

Über die Alkaloidglykoside knollentragender *Solanum*-Arten *Solanum*-Alkaloide. XXVII. Mitteilung^{1,2}

von Klaus Schreiber

(Eingegangen am 7. Februar 1963)

Das bisher bekannte Vorkommen von Steroidalkaloidglykosiden u. a. auch in knollentragenden *Solanum*-Arten (Familia *Solanaceae*, Genus *Solanum* L., Subgenus *Eusolanum* Bitt., Sectio *Tuberarium* Dun., Subsectio *Hyperbasarthrum* Bitt.) ist verschiedentlich zusammenfassend dargestellt worden (Schreiber 1954a, Petrotschenko 1956a, b, Boit 1961, Willaman und Schubert 1961). Insbesondere wurde über die speziell aus Kulturkartoffeln, *Solanum tuberosum* L., isolierten Alkaloide sowie über deren Biochemie, Physiologie und biologische Wirkung ausführlich berichtet (Schreiber 1961a, Alauddin und Martin-Smith 1962).

Im folgenden sollen die im Zuge eigener Arbeiten auf diesem Gebiet erzielten experimentellen Befunde mitgeteilt werden. Diese Untersuchungen wurden von 1954 bis 1961 an der Forschungsstelle Mühlhausen/Thür. der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin durchgeführt. Die im einzelnen gewonnenen Resultate sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Hiernach zeichnet sich die alle knollentragenden Arten der Gattung *Solanum* umfassende Sektion *Tuberarium* (Subsektion *Hyperbasarthrum*) durch ein sehr verbreitetes und bevorzugtes Vorkommen von Solanidinglykosiden aus, Alkaloide, die außerhalb dieser Sektion bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen wurden. So konnten in allen von uns untersuchten Wildkartoffeln der Series *Juglandifolia*, *Etuberosa*, *Pinnatisecta*, *Commersoniana*, *Longipedicellata* und *Tuberosa* als Hauptalkaloide lediglich Glykoside der tertiären Steroidbase Solanidin festgestellt werden, und zwar vor allem α -Solanin und α -Chaconin, gelegentlich auch β -Chaconin.* Papierchromatographisch ließen sich in vielen Fällen Nebenalkaloide nachweisen, bei denen es sich auf Grund der Nachweisreaktionen gleichfalls um Glykoside des Solanidins handeln dürfte. Darauf hingewiesen sei, daß aus *S. etuberosum* nur α -Solanin, aus *S. ballsii* jedoch lediglich α -Chaconin isoliert werden konnte. Die von Kuhn und Löw (1957, 1961a–c, 1962) aus *S. chacoense* gewonnenen und in ihrer Konstitution aufge-

¹ XXVI. Mitteilung: Adam, G., und K. Schreiber, Z. Chem. 3, 100-102 (1963).

² Auszug aus der Habilitationsschrift von K. Schreiber, Univ. Jena 1961; vorläufige Mitteilung: Schreiber und Mitarb. (1961a); vgl. Boit (1961).

* Bezüglich Konstitution und Stereochemie der in dieser Arbeit erwähnten Alkaloidglykoside vgl. Prelog und Jeger (1953 und 1960) sowie Boit (1961).

klärten Leptine (acylierte Glykoside von 23 ξ -Hydroxy-solanidin) stellen nicht mit Ammoniak fällbare Alkaloide dar, die im Zuge unserer Aufarbeitung nicht mit erfaßt wurden. Jedoch liegen Hinweise vor, daß in den gleichfalls zur Series *Commersoniana* gehörenden Wildkartoffeln *S. commersonii* und *S. parodii* ebenfalls leptinartige Alkaloide vorkommen (vgl. Exper. Teil). Nach Prokoschew und Mitarb. (1952) sollen in der *Commersoniana*-Art *S. horowitzii* Solanin und Demissin gemeinsam auftreten. Auch wir konnten in authentischem Pflanzenmaterial, das uns von den sowjetischen Autoren freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, neben α -Solanin und α -Chaconin beträchtliche Mengen einer Substanz mit niedrigerem R_F -Wert nachweisen, deren Identifizierung allerdings aus Materialmangel nicht durchgeführt werden konnte. Das Demissin-Vorkommen in *S. jamesii* (Prokoschew und Mitarb. 1952, Petrotschenko 1956a, b) ließ sich nicht bestätigen; als einziges Aglykon konnten wir lediglich Solanidin isolieren. Jedoch muß sowohl bei dieser *Solanum*-Art als auch bei *S. simplicifolium* mit dem Vorkommen noch unbekannter Alkaloidglykoside gerechnet werden.

Nach Untersuchungen von Prokoschew und Mitarb. (1952; vgl. Petrotschenko 1956a, b), die wie bei *S. jamesii* und zahlreichen weiteren *Solanum*-Arten nicht in präparativem Maßstab, sondern auf analytischer Grundlage durchgeführt wurden (negative Reaktion nach Alberti 1932, Nachweis von Xylose), soll auch in *S. depexum*, *S. punae* und *S. schreiteri* Demissin vorkommen. Diese Wildkartoffeln, die mit *S. acaule* nahe verwandt bzw. sogar synonym sind, gehören zu der Series *Acaulia*, die in den höheren Lagen (etwa 4000 m) von Zentral-Peru, Bolivien und Nordwest-Argentinien beheimatet ist. Im Gegensatz zu den Befunden der sowjetischen Autoren konnten wir aus den genannten Arten nicht Demissin, sondern das Spirosolan-Alkaloidglykosid Tomatin isolieren. Beide Glykoside besitzen die gleiche Kohlenhydrat-Komponente (Lycotetraose), unterscheiden sich also lediglich im Aufbau ihrer Aglyka. Auch ihre physikalischen Konstanten sind ähnlich, und ihr papierchromatographisches Verhalten (R_F -Werte, allgemeine Nachweisreaktionen) praktisch identisch. Ein gemeinsames Vorkommen von Tomatin und Demissin konnten wir für die mexikanische Wildkartoffel *S. demissum* Lindl. (Series *Demissa* Buk.) (Schreiber und Aurich 1963) sowie für einige experimentell erzeugte Mutanten von *Lycopersicon esculentum* Mill. und *L. pimpinellifolium* Mill. (Schreiber und Mitarb. 1961a) nachweisen. Tomatin (sowie ein weiteres Tomatidin-glykosid) findet sich ferner in der Wildkartoffel *S. polyadenium* Greenm. (Series *Polyadenia* Buk.) (Schreiber und Mitarb. 1961b, Schreiber 1961b). Aus *S. acaule* var. *caulescens*, einer bestengelten Abart von *S. acaule*, isolierten wir das xylosehaltige Solanidin-glykosid Solacaulin (Schreiber 1954b). Allerdings sprechen mehrere Befunde dafür (Nachweis auch ungesättigter Aglyka sowie Glykoside mit R_{as} -Werten von etwa 1,0), daß Solacaulin auch in weiteren Species der Series *Acaulia*, zumindest als Nebenalkaloid, vorkommt.

Tabelle 1
Die Alkaloide einiger knollentragender *Solanum*-Arten

Systematische Bezeichnung ³	Pflanzenteil	% Alkaloid- glykosid ⁴	Identifizierte Alkaloide ⁵
Series <i>Juglandifolia</i> Rydb.			
<i>S. caldasii</i> Dun. ⁶	Kraut	0,9	Solanidin
	Reife Früchte	0,01	—
Series <i>Etuberosa</i> Juz.			
<i>S. etuberosum</i> Lindl.	Kraut	0,1	α -Solanin
Series <i>Pinnatisecta</i> Rydb.			
<i>S. jamesii</i> Torr.	Blätter	0,8 —2,0	Solanidin ⁷
Series <i>Commersoniana</i> Buk. ⁸			
<i>S. boergeri</i> Buk. ⁹	Kraut	1,2 —1,4	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ¹⁰
<i>S. chacoense</i> Bitt.	Kraut	0,07—0,9	α -Solanin, α -, β -Chaconin ^{11, 12, 51}
	Unreife Früchte	2,0	α -Solanin, α -Chaconin
	Kraut	0,5 —1,5	α -Solanin, α -, β -Chaconin ^{11, 13, 51}
	Blätter	0,2	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ¹⁴
<i>S. commersonii</i> Dun.	Kraut	0,3 —0,4	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ¹⁶
<i>S. gibberulosum</i> Juz. et Buk. ⁹	Kraut	0,8 —1,1	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ¹⁸
<i>S. horowitzii</i> Buk. ^{9, 15}	Kraut	0,3 —1,0	α -Solanin, α -Chaconin ¹⁹
<i>S. laplaticum</i> Buk. ¹⁷	Blätter	0,9 —1,2	α -Solanin, α -Chaconin ¹⁹
<i>S. parodii</i> Juz. et Buk. ^{9, 15}	Stengel	0,05	α -Solanin, α -Chaconin
	Unreife Früchte	1,8	α -Solanin, α -Chaconin
	Kraut	0,9	α -Solanin, α -Chaconin ²⁰
	Stengel	0,1	α -Solanin, α -Chaconin
	Blätter	0,7	α -Solanin, α -, β -Chaconin
Series <i>Schickii</i> Juz. et Buk. ^{9, 15}			
<i>S. schickii</i> Juz. et Buk. ^{9, 15}	Blätter	0,06—0,3	Tomatin ^{11, 51}
Series <i>Acaulia</i> Juz.			
<i>S. acaule</i> Bitt.	Kraut	0,2	Solacaulin, Tomatin ²¹
<i>S. acaule</i> var. <i>caulescens</i> Bitt.	Kraut	0,1	Tomatin ²³
<i>S. depexum</i> Juz. ²²	Stengel	0,05	(Tomatin)
<i>S. punae</i> Juz. ²²	Kraut	0,1	Tomatidin (Tomatin, Solacaulin) ²⁴

