonous plants of Southern and Eastern Africa. — Edinburgh and London.
- Wilson, B. J., 1966: Toxins other than aflatoxins produced by *Aspergillus flavus*. — Bacteriol. Rev. 30, 478–484.
- Wogan, G. N. (Edit.), 1965: Mycotoxins in foodstuffs. — Cambridge, Mass.
- Wogan, G. N., 1966: Chemical nature and biological effects of the aflatoxins. — Bacteriol. Rev. 30, 460–470.