

61. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über Demissin, ein Alkaloidglykosid aus den Blättern von *Solanum demissum*.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie. Vorgetragen vor der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg am 11. November 1946.]

(Eingegangen am 24. Mai 1947.)

Die Blätter von *S. demissum* enthalten ein Alkaloidglykosid $C_{50}H_{83}O_{20}N$, das bei der Hydrolyse 1 Mol. *cis*-Dihydrosolanidin + 1 Mol. *d*-Xylose + 1 Mol. *d*-Galaktose + 2 Mol. *d*-Glucose liefert.

Solanum demissum ist eine in Mexiko heimische Kartoffelpflanze, die ihren Namen dem niederen Wuchs verdankt. Ihre Blätter werden von den Larven des Kartoffelkäfers (*Leptinotarsa decemlineata* Say) nicht befallen. Züchterisch hat sie auch wegen der Resistenz gegen *Phytophthora* Bedeutung erlangt. Die Chromosomenzahl beträgt 72, während *Solanum tuberosum*, unsere Kulturkartoffel, 48 Chromosomen besitzt. Die untersuchten Pflanzen sind von Fräulein Margarete Torka in der Zweigstelle Ladenburg des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Züchtungsforschung (Rosenhof, Direktor Prof. Dr. W. Rudorf) herangezogen worden. Es handelt sich um 2 verschiedene Stämme mit den Bezeichnungen *Solanum demissum xitlense* und *Solanum demissum* R 521.

In den Sommermonaten der Jahre 1945 und 1946 haben wir zahlreiche Blattproben von *S. tuberosum* und von *S. demissum* nach der im Versuchsteil angegebenen Vorschrift vergleichend auf „Solantin“ verarbeitet. Dabei hat sich ergeben, daß die resistenten *demissum*-Blätter 10–50 mal mehr kristallisiertes Alkaloidglykosid liefern als die anfälligen *tuberosum*-Blätter. Aus je 1 kg frischer Blätter (1945 wurden die Blätter vor der Extraktion getrocknet) erhielten wir:

<i>S. tuberosum</i>	0.10 g (1945)	0.10 g (1946)
<i>S. demissum</i>	1.0 g (1945)	4.7 g (1946).

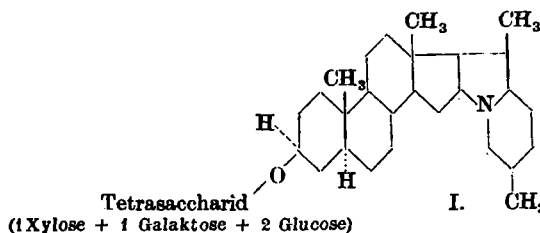
Das „Solantin“ aus *S. demissum* kristallisiert aus Methanol oder aus Alkohol in farblosen Nadeln, die sich bei 305–308° zersetzen. Es ist weder mit Solanin t (Solanin aus *S. tuberosum*) noch mit Solanin s (Solanin aus *S. sodomaeum*) identisch und soll als Demissin (Solanin d) bezeichnet werden. Die aus Analysen der Spaltstücke abgeleitete Bruttoformel $C_{50}H_{83}O_{20}N$ (Mol.-Gew. 1018) steht mit direkten Analysen in Einklang. In Alkohol ist Demissin leichter löslich, in Wasser schwerer löslich als Solanin. Bei der katalytischen Hydrierung mit frisch reduziertem Platinoxid in Eisessig nimmt Demissin gar keinen Wasserstoff auf.

Durch Säurehydrolyse erhält man das Aglykon (Demissidin) in farblosen Nadeln vom Schmp. 216–218° und $[\alpha]_D^{24} : +21^\circ$ ($c = 0.4\%$ in Methanol). So wie das Glykosid ist auch das Aglykon gegen katalytisch erzeugten Wasserstoff beständig. Seine Bruttoformel $C_{27}H_{45}ON$ unterscheidet sich von derjenigen, die C. Schöpf und R. Herrmann¹⁾ für das Solanidin ermittelt haben, $C_{27}H_{43}ON$, durch den Mehrgehalt von 2 H-Atomen. Durch katalytische

¹⁾ B. 66, 298 [1933]; A. Soltys, B. 66, 762 [1933].