<i>S. schreiteri</i> Buk. ²²	Blätter	0,1—0,3	Tomatidin (Tomatin, Solacaulin) ²⁵
	Stengel	0,1	Tomatidin (Tomatin)
	Unreife Früchte	1,8	Tomatidin (Tomatin, Solacaulin)
Series <i>Longipedicellata</i> Buk.			
<i>S. antipoviczii</i> Buk. ²⁶	Blätter	0,1	α -Solanin, α -Chaconin ¹¹ , 27, 51
	Stengel	0,01	(α -Solanin, α -Chaconin)
<i>S. longipedicellatum</i> Bitt. ²⁶	Blätter	0,9 —1,0	α -Solanin, α -Chaconin
<i>S. ilaxcalense</i> Hawk. ²⁶	Blätter	1,5	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ²⁸
	Stengel	0,1	(α -Solanin)
Series <i>Tuberosa</i> Rydb. ²⁹			
<i>S. andigenum</i> Juz. et Buk. ³⁰ , 31	Kraut	0,01—0,2	α -Solanin, α -Chaconin
	Blätter	0,01—0,2	α -Solanin, α -Chaconin ¹¹ , 32, 51
	Stengel	0,01	α -Solanin, α -Chaconin
<i>S. ballsii</i> Hawk. ³³	Blätter	0,4	α -Chaconin ³⁴
	Stengel	0,05	α -Chaconin
<i>S. berthaultii</i> Hawk. ³⁵	Blätter	1,2	α -Solanin, α -Chaconin
	Stengel	0,01	(α -Solanin, α -Chaconin)
<i>S. catarinrum</i> Juz. ³⁶	Blätter	0,3 —0,9	α -Solanin, α -Chaconin ³⁷
	Stengel	0	—
<i>S. ciecae</i> Buk. ³⁸	Blätter	0,2	—
	Stengel	0	—
<i>S. macolae</i> Buk. ³⁹	Blätter	2,6	α -Solanin, α -Chaconin ⁴⁰
<i>S. molinae</i> Juz. ⁴¹	Kraut	0,8	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ⁴²
<i>S. phureja</i> Juz. et Buk. ³⁸	Kraut	0,3	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ¹¹
<i>S. rybinii</i> Juz. et Buk. ⁴³	Blätter	0,4	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ⁴⁴
<i>S. simplicifolium</i> Bitt. ³⁵	Kraut	0,01	— ⁴⁵
	Unreife Früchte	0	—
<i>S. soukupii</i> Hawk. ³⁵	Kraut	0,6	Solanidin(α -Solanin, α -Chaconin)
<i>S. subandigena</i> Hawk. ³⁹	Blätter	0,9	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin)
<i>S. sucrense</i> Hawk. ³⁵	Kraut	0,2	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin) ⁴⁶
<i>S. tuberosum</i> L. ⁴⁷	Dunkelkeime	0,2 ⁴⁸	Solanidin, Tomatidenol ⁴⁹
<i>S. tuberosum</i> var. <i>multibaccatum</i>	Blätter	0,2	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin)
	Stengel	0,01	(α -Solanin, α -Chaconin)
<i>S. vernei</i> Bitt. et Wittm. ³⁵	Kraut	0,4	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin)
<i>S. yabari</i> Hawk. ⁵⁰	Blätter	0,5	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin)
	Stengel	0,2	Solanidin (α -Solanin, α -Chaconin)

Anmerkungen zu Tabelle 1.

- ³ Die Einteilung in Series folgt im wesentlichen den Angaben von Hawkes (1956); vgl. Rothacker (1961).
- ⁴ Die Gehaltsangaben beziehen sich auf Trockensubstanz und wurden im allgemeinen in präparativem Maßstab gewonnen. Die als Intervall angeführten Gehaltsangaben stellen die bei verschiedenen Herkünften und Einzelproben bzw./und in mehreren Anbaujahren ermittelten Minimal- bzw. Maximalgehalte dar. Vergleichsweise durchgeführte Untersuchungen von Einzelpflanzen zeigten, daß das Alkaloidvorkommen auch innerhalb einer Herkunft (gleicher Erntetermin) gelegentlich sehr variabel sein kann. Der Alkaloidgehalt ist selbstverständlich auch von den jeweiligen Vegetationsbedingungen (feuchter oder trockener, sonniger oder schattiger Standort, Gewächshaus- oder Freilandkultur usw.) sowie vom Entwicklungszustand der Pflanzen zum Erntezeitpunkt abhängig.
- ⁵ Die angeführten Alkaloide wurden in präparativem Maßstab isoliert und auf Grund ihrer Eigenschaften (Schmp., spezifische Drehung, papierchromatisches Verhalten; bei den Aglyka darüber hinaus Misch-Schmp., IR-Spektrum) identifiziert. Die in Klammern gesetzten Angaben beziehen sich auf nur papierchromatographisch erzielte Befunde. In fast allen Fällen konnten Nebenalkaloidglykoside papierchromatographisch nachgewiesen werden. Bezüglich Literaturbefunde s. Fußnoten.
- ⁶ Synonym von *S. ochranthum* Dun. (Hawkes 1956); nicht knollentragend; die Identität des von uns untersuchten *S. caldasii* ist nicht völlig gesichert.
- ⁷ Prokoschew und Mitarb. (1952): 0,27—0,81% Demissin.
- ⁸ Bukasow (1959) rechnet die hier angeführten Arten (außer *S. commersonii* und *S. laplaticum*) zu der selbständigen Series *Glabrescentia* Buk.
- ⁹ Nach Hawkes (1956) Synonym von *S. chacoense* Bitt., nach Bukasow (1955) selbständige Species.
- ¹⁰ Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 1,99% „Solanin“.
- ¹¹ Das Vorkommen solaninartiger Alkaloide ist mikrobiologisch mit Hilfe von *Cladosporium fulvum* wahrscheinlich gemacht worden (Agerberg und Mitarb. 1933).
- ¹² Prokoschew und Mitarb. (1952) sowie Schreiber (1955): Blätter 2,47% bzw. 0,1—0,6% „Solanin“; Borkowski und Mitarb. (1961): 2% Alkaloid. Kuhn und Löw (1955) stellten fest, daß in dieser Wildkartoffel (wie auch in der Kulturkartoffel *S. tuberosum*) α -, β - und γ -Solanin sowie α -, β - und γ -Chaconin vorkommen. Darüber hinaus isolierten die gleichen Autoren (Kuhn und Löw 1957, 1961a—c, 1962) aus *S. chacoense* eine neue Gruppe acylierter Steroidalkaloidglykoside, die Leptine genannt wurden.
- ¹³ Prokoschew und Mitarb. (1952) sowie Schreiber (1955): Blätter 1,76% bzw. 0,2% „Solanin“. Wolf und Duggar (1946) ermittelten für Knollen einen Alkaloidgehalt von 508 mg% (bezogen auf Frischsubstanz).
- ¹⁴ Prokoschew und Mitarb. (1952): 2,6% „Solanin“.
- ¹⁵ Nach Brücher (1954 und 1956a) Synonym von *S. subtilius* Bitt.
- ¹⁶ Prokoschew und Mitarb. (1952): In Blättern von *S. horowitzii* soll in einer Gesamtmenge von 0,35—0,77% Solanin und Demissin gemeinsam vorkommen.
- ¹⁷ Nach Hawkes (1956) Synonym von *S. commersonii* Dun., nach Bukasow (1955) selbständige Species.
- ¹⁸ Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 1,9% „Solanin“.
- ¹⁹ Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 1,45% „Solanin“.
- ²⁰ Prokoschew und Mitarb. (1952) sowie Schreiber (1955): Blätter 2,94% bzw. 0,5% „Solanin“.
- ²¹ Schreiber (1954 b): Blätter 0,4% Solacaulin.

- 22 Nach Hawkes (1956) und Brücher (1959) Synonym von *S. acaule* Bitt., nach Bukasow (1955) selbständige Species.
- 23 Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 0,3—0,7% „Solamin“.
- 24 Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 0,3—1,6% Demissin.
- 25 Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 0,2—0,6% Demissin.
- 26 Nach Hawkes (1956) Synonym von *S. stoloniferum* Schlechtd., nach Bukasow (1955) selbständige Species.
- 27 Prokoschew und Mitarb. (1952): 0,1% „Solamin“.
- 28 Petrotschenko (1952): 1,67% „Solamin“.
- 29 Die von Hawkes (1956) in diese Series eingruppierten Species werden von Bukasow (1959) weiter differenziert in die Series *Transaequatorialia* Buk., *Andigena* Buk., *Vaviloviana* Buk. und *Tuberosa* (Rydb.) Buk.
- 30 Hawkes (1956): *S. tuberosum* ssp. *andigena* (Juz. et Buk.) Hawk.; nach Bukasow (1955) selbständige Species der Series *Andigena*.
- 31 Folgende Varietäten sind von uns untersucht worden: *S. andigenum* var. *alccaihuarmi*, var. *futilissum*, var. *guilkake*, var. *longibaccatum* und var. *yurak* (s. Exper. Teil).
- 32 Prokoschew und Mitarb. (1952): 0,3—0,5% „Solamin“.
- 33 Hawkes (1956): Subsp. von *S. vernei* Bitt. et Wittm.; Brücher (1954 und 1956b): Synonym von *S. vernei*; nach Bukasow (1955 und 1959) selbständige Species der Series *Transaequatorialia*.
- 34 Petrotschenko (1956b): 1,0% „Solamin“.
- 35 Bukasow (1955 und 1959): Series *Transaequatorialia*.
- 36 Hawkes (1956): Synonym von *S. sparsipilum* (Bitt.) Juz. et Buk.; nach Bukasow (1955 und 1959) selbständige Species der Series *Transaequatorialia*.
- 37 Prokoschew und Mitarb. (1952): 0,82% „Solamin“.
- 38 Bukasow (1955): Series *Andigena*.
- 39 Hawkes (1956): Synonym von *S. kurtzianum* Bitt. et Wittm.; nach Bukasow (1955 und 1959) selbständige Species der Series *Transaequatorialia*.
- 40 Prokoschew und Mitarb. (1952): 4,96% „Solamin“.
- 41 Hawkes (1956): *S. tuberosum* ssp. *tuberosum*; nach Bukasow (1955) selbständige Species der Series *Tuberosa* (Rydb.) Buk.
- 42 Prokoschew und Mitarb. (1952): Blätter 1,44% „Solamin“.
- 43 Hawkes (1956): Synonym von *S. phureja* Juz. et Buk.; Bukasow (1955) selbständige Species der Series *Andigena*.
- 44 Prokoschew und Mitarb. (1952): 0,13% „Solamin“.
- 45 Petrotschenko (1952): Blätter 0,04% „Solamin“.
- 46 Petrotschenko (1952): Blätter 1,59% „Solamin“.
- 47 Bukasow (1955 und 1959): Series *Tuberosa* (Rydb.) Buk.
- 48 Bezogen auf Frischsubstanz.
- 49 Vgl. ausführliche Literaturübersicht bei Schreiber (1961a).
- 50 Hawkes (1956): Synonym von *S. goniocalyx* Juz. et Buk.; nach Bukasow (1955) selbständige Species der Series *Andigena*.
- 51 Nach Wall und Mitarb. (1961) erwiesen sich bis auf *S. chacoense* folgende knollentragenden *Solanum*-Arten als alkaloidfrei: *S. acaule* var. *punae*, *S. ajuscoense*, *S. andigenum*, *S. antipoviczii*, *S. commersonii* und *S. demissum*.

Aus Dunkelkeimen der Kartoffel, *S. tuberosum*, konnten wir außer dem Hauptglykon Solanidin geringe Mengen des Steroidsapogenins Yamogenin sowie ein Nebenalkaloid isolieren (Ausbeute etwa $2 \cdot 10^{-4} \%$, bezogen auf frische Keime). Es handelt sich hierbei um das in einigen Formen von *S. dulcamara* L. als Hauptalkaloid vorkommende Tomatid-5-en-3 β -ol (Schreiber und Rönsch 1963; vgl. Rönsch 1962), das vorteilhaft als N-Nitrosamin abgetrennt und als solches identifiziert werden kann (vgl. Schreiber 1957). Tomatidenol entspricht konstitutiv und konfigurativ vollständig dem Tomatidin, nur daß es wie Solanidin eine Δ^5 -Doppelbindung aufweist.

Auf der Grundlage der in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse unserer alkaloidchemischen Untersuchung von 37 knollentragenden *Solanum*-Arten sowie zahlreicher Literaturbefunde kann zusammenfassend festgestellt werden, daß innerhalb der Sektion *Tuberarium* Solanidin-glykoside, und zwar vor allem α -Solanin und α -Chaconin, als Hauptalkaloide vorherrschen. Aus Wildkartoffeln einiger Series, nämlich *Acaulia*, *Demissa* und *Polyadenia*, ließ sich als Hauptalkaloid das bisher für die Gattung *Lycopersicon* als typisch angesehene Tomatidin-glykosid Tomatin isolieren. 5-Dehydro-tomatidin (Tomatid-5-en-3 β -ol) ist ein Nebenalkaloid der Kartoffelpflanze *S. tuberosum*. Alle bisher innerhalb der Sektion *Tuberarium* nachgewiesenen Alkaloide (Solanidin, Leptinidin, Demissidin, Tomatidin, Tomatidenol) und Sapogenine (Yamogenin) gehören sterisch zu den Steroiden der 25s-Reihe, so daß ihre Biogenese über ein gemeinsames Zwischenprodukt erfolgen dürfte. Diese Frage sowie die chemotaxonomische Bedeutung der erzielten Ergebnisse soll an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden.

Herrn Dr. habil. H. Buhr, Mühlhausen/Thür., bin ich für die stete Förderung dieser Arbeiten sehr verbunden. Gleichfalls danke ich Herrn Gartenmeister E. Brosswitz† für Anzucht und Betreuung der Pflanzen, Frau U. Hammer, Frl. E. Ithal, Frl. W. Rudolph und Frau A. Weissenborn für ihre Hilfe bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials sowie Herrn Dr. K. Heller, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena, für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Kronach/Oberfranken, ausgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert; alle optischen Drehungen der Alkaloidglykoside in Pyridin, die der Aglyka in Chloroform. Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahlspektralphotometer UR 10 in Nujol aufgenommen. Die UV-Messungen und spektrophotometrischen Bestimmungen erfolgten mit dem Zeiss-Universal-Spektrophotometer VSU 1. Für die Spektren wurden lufttrockene Substanzen verwendet.

Für die Säulenchromatographie kam Al_2O_3 (Merck), standardisiert nach Brockmann, zur Anwendung, und zwar der Aktivität I für die Chromatographie der Aglyka, der Aktivität II–III für die Chromatographie der Glykoside.

Die untersuchten Pflanzen wurden, nach Herkünften getrennt, auf den Versuchsfeldern der Mühlhäuser Forschungsstelle angebaut. Ihre Anzucht erfolgte aus Samen. Die Pflanzen wurden unmittelbar nach der Ernte als Kraut (Blätter und Stengel, jedoch ohne Früchte) bzw. aufgeteilt in Blätter, Stengel, reife und unreife Früchte bei $100\text{--}105^\circ$ (30 min) und anschließend bei ca. 80° getrocknet. Das Trockenmaterial zerkleinerte man in einer Drogenmühle.

Isolierung der Alkaloidglykoside

Extraktionsverfahren A: Das getrocknete und zerkleinerte Pflanzenmaterial wurde mit 15–20 Teilen 5%iger Essigsäure 48 h und anschließend mit der halben Menge der gleichen Säure 24 h bei Raumtemperatur extrahiert. Bei Aufarbeitung von Frischmaterial erfolgte die Extraktion mit 1–2 Teilen 5%iger Essigsäure (2mal je 24 h). Die abgepreßten essigsäuren Auszüge wurden zur Klärung über Asbest filtriert, auf etwa 70° erwärmt und durch Einleiten von Ammoniak alkalisiert (pH 10). Der Rohalkaloid-Niederschlag wurde durch Filtrieren bzw. Zentrifugieren abgetrennt, mit 1%igem Ammoniak gewaschen und mit Infrarotstrahlung bzw. im Vakuum getrocknet.

Je 30 g der getrockneten und pulverisierten Rohalkaloide wurden 5mal mit je 1 l Methanol je 1 h unter Rückfluß ausgekocht. Die filtrierten und vereinigten methanolischen Auszüge wurden im Vakuum bis zur Trockne eingengt.

Zur weiteren Reinigung bewährte sich folgende Methode: Der nach Abdestillation des Methanols verbliebene Rückstand wurde in wenig Pyridin bzw. Dimethylformamid gelöst. Die filtrierte Lösung wurde unter gutem Rühren in die etwa 15fache Menge Äther gegossen, der ausfallende Alkaloidglykosid-Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt, mit Äther gut gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Extraktionsverfahren B: Das getrocknete Pflanzenmaterial wurde mit 90%igem Methanol bzw. 80%igem Äthanol (ca. 1,5 l/100 g Trockensubstanz) 30 min unter Rückfluß extrahiert. Der Rückstand wurde abgesaugt und noch 2mal mit den gleichen Mengen Alkohol je 15 min ausgekocht. Nach Einengen der vereinigten alkoholischen Auszüge im Vakuum auf etwa $\frac{1}{20}$ ihres Volumens wurde der Rückstand mit dem gleichen Volumen 10%iger Essigsäure angesäuert und zur Entfernung von Lipiden und Farbstoffen mehrmals mit Benzol/Äther (1:1) erschöpfend ausgeschüttelt. Man alkalisierte die wäßrige Phase durch Zugabe von Ammoniak und erwärmte zur vollständigen Ausfällung auf etwa 70° . Nach dem Erkalten wurde zentrifugiert, der Niederschlag nochmals aus essigsaurer Lösung mit Ammoniak umgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Papierchromatographie der Alkaloidglykoside

Die Entwicklung erfolgte eindimensional aufsteigend auf Schleicher-&-Schüll-Papier 2043 b mit der organ. Phase des Gemisches Essigester/Pyridin/Wasser, 3:1:3 (Laufstrecke ca. 20 cm, Laufzeit ca. 3 h). Der Nachweis der Alkaloide erfolgte mit Jod-Lösung (officinelle Lösung, 1:200 verdünnt). Alkaloidglykoside mit Δ^5 -Doppelbindung lassen sich vorteilhaft mit einem von uns modifizierten Reagens nach Clarke (1958) (0,0175%ige Lösung von Paraformaldehyd in konzentrierter Phosphorsäure, Dichte 1,7) bzw. mit Marquis-Reagens (Alberti 1932) nachweisen. α -Solanin: R_F 0,15–0,30 = R_{aS} 1,0; Tomatin: R_{aS} 0,4–0,8, Solacaulin: R_{aS} etwa 1,0, α -Chaconin bzw. β -Solanin: R_{aS} 1,4–1,7, β -Chaconin: R_{aS} 1,8–2,0, γ -Solanin bzw. γ -Chaconin: R_{aS} 2,4–2,7, Solanidin bzw. Tomatidin: R_F 0,80–1,00.

Gewinnung der Aglyka

10 g Alkaloidglykosid wurden in 100 ml 96%igem Äthanol und 100 ml 2n HCl gelöst und die Lösung 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das sich im allgemeinen bereits kristallin abscheidende Aglykon-Hydrochlorid wurde mit 50%igem Äthanol, Aceton und Äther gewaschen und gegebenenfalls aus 70–96%igem Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Zur Gewinnung der freien Basen wurden die Hydrochloride (5 g) in ca. 200 ml 75%igem Methanol heiß gelöst und diese Lösung mit Ammoniak bis zur Trübung versetzt. Das auskristallisierende freie Aglykon wurde durch Umkristallisation bzw. Chromatographie an Aluminiumoxyd gereinigt und auf übliche Weise (Schmp., Misch-Schmp., spezifische Drehung, IR-Spektrum, Darstellung von Derivaten) identifiziert.

*Alkaloidchemische Untersuchung der in Tabelle 1 angeführten Solanum-Arten (in alphabetischer Reihenfolge)*⁵²

S. acaule Bitt.

Blätter: 220 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1954) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 650 mg Rohalkaloid (0,3%). Papierchromatographisch ließ sich lediglich 1 Alkaloid mit R_{aS} 0,7

⁵² Bezüglich der Literaturwerte für die physikalischen Konstanten der isolierten Alkaloidglykoside und Aglyka vgl. Prelog und Jeger (1953 und 1960) sowie Boit (1961).

nachweisen. Nach Chromatographie an 30 g Al_2O_3 mit wassergesättigtem n-Butanol und Umkristallisation aus Methanol 455 mg Tomatin vom Zers.-P. 258–263° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 28,7^\circ$ ($c = 0,51$); identisch in allen Eigenschaften (physikalische Konstanten, R_{as} -Werte, Probehydrolysat) mit authentischem Tomatin aus *L. pimpinellifolium*.

700 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1955) wurden in gleicher Weise aufgearbeitet: 400 mg Rohalkaloid (0,06%), 320 mg Tomatin, keine Nebenalkaloide nachweisbar.

S. acaule var. *caulescens* Bitt.

Kraut: 500 g Trockensubstanz (Herkunft Müncheberg, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 1,02 g Rohalkaloid (0,2%). Papierchromatographie: 2 Substanzen mit R_{as} 0,65 und 1,0 (die Substanz mit dem höheren R_{F} -Wert gab mit Marquis-Reagens positive Reaktion). Chromatographie an 100 g Al_2O_3 (wassergesättigtes n-Butanol, Fraktionen zu je 30 ml) lieferte nach Umkristallisieren (Fraktion 23–43) 135 mg Solacaulin vom Zers.-P. 258–260° und $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 34,1^\circ$ ($c = 0,62$) sowie (Fraktion 47–63) 620 mg Tomatin vom Zers.-P. 260–265° und $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 29,2^\circ$ ($c = 0,53$), identisch in allen Eigenschaften mit authentischen Alkaloiden.

100 mg des isolierten Solacaulins wurden hydrolysiert und das freie Aglykon an 5 g Al_2O_3 chromatographiert (Benzol + 5% Methanol): 35 mg Solanidin (aus Aceton) vom Schmp. und Misch-Schmp. 216°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 26,5^\circ$ ($c = 0,72$). Papierchromatographisch (n-Butanol/Pyridin/Wasser, 6:4:3) ließen sich im Hydrolysat Glucose und Xylose, jedoch keine Galaktose nachweisen.

S. andigenum Juz. et Buk.

Blätter: 450 g Trockensubstanz (Herkunft Braunschweig, Ernte September 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 540 mg Rohalkaloid (0,1%). Papierchromatographie: 3 Δ^5 -ungesättigte Alkaloidglykoside mit R_{as} 1,0, 1,5 und 2,0. Chromatographie an 50 g Al_2O_3 (wassergesättigtes n-Butanol, 50 ml Fraktionen) lieferte (Fraktion 1–2) u. a. die Substanz mit R_{as} 2,0, vermutlich β -Chaconin; (Fraktion 3–4) nach Rechromatographie und Umkristallisation aus 50%igem Äthanol 130 mg α -Chaconin vom Zers.-P. 235° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 81,2^\circ$ ($c = 1,00$); (Fraktion 5–10) nach Rechromatographie und Umkristallisation aus 80%igem Äthanol 105 mg α -Solanin vom Zers.-P. 260–265° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 58,5^\circ$ ($c = 0,83$). Beide Alkaloide waren in allen Eigenschaften mit authentischen Verbindungen aus *S. tuberosum* identisch.

1,75 kg Trockensubstanz (Herkunft Rostock, Ernte September 1955) gaben mit Extraktionsmethode A 180 mg Rohalkaloid (0,01%). Papierchromato-

graphisch ließen sich 5 Alkaloide nachweisen: $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,5 sowie geringere Mengen $R_{\alpha S}$ 2,7 und R_F 0,9.

Stengel: 125 g Trockensubstanz (Herkunft Braunschweig, Ernte September 1955) gaben mit Extraktionsmethode A 12,8 mg Rohalkaloid (0,01%). Papierchromatographisch ließen sich α -Solanin und α -Chaconin nachweisen.

S. andigenum var. *alccai-huarmi*

Kraut: 800 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1956) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 710 mg Rohalkaloid (0,09%). Papierchromatographie: 2 Δ^5 -ungesättigte Alkaloide mit $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,4. Zweimalige Chromatographie an je 50 g Al_2O_3 und Umkristallisation lieferte als Hauptalkaloide 350 mg α -Solanin vom Zers.-P. 255–263° und $[\alpha]_D^{20} - 56,8^\circ$ ($c = 0,51$) sowie 215 mg α -Chaconin vom Zers.-P. 231° und $[\alpha]_D^{20} - 78,0^\circ$ ($c = 0,30$). Beide Alkaloide stimmten in allen Eigenschaften mit authentischen Verbindungen überein.

In einer weiteren Probe (Ernte August 1955) konnten 0,01% Alkaloide nachgewiesen werden.

S. andigenum var. *futilissum*

Blätter: 1,2 kg Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1956) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 2,3 g Rohalkaloid (0,2%). Papierchromatographisch ließen sich 4 Alkaloide nachweisen: Hauptalkaloide $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,5, 2 weitere mit $R_{\alpha S}$ 1,9 und 2,6. Chromatographie an Al_2O_3 (wie bei *S. andigenum* beschrieben) gab u. a. 1,3 g α -Solanin vom Zers.-P. 265–270° und $[\alpha]_D^{21} - 59,0^\circ$ ($c = 0,95$) sowie 408 mg α -Chaconin, Zers.-P. 238–240° und $[\alpha]_D^{22} - 82,3^\circ$ ($c = 0,73$).

In einer weiteren Probe (Ernte August 1955) ließen sich ca. 0,01% Alkaloide nachweisen.

Stengel: In einer Probe (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) ließen sich spektrophotometrisch (Formaldehyd/Schwefelsäure)⁵³ 0,009% Alkaloide (berechnet als α -Solanin) und papierchromatographisch 1 Alkaloid ($R_{\alpha S}$ 1,0), vermutlich α -Solanin, feststellen.

S. andigenum var. *guilkake*

Blätter: 750 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte 1956) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 720 mg Rohalkaloid (0,1%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen (Δ^5 -ungesättigt) mit $R_{\alpha S}$

1,0 und 1,6 nachweisen. Zweimalige Chromatographie an je 50 g Al_2O_3 (wassergesättigtes n-Butanol) und Umkristallisation ergab 275 mg α -Solanin vom Zers.-P. 248–253° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 57,0^\circ$ ($c = 0,53$) sowie 250 mg α -Chaconin vom Zers.-P. 235–238° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 82,2^\circ$ ($c = 0,50$). Beide Alkaloide stimmten in allen Eigenschaften mit authentischen Verbindungen überein.

In einer weiteren Probe (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) ließen sich analytisch (Reaktion mit Formaldehyd/Schwefelsäure)⁵³ 0,01% Alkaloide (berechnet als α -Solanin) und papierchromatographisch 1 Alkaloid (R_{aS} 1,1), wahrscheinlich α -Solanin, ermitteln.

Stengel: Analytisch (Reaktion mit Formaldehyd/Schwefelsäure)⁵³ wurden in einer Probe (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) 0,008% Alkaloide festgestellt. Papierchromatographisch konnten 2 Δ^5 -ungesättigte Alkaloide mit R_{aS} 1,0 (α -Solanin) sowie R_{aS} 1,5 (vermutlich α -Chaconin) nachgewiesen werden.

S. andigenum var. *longibaccatum*

Blätter: 1,2 kg Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1956) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 155 mg Rohalkaloid (0,01%). Papierchromatographisch konnten 2 Alkaloide mit R_{aS} 1,0 und 1,6 nachgewiesen werden. Chromatographie an 20 g Al_2O_3 lieferte 2 Hauptalkaloide, die nach Umkristallisation 30 mg α -Solanin (Zers.-P. 250–255°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 61,3^\circ$ ($c = 0,33$)) und 40 mg α -Chaconin (nicht kristallin) gaben. Nach Hydrolyse des Chaconin-Präparates und Chromatographie der freien Base an Al_2O_3 (Benzol + 5% Methanol) konnten 12 mg Solanidin (Schmp. und Misch-Schmp. 217°, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 27,3^\circ$ ($c = 0,31$)) isoliert werden. Im konzentrierten Filtrat vom Solanidin-hydrochlorid ließen sich papierchromatographisch (n-Butanol/Pyridin/Wasser, 6:4:3) Glucose und Rhamnose nachweisen.

Stengel: Ein in kleinen Mengen isoliertes Alkaloidpräparat gab papierchromatographisch 1 Fleck mit R_{aS} 1,3. Ob es sich hier um α -Solanin, α -Chaconin oder eine ganz andere Verbindung handelt, konnte nicht geklärt werden.

S. andigenum var. *yurak*

Kraut: 2,3 kg Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1956) gaben mit Extraktionsmethode B 4,9 g Rohalkaloid (0,2%). Papierchromatographisch: 2 Alkaloide mit R_{aS} 1,0 und 1,6. Chromatographie an 350 g Al_2O_3 (wassergesättigtes n-Butanol, 100 ml-Fractionen) lieferte 2 Hauptkomponenten: Fraktion 10–15 = 2,1 g mit R_{aS} 1,5 + (wenig) 1,0 und Fraktion 18–33 = 1,8 g mit R_{aS} 1,0. Nochmalige Chromatographie an je 100 g Al_2O_3

⁵³ Zur Methodik vgl. Schreiber und Mitarb. (1961b).

und Umkristallisation gab 900 mg α -Solanin (aus 80%igem Äthanol) vom Zers.-P. 260–263° und $[\alpha]_D^{20} - 58,0^\circ$ ($c = 0,95$) sowie 710 mg α -Chaconin (aus Methanol/Wasser) vom Zers.-P. 240° und $[\alpha]_D^{20} - 80,5^\circ$ ($c = 1,00$). Beide Alkaloide waren in allen Eigenschaften mit authentischen Verbindungen identisch.

In einer weiteren Probe (Ernte August 1955) ließen sich analytisch (Reaktion mit Formaldehyd/Schwefelsäure)⁵³ ca. 0,01% Alkaloide (berechnet als α -Solanin) feststellen: $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,6.

S. antipoviczii Buk.

Blätter: 1,8 kg Trockensubstanz (Herkunft Jena, Ernte August 1956) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 1,65 g Rohalkaloid (0,1%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Alkaloide ($R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,5) nachweisen. Chromatographie an 100 g Al_2O_3 (wassergesättigtes n-Butanol, 50 ml-Fractionen) lieferte 2 Hauptkomponenten: Fraktion 8–12 = 510 mg, hauptsächlich $R_{\alpha S}$ 1,6, sowie Fraktion 14–30 = 800 mg mit $R_{\alpha S}$ 1,0. Rechromatographie und Umkristallisation gab 550 mg α -Solanin vom Zers.-P. 272–275° und $[\alpha]_D^{21} - 60,0^\circ$ ($c = 0,65$) und 250 mg α -Chaconin vom Zers.-P. 240–241° und $[\alpha]_D^{21} - 84,1^\circ$ ($c = 0,70$). Beide Alkaloide waren in jeder Beziehung mit authentischen Alkaloiden identisch.

Stengel: In einer Probe (Ernte August 1956) konnten etwa 0,01% Alkaloide nachgewiesen und papierchromatographisch als α -Solanin und α -Chaconin identifiziert werden.

S. ballsii Hawk.

Blätter: 450 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1957) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 1,9 g Rohalkaloid (0,4%). Papierchromatographisch wurde lediglich 1 Alkaloid mit $R_{\alpha S}$ 1,6 nachgewiesen. Die Lösung des Alkaloids in wassergesättigtem n-Butanol wurde über Al_2O_3 filtriert und der Rückstand aus 50%igem Äthanol umkristallisiert: 900 mg α -Chaconin vom Zers.-P. 236–240° und $[\alpha]_D^{20} - 84,0^\circ$ ($c = 0,60$). In den Mutterlaugen konnte papierchromatographisch kein α -Solanin nachgewiesen werden.

Stengel: Auch aus 120 g getrockneten Stengeln (Ernte August 1957) konnte mit Extraktionsmethode B (Rohalkaloid-Ausbeute 0,05%) lediglich α -Chaconin und kein α -Solanin isoliert werden.

S. berthaultii Hawk.

Blätter: 670 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1957) lieferten mit Extraktionsmethode B 8 g Rohalkaloid (1,2%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Alkaloidglykoside mit R_{xS} 1,0 und 1,5 nachweisen. Chromatographieren an 300g Al_2O_3 mit n-Butanol, wassergesättigt, gab 2 Hauptfraktionen, die nach nochmaliger Chromatographie und Umkristallisation 2,5 g α -Solanin vom Zers.-P. 260–265° und $[\alpha]_D^{20} - 59,3^\circ$ ($c = 0,90$) sowie 4,1 g α -Chaconin vom Zers.-P. 240–242° und $[\alpha]_D^{20} - 81,9^\circ$ ($c = 0,83$) lieferten. Beide Alkaloide waren in allen Eigenschaften mit authentischen Präparaten identisch.

Stengel: 250 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1957) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 26 mg Rohalkaloid (0,01%). Papierchromatographisch wurden 2 Substanzen mit R_{xS} 1,0 und 1,4 nachgewiesen, bei denen es sich vermutlich, wie bei den Blättern, um α -Solanin und α -Chaconin handelt.

S. boergeri Buk.

Kraut: 150 g bzw. 274 g Trockensubstanz (Herkunft Ostankino, Ernte September bzw. Oktober 1956) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 2,1 g (1,4%) bzw. 3,3 g (1,2%) Rohalkaloid. Papierchromatographisch wurden in der 1. Probe 2 Hauptflecke mit R_{xS} 1,0 und 1,5 sowie ein kleiner Fleck mit R_{xS} 2,0, in der 2. Probe 2 Flecke mit R_{xS} 1,0 und 1,5 nachgewiesen. Die vereinigten 5,4 g Rohalkaloide wurden hydrolysiert, das Aglykon an Al_2O_3 chromatographiert und aus Aceton umkristallisiert: 1,2 g Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{19} - 27,0^\circ$ ($c = 1,00$). Auf Grund dieses Befundes handelt es sich bei den beiden papierchromatographisch nachgewiesenen Hauptalkaloidglykosiden vermutlich um α -Solanin und α -Chaconin.

S. caldasii Dun.

Kraut: 1650 g Trockensubstanz (Herkunft Würzburg, Ernte September 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 14,5 g Rohalkaloid (0,9%). Papierchromatographie: 4 Substanzen mit R_{xS} 0,5, 1,0, 1,6 und 1,9. Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren an Al_2O_3 280 mg Solanida-3,5-dien vom Schmp. 170–173° und $[\alpha]_D^{20} - 186,2^\circ$ ($c = 0,43$, Chloroform) sowie 4,5 g Solanidin vom Schmp. 216–218° und $[\alpha]_D^{20} - 26,7^\circ$ ($c = 0,64$, Chloroform). Beide Verbindungen waren in allen Eigenschaften mit authentischen Präparaten identisch.

Reife Früchte: Aus 120 g Trockensubstanz (Herkunft und Erntetermin wie oben) ließen sich 11 mg (0,01%) eines Rohalkaloids isolieren, das im Papierchromatogramm nur 1 Fleck mit $R_{\alpha S}$ 0,5 gab.

S. catarthrum Juz.

Blätter: 600 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 5,5 g Rohalkaloid (0,9%). Papierchromatographisch ließen sich mindestens 3 Alkaloide mit $R_{\alpha S}$ 1,0, 1,6 und 2,0 nachweisen. Säulenchromatographisch (150 g Al_2O_3 , wassergesättigtes n-Butanol) gelang die Abtrennung von 1,4 g α -Solanin vom Zers.-P. 265–270° und $[\alpha]_D^{22}$ –56,8° (c = 0,55) sowie von 1,75 g α -Chaconin vom Zers.-P. 240–242° und $[\alpha]_D^{22}$ –84,0° (c = 0,40).

Aus einer weiteren Blattprobe ließen sich 0,3% Alkaloide isolieren.

Stengel: Die untersuchten Stengel (200 g Trockensubstanz, Herkunft und Erntetermin wie oben) erwiesen sich als alkaloidfrei.

S. chacoense Bitt.

In mehrjährigen Untersuchungen an zahlreichen Herkünften konnten die Befunde von Kuhn und Löw bezüglich der Blatt-Alkaloide voll bestätigt werden. Leptine wurden auf Grund der angewendeten Extraktionsmethode A nicht isoliert (bezüglich der Ausbeuten vgl. Tab. 1).

Unreife Früchte: Aus 550 g getrockneten unreifen Früchten (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1956) isolierten wir mit Extraktionsmethode B 10,8 g Rohalkaloid (Ausbeute 2,0%). Die Hauptalkaloide erwiesen sich als mit α -Solanin und α -Chaconin identisch.

S. ciecae Buk.

Blätter: Aus 120 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1957) wurden mit Extraktionsmethode B 230 mg Rohalkaloid (0,2%) isoliert. Papierchromatographie: 3 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 0,6, 1,4 und 1,8.

Eine weitere Blatt-Probe sowie untersuchte Stengel (beide nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet) erwiesen sich als alkaloidfrei.

S. commersonii Dun.

Kraut: 12,5 kg Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1956) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 84 g Roh-

alkaloid (0,7%). Papierchromatographisch ließen sich 3 Alkaloide mit $R_{\alpha S}$ 1,0, 1,5 und 2,0 feststellen. 20 g Rohalkaloid wurden an 1 kg Al_2O_3 chromatographiert (wassergesättigtes n-Butanol, 63 Fraktionen zu je 300 ml): 3 Hauptfraktionen, und zwar 2,8 g (Fraktion 5–8) mit $R_{\alpha S}$ 2,0, 7,4 g (Fraktion 10–15) mit $R_{\alpha S}$ 1,6 (1,0, 2,0) sowie 5,3 g (Fraktion 20–52) mit $R_{\alpha S}$ 1,0 (1,6). Nochmalige Fraktionierung an Al_2O_3 und Umkristallisieren ergab 1,9 g β -Chaconin vom Zers.-P. 245–250° und $[\alpha]_D^{20} - 61,8^\circ$ ($c = 0,61$), 6,1 g α -Chaconin vom Zers.-P. 240–242° und $[\alpha]_D^{20} - 84,0^\circ$ ($c = 0,60$) sowie 4,0 g α -Solanin vom Zers.-P. 260–268° und $[\alpha]_D^{21} - 57,0^\circ$ ($c = 0,71$). Die genannten Alkaloide erwiesen sich in allen Eigenschaften mit authentischen Substanzen als identisch.

In weiteren Kraut-Proben wurden 0,5 bzw. 1,5% Alkaloide festgestellt. Bei Aufarbeitung nach Extraktionsmethode B (jedoch nicht nach A) ließ sich in den alkoholischen Rohextrakten papierchromatographisch ein mit Ammoniak nicht fällbares Alkaloid mit $R_{\alpha S}$ 0,5 nachweisen.

S. depexum Juz.

Kraut: 650 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 710 mg Rohalkaloid (0,1%). Papierchromatographisch ließen sich eine Hauptkomponente mit $R_{\alpha S}$ 0,5 sowie eine weitere Substanz mit $R_{\alpha S}$ 1,1 nachweisen. Das Rohalkaloid wurde in 500 ml Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 150 ml 1%iger äthanolischer Cholesterin-Lösung wurde 24 h bei ca. 4° aufbewahrt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt.⁵³ Spaltung der Molekülverbindung mit Eisessig/Wasser/Äther und Fällern mit Ammoniak ergab 480 mg Tomatin, nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol Nadeln vom Zers.-P. 268–275° und $[\alpha]_D^{20} - 29,8^\circ$ ($c = 0,67$). Hydrolytische Spaltung des Glykosids und Chromatographieren der freien Base an Al_2O_3 führte zu Tomatidin vom Schmp. 210° und $[\alpha]_D^{20} + 6,3^\circ$ ($c = 1,00$), identisch in allen Eigenschaften mit authentischem Tomatidin aus *L. pimpinellifolium*. In dem Cholesterintomatid-Filtrat ließ sich praktisch nur die Substanz mit $R_{\alpha S}$ 1,1 nachweisen. Die Marquis-Reaktion war negativ.

Stengel: Aus 125 g Trockensubstanz (Herkunft und Erntetermin wie bei den Blättern) ließ sich mit Extraktionsmethode B 59 mg Rohalkaloid isolieren (0,05%). Papierchromatographie: 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 0,5 und 1,1, die vermutlich mit den Blatt-Alkaloiden identisch sind. Die Marquis-Reaktion war wiederum negativ.

S. etuberosum Lindl.

Kraut: 200 g Trockensubstanz (Herkunft Rostock, Ernte September 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 210 mg Rohalkaloid

(0,1%). Papierchromatographie: 1 Substanz (Marquis-Reaktion positiv) mit R_{fS} 1,0. Chromatographieren an 10 g Al_2O_3 (wassergesättigtes n-Butanol) und Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 70 mg α -Solanin vom Zers.-P. 270–280° und $[\alpha]_D^{23} - 59,1^\circ$ ($c = 0,46$), identisch in allen Eigenschaften mit authentischem α -Solanin (u. a. wurden bei Hydrolyse und anschließendem Chromatographieren 15 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 217–218° gewonnen).

S. gibberulosum Juz. et Buk.

Blätter: 450 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) gaben mit Extraktionsmethode A 880 mg Rohalkaloid (0,2%). Papierchromatographisch konnten 2 Δ^5 -ungesättigte Alkaloidglykoside (Marquis-Reaktion) mit R_{fS} 1,0 und 1,6 nachgewiesen werden. Totalhydrolyse des Gemisches lieferte nach Chromatographie der freien Base 320 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 215–217°, $[\alpha]_D^{20} - 27,5^\circ$ ($c = 1,08$).

S. horovitzii Buk.

Kraut: 64 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte Oktober 1956) gaben mit Extraktionsmethode A 270 mg Rohalkaloid (0,4%). Papierchromatographisch ließen sich 3 Substanzen mit R_{fS} 0,6, 1,0 und 1,7 nachweisen (nur die beiden letztgenannten gaben positive Marquis-Reaktion).

Eine weitere Kraut-Probe (25 g Trockensubstanz, Herkunft Leningrad, Ernte September 1956) lieferte mit Extraktionsmethode B 80 mg Rohalkaloid (0,3%); papierchromatographischer Befund wie oben).

Die vereinigten Rohalkaloide (ca. 350 mg) wurden hydrolytisch gespalten. Die freigesetzte Aglykonbase wurde an 10 g Al_2O_3 chromatographiert (Benzol/Methanol, 9:1) und der Eluatrückstand 3mal aus Aceton umkristallisiert: 45 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 217–218°, $[\alpha]_D^{20} - 27,6^\circ$ ($c = 1,00$); IR-Spektrum mit dem von authentischem Solanidin identisch. In den Kristallisations-Mutterlaugen ließen sich Aglyka ohne Δ^5 -Doppelbindung Reaktion nach Clarke) nachweisen.

S. jamesii Torr.

Blätter: Aus 43 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1955) ließen sich mit Extraktionsmethode A 850 mg Rohalkaloid (ca. 2%) isolieren. Papierchromatographie: 1 vermutlich ungesättigtes Alkaloid (Marquis-Reaktion) mit R_{fS} 1,0.

Hydrolyse des Rohalkaloids lieferte als Aglykon Solanidin (Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{22} - 26,7^\circ$ ($c = 0,77$)); IR-Spektrum mit dem von authentischem Solanidin identisch.

In einer weiteren Blatt-Probe der gleichen Herkunft wurde analytisch (Formaldehyd/Schwefelsäure)⁵³ ein Alkaloid-Gehalt von 0,8%, berechnet als α -Solanin, ermittelt.

S. laplaticum Buk.

Kraut: 46 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 0,5 g Rohalkaloid (1,1%); Papierchromatographie: 2 Alkaloidglykoside (Marquis-positiv) mit R_{fS} 1,0 und 1,6. Das Rohalkaloid wurde hydrolysiert: Nach Chromatographie und Umkristallisation aus Aceton 160 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 216° (IR-Spektrum identisch mit dem von authentischem Solanidin).

S. longipedicellatum Bitt.

Blätter: 125 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1955) gaben mit Extraktionsmethode B 1,1 g Rohalkaloid (0,9%). Im Papierchromatogramm wurden 2 Alkaloidglykoside (Marquis-positiv) mit den R_{fS} -Werten 1,0 und 1,6 nachgewiesen.

Aus einer weiteren Probe (70 g Trockensubstanz, Herkunft und Erntetermin wie oben) konnten 0,7 g Rohalkaloid (1,0%) isoliert werden (Papierchromatographischer Befund wie bei der ersten Probe).

Die vereinigten Rohalkaloide (1,8 g) wurden an 100 g Al_2O_3 chromatographiert (wassergesättigtes n-Butanol, 30 Fraktionen zu je 50 ml): 2 Hauptfraktionen, und zwar 740 mg mit R_{fS} 1,5 (Fraktion 5–11) und 535 mg mit R_{fS} 1,0 (Fraktion 16–30). Die Zwischenfraktionen wurden verworfen. Nach Umkristallisieren 560 mg α -Chaconin (Zers.-P. 239–240°, $[\alpha]_D^{20} - 81,0^\circ$ ($c = 0,85$)) und 420 mg α -Solanin (Zers.-P. 265–270°, $[\alpha]_D^{20} - 54,8^\circ$ ($c = 0,76$)).

S. macolae Buk.

Blätter: 265 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1954) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 6,9 g Rohalkaloid (2,6%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen (Marquis-positiv) mit R_{fS} 1,0 und 1,4 nachweisen.

5 g Rohalkaloid wurden an 250 g Al_2O_3 chromatographiert (wassergesättigtes n-Butanol, 45 Fraktionen zu je 100 ml), wobei 2 Hauptfraktionen gewonnen wurden: Fraktion 9–21 = 3,1 g mit R_{fS} 1,4 (1,0); Fraktion 27–45 = 2,6 g

mit $R_{\alpha S}$ 1,0. Die Zwischenfraktionen wurden verworfen. Umkristallisieren ergab 1,4 g α -Chaconin ($R_{\alpha S}$ 1,4) vom Zers.-P. 240° und $[\alpha]_D^{20} - 85,0^\circ$ ($c = 0,43$) sowie 1,7 g α -Solanin ($R_{\alpha S}$ 1,0) vom Zers.-P. $275-277^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} - 60,1^\circ$ ($c = 0,63$), identisch in allen Eigenschaften mit authentischen Präparaten.

S. molinae Juz.

Kraut: 250 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 1,9 g Rohalkaloid (0,8%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,5 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 600 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. $216-217^\circ$, $[\alpha]_D^{23} - 27,4^\circ$ ($c = 0,95$).

S. parodii Juz. et Buk.

Kraut: 3 kg Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1957) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 26,4 g Rohalkaloid (0,9%). Papierchromatographisch ließen sich als Hauptkomponenten 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,4 sowie in geringeren Mengen 2 weitere Verbindungen mit $R_{\alpha S}$ 2,0 und ca. 3,0 nachweisen.

5 g Rohalkaloid wurden an 300 g Al_2O_3 chromatographiert (wassergesättigtes n-Butanol, 65 Fraktionen zu je 100 ml). Es wurden folgende Hauptfraktionen

Tabelle 2
Alkaloid-Vorkommen in Kraut, Blättern, Stengeln und unreifen Früchten von *S. parodii* (Herkunft Groß-Lüsewitz)

Pflanzenteil	Ernte	Extr.-Meth.	% Alkaloid	Alkaloid-glykoside ⁵⁴
Kraut	Okt. 1956	A	0,3	α -Solanin, α -Chaconin
	Sept. 1957	A	1,0	α -Solanin, α -Chaconin
Blätter	Aug. 1955	A	0,9	α -Solanin, α -Chaconin
	Sept. 1955	B	1,0	α -Solanin, α -Chaconin
	Sept. 1957	A	1,2	α -Solanin, α -Chaconin
Stengel	Sept. 1957	B	0,05	α -Solanin, α -Chaconin
Unreife Früchte	Sept. 1957	B	1,8	α -Solanin, α -Chaconin ⁵⁵

⁵⁴ Papierchromatographisch identifiziert.

⁵⁵ Ebenso wie bei *S. commersonii* wurde auch hier ein mit Ammoniak nicht fällbares Alkaloid mit $R_{\alpha S}$ 0,6 nachgewiesen.

gewonnen: Fraktion 10–15 = 2,4 g mit $R_{\alpha S}$ 1,5, Fraktion 21–53 = 1,8 g mit $R_{\alpha S}$ 1,0. Die Zwischenfraktionen wurden verworfen. Nach dem Umkristallisieren erhielt man: 0,8 g α -Chaconin ($R_{\alpha S}$ 1,5) sowie 1,1 g α -Solanin ($R_{\alpha S}$ 1,0), identisch in allen Eigenschaften mit authentischen Präparaten.

Weitere Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

S. phureja Juz. et Buk.

Kraut: 150 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 480 mg Rohalkaloid (0,3%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,4 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 176 mg vom Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{20} - 27,1^\circ$ ($c = 0,82$), identisch in allen Eigenschaften mit authentischem Solanidin. Bei den papierchromatographisch nachgewiesenen Glykosiden handelt es sich vermutlich um α -Solanin und α -Chaconin.

S. punae Juz.

Kraut: 550 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 570 mg Rohalkaloid (0,1%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 0,5 und 1,0 (wenig) nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 155 mg Tomatidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 205–207° und $[\alpha]_D^{22} + 5,9^\circ$ ($c = 1,00$). IR-Spektrum mit dem von authentischem Tomatidin identisch.

S. rybinii Juz. et Buk.

Blätter: 300 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1954) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 1,1 g Rohalkaloid (0,4%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,5 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 240 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 215–216°, $[\alpha]_D^{23} - 26,6^\circ$ ($c = 0,95$). IR-Spektrum mit dem von authentischem Solanidin identisch.

S. schickii Juz. et Buk.

Kraut: 650 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 6,1 g Rohalkaloid (0,9%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Hauptalkaloide mit R_{aS} 1,0 und 1,5 sowie 3 weitere Substanzen mit R_{aS} 1,9 und R_{F} 0,9 nachweisen.

5 g Rohalkaloid wurden an 300 g Al_2O_3 chromatographiert (wassergesättigtes n-Butanol, 55 Fraktionen zu je 100 ml). Es wurden folgende Hauptfraktionen gewonnen: Fraktion 12–17 = 1,9 g mit R_{aS} 1,5 und Fraktion 23–55 = 1,6 g mit R_{aS} 1,0. Nach dem Umkristallisieren erhielt man 1,2 g α -Chaconin vom Zers.-P. 240–242° und $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 85,0^\circ$ ($c = 0,44$) sowie 1,3 g α -Solanin vom Zers.-P. 265–270° und $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 59,1^\circ$ ($c = 0,60$).

S. schreiteri Buk.

Blätter: 4,8 kg Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 4,7 g Rohalkaloid (0,1%). Papierchromatographisch ließ sich 1 Hauptalkaloid mit R_{aS} 0,5, in geringen Mengen eine ungesättigte Substanz mit R_{aS} 1,0 (Marquis-Reaktion positiv) und eine gesättigte Verbindung mit R_{F} 0,8–1,0 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 1,3 g Tomatidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 205–207°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 6,0^\circ$ ($c = 1,00$); IR-Spektrum mit dem von authentischem Tomatidin identisch.

Aus einer weiteren Blatt-Probe (Herkunft Leningrad, Ernte September 1956) ließen sich mit Extraktionsmethode B 0,3% Rohalkaloid isolieren.

Stengel enthielten 0,1% Rohalkaloid (Papierchromatographie: 1 Alkaloidglykosid mit R_{aS} 0,5 und Tomatidin als Aglykon).

Unreife Früchte besaßen dagegen einen Rohalkaloidgehalt von 1,8% (Papierchromatographie: 2 Alkaloidglykoside mit R_{aS} 0,5 und 1,0, das letztere ungesättigt); von den Aglyka konnte Tomatidin isoliert und identifiziert werden.

S. simplicifolium Bitt.

Kraut: 500 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 52 mg Rohalkaloid (0,01%). Papierchromatographisch ließ sich 1 Substanz mit R_{aS} 1,0 nachweisen.

In anderen Kraut-Proben konnten 0%, 0,007% bzw. 0,008% Rohalkaloid nachgewiesen werden. Gelegentlich fand sich neben dem Hauptalkaloid mit $R_{\alpha S}$ 1,0 in geringen Mengen eine 2. Substanz mit $R_{\alpha S}$ 1,4.

Unreife Früchte (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1954, Extraktionsmethode B) erwiesen sich als alkaloidfrei.

S. soukupii Hawk.

Kraut: 82 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte Oktober 1956) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 0,5 g Rohalkaloid (0,6%). Papierchromatographisch ließen sich 3 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0, 1,6 und (wenig) 2,0 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 135 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 215–217°, $[\alpha]_D^{22}$ –27,5° ($c = 0,95$).

S. subandigena Hawk.

Blätter: 450 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1956) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 4,0 g Rohalkaloid (0,9%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0 und 1,5 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 1,7 g Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{20}$ –27,4° ($c = 1,02$).

S. subtilius Bitt.

Blätter: 3,06 kg Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 20,2 g Rohalkaloid (0,7%). Papierchromatographisch ließen sich 3 Substanzen mit $R_{\alpha S}$ 1,0, 1,5 und 2,1 nachweisen.

5 g Rohalkaloid wurden hydrolysiert, das mit Ammoniak freigesetzte Aglykon an 100 g Al_2O_3 chromatographiert (Benzol + 10% Methanol) und aus Aceton umkristallisiert: 1,7 g Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{20}$ –26,9° ($c = 1,00$).

5 g Rohalkaloid wurden an 300 g Al_2O_3 chromatographiert (wassergesättigtes n-Butanol, 56 Fraktionen zu je 100 ml). Es wurden folgende Hauptfraktionen gewonnen: Fraktion 3–8 = 850 mg mit $R_{\alpha S}$ 1,9, Fraktion 12–20 = 1,2 g mit $R_{\alpha S}$ 1,5 und Fraktion 26–51 = 1,5 g mit $R_{\alpha S}$ 1,0. Nach dem Umkristallisieren

erhielt man 310 mg β -Chaconin vom Zers.-P. 245–247° und $[\alpha]_D^{20}$ –61,5° ($c = 0,43$), 705 mg α -Chaconin vom Zers.-P. 239–243° und $[\alpha]_D^{21}$ –84,0° ($c = 0,61$) sowie 1,2 g α -Solaniin vom Zers.-P. 265–267° und $[\alpha]_D^{20}$ –61,1° ($c = 0,78$), identisch in allen Eigenschaften mit authentischen Präparaten.

S. sucrensis Hawk.

Kraut: 150 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte September 1957) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 0,3 g Rohalkaloid (0,2%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit R_{as} 1,0 und 1,6 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 35 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{20}$ –26,4° ($c = 0,40$); IR-Spektrum identisch mit dem von authentischem Solanidin.

S. tlaxcalense Hawk.

Blätter: 28 g Trockensubstanz (Herkunft Jena, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 410 mg Rohalkaloid (1,5%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit R_{as} 1,0 und 1,6 nachweisen. Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 165 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 217–218°, $[\alpha]_D^{22}$ –27,2° ($c = 0,81$), identisch in allen Eigenschaften mit einem authentischen Präparat.

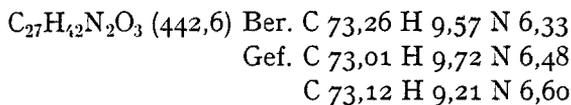
Stengel enthielten 0,1% Rohalkaloid. Papierchromatographisch konnte lediglich eine Hauptkomponente mit R_{as} 1,0 festgestellt werden.

S. tuberosum L.

Dunkelkeime: Etwa 1000 kg im Frühjahr 1955 gewonnene Dunkelkeime von Kulturkartoffeln (Sortengemisch) wurden in frischem Zustande mit Hilfe einer Flügelrasmühle zerkleinert und 2mal je 24 h mit insgesamt 2000 l 2%iger Essigsäure chargenweise ausgezogen, wobei für die Extraktion jedes neuen Ansatzes (je 100 kg Keime) die Zweitextrakte der vorherigen Charge verwendet wurden. Die abgetrennten essigsäuren Auszüge wurden zur Klärung über Asbest filtriert, auf etwa 70° erwärmt und durch Einleiten von Ammoniak alkalisch gemacht (pH ca. 10). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 1%igem Ammoniak gewaschen, getrocknet und pulverisiert: ca. 10 kg. Je 150 g wurden 3mal mit je 5 l Methanol 1 h unter Rückfluß ausgekocht. Die filtrierten und

vereinigten methanolischen Auszüge (insgesamt etwa 1000 l) wurden im Vakuum bis zur Trockne eingengt: 1,8 kg „Rohsolanin“ (Ausbeute etwa 0,18%, bezogen auf Frischgewicht). Auf dem Papierchromatogramm (Nachweis mit Jod/Kaliumjodid) waren 5 Flecke sichtbar (R_{zS} 1,0, 1,5, 2,0, 2,7 und ein größerer Anteil mit R_F ca. 1,0). Je 100 g des Rohalkaloids wurden in 1 l 96%igem Äthanol und 1 l 2 n HCl gelöst und diese Lösung 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt und zur Ausfällung des Rohsolanidins ammoniakalisch gemacht: 1,1 kg aus 1,8 kg Rohsolanin. Es wurde mit insgesamt 20 l Benzol ausgekocht (93 g unlöslicher Rückstand) und über 1 kg Al_2O_3 filtriert. Nach dem Waschen der Säule mit 10 l Benzol/Methanol (8:2) und 10 l Benzol/Methanol (7:3) wurde das Gesamtfiltrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt und 3mal aus Aceton umkristallisiert: 675 g Solanidin vom Schmp. 215–217°. Der Mutterlaugen-Rückstand (ca. 300 g) wurde in 30 l absol. Äther gelöst, diese Lösung über Kohle filtriert und mit überschüssiger 1%iger Chlorwasserstoff-Lösung in absol. Äther versetzt (vgl. Sato und Latham 1953). Nach 4stündigem Aufbewahren bei ca. 0° wurde das ausgefallene Hydrochlorid (276 g) abgesaugt, mit absol. Äther gut gewaschen, in 70%igem Methanol gelöst und die freie Base mit Ammoniak ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag (252 g) wurde in 10 l Äthanol + 500 ml Eisessig gelöst, 100 ml gesättigte Natriumnitrit-Lösung hinzugegeben und 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Es wurde ammoniakalisch gemacht, im Vakuum bei 25° auf die Hälfte eingengt und mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Chromatographieren des in Benzol gelösten Niederschlags an 20 kg Al_2O_3 (5 Säulen) wurden mit Benzol 2,65 g eluiert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol 2,37 g (Ausbeute etwa $2 \cdot 10^{-4}$ %, bezogen auf frische Keime) N-Nitroso-tomatid-5-en-3 β -ol vom Schmp. 210–213° (Zers.) und $[\alpha]_D^{20} = 105,6^\circ$ ($c = 0,41$; Chloroform; λ_{max} 234 und 363 nm in Methanol; identisch in allen Eigenschaften (Misch-Schmp., IR-Spektrum) mit dem N-Nitroso-Derivat von Tomatid-5-en-3 β -ol aus *S. dulcamara*. Lit.: Schmp. 223,5–226,5° (Zers.), $[\alpha]_D = 98,3^\circ$ in Chloroform (Schreiber und Rönsch 1963; vgl. Rönsch 1962).

Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkristallisiert und bei 100° im Hochvakuum über P_2O_5 und Paraffin getrocknet.



Mit Benzol/Methanol (9:1) ließ sich Solanidin eluieren: Nach Umkristallisieren aus Aceton 217 g vom Schmp. und Misch.-Schmp. 217–218° (Gesamtausbeute an Solanidin 892 g = 0,09%, bezogen auf frische Keime).

Das HCl-haltige, ätherische Filtrat von der Hydrochlorid-Fällung wurde mit Wasser, Sodalösung und nochmals Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne abdestilliert. Der Rückstand (ca. 45 g) wurde

in Benzol gelöst und an 1,5 kg Al_2O_3 chromatographiert. Eluiert wurde mit Benzol, Benzol + 5% Chloroform, Benzol + 10% Chloroform sowie mit Benzol + 10% Methanol. Der Rückstand der Benzol-Chloroform-Eluate (910 mg) wurde an 30 g Al_2O_3 nachfraktioniert. Mit Benzol + 7% Chloroform eluierte man 145 mg, die aus Aceton umkristallisiert wurden: 80 mg Yamogenin (Ausbeute $8 \cdot 10^{-6}$ %, bezogen auf frische Keime) vom Schmp. 200° und $[\alpha]_D^{20} - 128,2^\circ$ ($c = 0,51$; Chloroform). Lit.: Schmp. 201° , $[\alpha]_D - 123^\circ$ in Chloroform (Fieser und Fieser 1961).

Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von 10%igem Pd/BaSO₄ in Äthanol entstand Neotigogenin vom Schmp. $201-203^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} - 66,5^\circ$ ($c = 0,60$; Chloroform). Lit.: Schmp. 203° , $[\alpha]_D - 65^\circ$ in Chloroform (Fieser und Fieser 1961); Schmp. $200-202^\circ$, $[\alpha]_D - 67^\circ$ in Chloroform (Sander 1961). Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin gab Neotigogenin-acetat vom Schmp. 180° und $[\alpha]_D^{20} - 75,8^\circ$ ($c = 0,55$; Chloroform). Lit.: Schmp. $177-179^\circ$, $[\alpha]_D - 75^\circ$ in Chloroform (Sander 1961). Das IR-Spektrum ist mit dem von authentischem Neotigogenin-acetat identisch.

S. tuberosum var. *multibaccatum*

Blätter: 150 g Trockensubstanz (Herkunft Leningrad, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 320 mg Rohalkaloid (0,2%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit R_{FS} 1,0 und 1,5 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 105 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. $215-217^\circ$ und $[\alpha]_D^{21} - 26,3^\circ$ ($c = 0,81$).

Stengel: Untersucht wurden 125 g Trockensubstanz (Herkunft, Erntetermin und Extraktionsmethode wie oben): 0,01% Rohalkaloid; papierchromatographisch wurden α -Solanin (R_{FS} 1,0) und α -Chaconin (R_{FS} 1,6) nachgewiesen.

S. vernei Bitt. et Wittm.

Kraut: 1,4 kg Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode A aufgearbeitet: 5,3 g Rohalkaloid (0,4%). Papierchromatographisch ließen sich 2 Substanzen mit R_{FS} 1,0 und 1,5 nachweisen.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids lieferte nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 1,9 g Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. $216-218^\circ$, $[\alpha]_D^{20} - 27,1^\circ$ ($c = 1,03$).

S. yabari Hawk.

Blätter: 64 g Trockensubstanz (Herkunft Groß-Lüsewitz, Ernte August 1955) wurden nach Extraktionsmethode B aufgearbeitet: 300 mg Rohalkaloid (0,5%). Papierchromatographisch wurden 3 Substanzen mit R_{fS} 1,0, 1,5 und 1,9 (wenig) festgestellt.

Totalhydrolyse des Rohalkaloids gab nach Chromatographieren und anschließendem Umkristallisieren der freien Aglykonbase 105 mg Solanidin vom Schmp. und Misch-Schmp. 217–218°, $[\alpha]_D^{22} - 26,4^\circ$ ($c = 0,95$).

Stengel enthielten 0,2% Rohalkaloid (mit Extraktionsmethode B). Papierchromatographisch ließen sich hier α -Solanin und α -Chaconin nachweisen. Als Aglykon wurde Solanidin isoliert und identifiziert.

Zusammenfassung

37 knollentragende Arten der Gattung *Solanum* L. (Subgenus *Eusolanum* Bitt., Sectio *Tuberarium* Dun., Subsectio *Hyperbasarthrum* Bitt.) wurden auf ihr Alkaloidvorkommen hin untersucht. In Pflanzen der Series *Juglandifolia* Rydb., *Etuberosa* Juz., *Pinnatisecta* Rydb., *Commersoniana* Buk., *Longipedicellata* Buk. und *Tuberosa* Rydb. ließen sich in der mit Ammoniak fällbaren Fraktion als Hauptalkaloide nur Solanidin-glykoside nachweisen, und zwar α -Solanin und (bzw.) α -Chaconin, gelegentlich auch β -Chaconin. Wildkartoffeln der Series *Acaulia* Juz. zeichnen sich durch ein Vorkommen von Tomatin aus; daneben konnten auch Solanidin-glykoside (Solacaulin) festgestellt werden. Aus Dunkelkeimen von *S. tuberosum* L. wurden außer Solanidin geringe Mengen des Spirosolan-Alkaloids Tomatid-5-en-3 β -ol sowie das Steroidsapogenin Yamogenin isoliert.

Summary

The appearance of glycosidic alkaloids in 37 tuber-bearing species belonging to the genus *Solanum* L. (subgenus *Eusolanum* Bitt., section *Tuberarium* Dun., subsection *Hyperbasarthrum* Bitt.) has been investigated. In plants of the series *Juglandifolia* Rydb., *Etuberosa* Juz., *Pinnatisecta* Rydb., *Commersoniana* Buk., *Longipedicellata* Buk., and *Tuberosa* Rydb. the major constituents of the ammonia-precipitable fractions were shown to be solanidine glycosides, particularly α -solanine and α -chaconine. Wild potatoes belonging to the series *Acaulia* Juz. are distinguished by the occurrence of tomatine, but solanidine

glycosides were also present. Sprouts of the potato are found to contain beside solanidine the minor alkaloid tomatid-5-ene-3 β -ol as well as the steroidal sapogenin yamogenin.

Краткое содержание

У 37 клубненосных видов рода *Solanum* L. (подрод *Eusolanum* Bitt., секция *Tuberarium* Dup., подсекция *Hyperbasarthrum* Bitt.) определяются алкалоиды. У растений серий *Juglandifolia* Rydb., *Etuberosa* Juz., *Pinna-tisecta* Rydb., *Commersoniana* Buk., *Longipedicellata* Buk. и *Tuberosa* Rydb. во фракциях, осаждаемых аммиаком, в качестве главных алкалоидов были обнаружены только глюкосоланидины: α -соланин и (или) α -чаконин, иногда также β -чаконин. Формы дикого картофеля серии *Acaulia* Juz. отличаются присутствием томатина; здесь были обнаружены также глюкосоланидины (солакаулин). Из проростков *S. tuberosum* L. выращенных в темноте, наряду с соланидином, были изолированы в малых количествах алкалоид группы спироволана тоmatид-5-ен-3 β -ол и сапогенин группы стероида ямогенин.

Literatur

- Agerberg, L. S., R. Schick, M. Schmidt, und R. v. Sengbusch, 1933: Die Bestimmung des Solaningehaltes von Pflanzen mit Hilfe von *Cladosporium fulvum*. — Züchter 5, 272—280.
- Alauddin, M., and M. Martin-Smith, 1962: Biological activity in steroids possessing nitrogen atoms. Part II. Steroidal alkaloids. — J. Pharmacy Pharmacol. 14, 469—495.
- Alberti, B., 1932: Zum Nachweis von Solanin. — Z. Unters. Lebensmittel 64, 260—262.
- Boit, H.-G., 1961: Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, S. 758—797. — Berlin.
- Borkowski, B., J. Kozłowski, and B. Krzysztofikowa, 1961: [The content of glycoalkaloids within cultivated species of the genus *Solanum*]. — Biul. Inst. Róslin Leczniczych 7, 14—22 [poln.].
- Brücher, H., 1954: Cytologische und ökologische Beobachtungen an nordargentinischen *Solanum*-Arten der Section *Tuberarium*. I. Die Wildkartoffel-Arten des Aconquija-Gebirges. — Züchter 24, 281—295.
- 1956a: Kritische Betrachtungen zur Nomenklatur argentinischer Wildkartoffeln. I. Die Serie *Commersoniana*. — Züchter 26, 97—106.
- 1956b: Critical observations on the taxonomy of Argentine wildpotatoes. II. *Solanum vernei* Bitt. et Wittm. and its synonym *S. ballsii* Hawkes. — Anales Depto. Investigaciones Cientificas, Serie Botanica 2, 1—7.
- 1959: Kritische Betrachtungen zur Nomenklatur argentinischer Wildkartoffeln. V. Die Serie *Acaulia*. — Züchter 29, 149—156.

- Bukasow, S. M., 1955: [Systematik der Kartoffelspecies]. — Problemy Botaniki Akademija Nauk SSSR (Probleme der Botanik Akad. Wiss. UdSSR) 2, 317–326 [russ.] — 1959: [Kartoffelsystematik]. In: Bukasow, S. M., und A. J. Kameraz: [Grundlagen der Kartoffelzüchtung], S. 10–39. — Moskau und Leningrad [russ.].
- Clarke, E. G. C., 1958: Identification of solanine. — Nature, London 181, 1152–1153.
- Fieser, L. F., und M. Fieser, 1961: Steroide, S. 916. — Weinheim/Bergstraße.
- Hawkes, J. G., 1956: A revision of the tuber-bearing *Solanums*. — Ann. Rep. Scot. Soc. Res. Plant-Breed.
- Kuhn, R., und I. Löw, 1955: Chaconin. — Biochemistry of Nitrogen. Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia (Ann. Acad. Sci. fennicae), Serja A II, Chemica 60, 488–495.
- 1957: Neue Alkaloidglykoside in den Blättern von *Solanum chacoense*. — Angew. Chem. 69, 236.
- 1961a: Über neue Inhaltsstoffe der Blätter von *Solanum chacoense*. — Tagungsber. Dt. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin Nr. 27, 7–15.
- 1961b: Zur Konstitution der Leptine. — Chem. Ber. 94, 1088–1095.
- 1961c: Zur Konstitution des Leptinidins. — Chem. Ber. 94, 1096–1103.
- 1962: Die Stellung des zweiten Hydroxyls im Leptinidin. — Chem. Ber. 95, 1748 bis 1752.
- Petrotschenko, E. I., 1956a: Die Glykoalkaloide der Nachtschattengewächse. — Abh. Dt. Akad. Wiss. Berlin, Kl. für Chem., Geol. u. Biol. Nr. 7, 158–165.
- 1956b: [Die Glykoalkaloide der Solanaceen]. — Usspecki Ssowremennoi Biologii (Fortschr. gegenwärt. Biol.) 42, 19–32 [russ.].
- Prelog, V., and O. Jeger, 1953: The chemistry of *Solanum* and *Veratrum* alkaloids. In: Manske, R. H. F., and H. L. Holmes: The Alkaloids — Chemistry and Physiology, III, 247–312. — New York.
- 1960: Steroid alkaloids: The *Solanum* group. In: Manske, R. H. F.: The Alkaloids — Chemistry and Physiology, VII, 343–361. — New York and London.
- Prokoschew, S. M., E. I. Petrotschenko und W. S. Baranowa, 1952: [Die Glykoalkaloide knollentragender *Solanum*-Arten in ihrer Beziehung zur Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer]. — Doklady Akademii Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 82, 955–958 [russ.]; vgl. Petrotschenko, E. I., 1953: [Untersuchungen über die Eigenschaften, die Verteilung und die Umwandlungen der Glykoalkaloide in den Nachtschattengewächsen]. — Dissert. Moskau [russ.].
- Rönsch, H., 1962: Über die Steroidalkaloide und -sapogenine einiger Herkünfte von *Solanum dulcamara* L. sowie über die Partialsynthese des *S. dulcamara*-Alkaloids Tomatid-5-en-3 β -ol aus 5 α -Tomatidan-3 β -ol. — Dissert. Univ. Jena.
- Rothacker, D., 1961: Die wilden und kultivierten mittel- und südamerikanischen Kartoffelspecies einschließlich der im Süden der USA vorkommenden Arten. In: Schick, R., und M. Klinkowski: Die Kartoffel — Ein Handbuch, Bd. I, S. 353–358. — Berlin.
- Sander, H., 1961: Über die Tomatinbildung in Tomatenkeimlingen. 2. Mitteil. Isolierung von Neotigogenin aus etiolierten Keimlingen. — Z. Naturforsch. 16b, 144.
- Sato, Y., and H. G. Latham, Jr., 1953: The isolation of diosgenin from *Solanum xanthocarpum*. — J. Amer. chem. Soc. 75, 6067.
- Schreiber, K., 1954a: Die Glykoalkaloide der Solanaceen. — Chem. Techn. 6, 648–658.
- 1954b: *Solanum*-Alkaloide. I. Mitteil. Solacaulin, ein neues Glykoalkaloid aus den Blättern von *Solanum acaule*. — Chem. Ber. 87, 1007–1010.
- 1955: *Solanum*-Alkaloide. IV. Mitteil. Über die Glykoalkaloide einiger Wildkartoffeln der Ser. *Commersoniana*. — Pharmazie 10, 379–386.

- Schreiber, K., 1957: *Solanum*-Alkaloide. V. Mittel. Isolierung von Δ^5 -Tomatidenol- (3β) und Yamogenin aus *Solanum tuberosum*. — *Angew. Chem.* 69, 483.
- 1961a: Chemie und Biochemie unter besonderer Berücksichtigung qualitätsbestimmender Faktoren. In: Schick, R., und M. Klinkowski: *Die Kartoffel — Ein Handbuch*, Bd. I, S. 191–352. — Berlin.
- 1961b: Untersuchungen über das Vorkommen, über die Konstitution sowie zur Stereochemie von *Solanum*-Steroidalkaloiden. — *Habilitationsschrift Univ. Jena*.
- Schreiber, K., und O. Aurich, 1963: *Solanum*-Alkaloide. XXV. Mittel. Identifizierung von Tomatin als ein Hauptalkaloid der Wildkartoffel *Solanum demissum* Lindl. — *Z. Naturforsch.* 18b, 471–475.
- Schreiber, K., U. Hammer, U. Hof, E. Ithal, und W. Rudolph, 1961a: *Solanum*-Alkaloide. X. Mittel. Über die Alkaloide von Tomaten-Mutanten. — *Tagungsber. Dt. Akad. Landwirtschaftswiss.* Berlin Nr. 27, 75–85.
- Schreiber, K., U. Hammer, E. Ithal, H. Ripperger, W. Rudolph, und A. Weisenborn, 1961b: *Solanum*-Alkaloide. IX. Mittel. Über das Alkaloid-Vorkommen verschiedener *Solanum*-Arten. — *Tagungsber. Dt. Akad. Landwirtschaftswiss.* Berlin Nr. 27, 47–73.
- Schreiber, K., und H. Rönsch, 1963: *Solanum*-Alkaloide. XXII. Mittel. Über Tomatid-5-en- 3β -ol aus *Solanum dulcamara* L. und dessen Synthese. — *Tetrahedron Letters*, London Nr. 5, 329–334; vgl. Schreiber, K., und H. Rönsch: *Neuere Untersuchungen zur Chemie und Biochemie der Alkaloide von Solanum dulcamara* L. — *Vortrag 2. Arbeitstagung „Biochemie und Physiologie der Alkaloide“*, Halle 1960 (*Tagungsber. i. Druck*).
- Wall, M. E., J. W. Garvin, J. J. Willaman, Q. Jones, and B. G. Schubert, 1961: Steroidal sapogenins. LX. Survey of plants of steroidal sapogenins and other constituents. — *J. Pharm. Sci.* 50, 1001–1034.
- Willaman, J. J., and B. G. Schubert, 1961: *Alkaloid-Bearing Plants and Their Contained Alkaloids*, p. 226–230. — Washington.
- Wolf, M. J., and M. Duggar, 1946: Estimation and physiological role of solanine in the potato. — *J. agric. Res.* 73, 1–32.