Hydrierung von Solanidin (aus Keimen von *S. tuberosum*) mit Platinoxid in Eisessig erhielten wir ein Dihydrosolanidin vom Schmp. 214—216°. Dieses gab im Gemisch mit Demissidin keine Erniedrigung des Schmelzpunkts (gef. 214—217°). Beide Präparate fielen mit Digitonin in alkoholischer Lösung. Mischte man Demissidin (Schmp. 216—218°) mit Solanidin (Schmp. 213—214°), so erniedrigte sich der Schmp. auf etwa 200°. Das zuckerfreie Spaltstück des Demissins ist somit *cis*-Dihydrosolanidin²⁾. Unseres Wissens war ein natürliches Vorkommen von Solanidin-Derivaten mit hydrierter Doppelbindung bisher unbekannt.

Das durch Säurehydrolyse des Demissins erhaltene Zuckergemisch stimmt im Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{20}$: + 51.5°) mit reiner *d*-Glucose ($[\alpha]_D^{20}$: + 52.5°) nahezu überein. Es besteht jedoch nur zur Hälfte aus Traubenzucker, wie quantitative Vergärungen mit Hefe zeigen. Die unvergärbare Hälfte setzt sich zusammen aus einem Zucker, der stärker rechtsdrehend ist als Glucose und einem solchen, der annähernd um denselben Betrag schwächer nach rechts dreht. Ersterer ist *d*-Galaktose ($[\alpha]_D^{20}$: + 80.5°), letzterer *d*-Xylose ($[\alpha]_D^{20}$: + 19°). Die *d*-Galaktose haben wir als *o*-Tolyl-hydrazon (Schmp. und Mischprobe 172°), die *d*-Xylose als Dibenzyliden-dimethylacetal (Schmp. und Mischprobe 211°) krystallisiert erhalten. 1 Mol. Demissin liefert 2 Mol. Glucose + 1 Mol. Galaktose + 1 Mol. Xylose. Charakteristisch beim Vergleich mit Solanin ist die Abwesenheit von Rhamnose sowie die Anwesenheit von Xylose (Tafel 1).



Auf Grund der von V. Prelog und S. Szpilfogel³⁾ sowie von F. C. Uhle und W. A. Jacobs⁴⁾ begründeten Solanidin-formel dürfte dem Demissin die Konstitution der nebenstehenden Formel zukommen.

Tafel 1. Vergleich von Demissin und Solanin.

	Demissin (Solanin d)	Solanin (Solanin t)
Zersetzungstemperatur	305—308°	~265° ⁵⁾
Bruttoformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{83}\text{O}_{20}\text{N}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{O}_{15}\text{N}$
Molekulargewicht	1018	867
Drehung in Pyridin	$[\alpha]_D^{19}$: -20°	$[\alpha]_D^{25}$: -60°
Katalytische Hydrierung	0	1
Glucose	2 Mol.	1 Mol.
Galaktose	1 Mol.	1 Mol.
Xylose	1 Mol.	keine
Rhamnose	keine	1 Mol.

²⁾ F. Bergel u. R. Wagner, B. 66, 1093 [1933]; V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. chim. Acta 27, 390 [1944].

³⁾ Helv. chim. Acta 25, 1306 [1942].

⁴⁾ Journ. Biol. Chem. 160, 243 [1945].

⁵⁾ Den von A. Soltys u. K. Wallenfels (B. 69, 811 [1936]) bis auf 285° getriebenen Schmp. des Solanins konnten wir nicht erreichen (Präparate von E. Merck und selbst aus Kartoffelkeimen dargestellte).

Im Sommer 1946 wurde festgestellt⁶⁾, daß gewöhnliche Kartoffelblätter (*S. tuberosum*), wenn man sie mit einer dünnen Gelatineschicht überzieht, in der soviel krystallisiertes Demissin enthalten ist als dem Gehalt von *demissum*-Blättern entspricht, von jungen Kartoffelkäferlarven nicht mehr gefressen werden. Im Frühjahr 1947 wurden diese Gelatine-Teste wiederholt, wobei sich junge Larven (L_1) und entwickelte Larven (L_3) wieder so verhielten. Es wurde noch ein anderes Testverfahren angewandt, bei dem evakuierte *tuberosum*-Blätter mit Demissin-Lösungen infiltriert wurden. Auch solche Blätter werden von den Larven nicht gefressen. Die Tiere nagen wohl hier und da — sowohl im Gelatine-Test wie im Infiltrations-Test — die Blätter ein wenig an, hören damit aber sehr bald auf und sterben ähnlich wie in Hungerversuchen ohne Kartoffelblatt. Man gewinnt so den Eindruck, daß Demissin für *Leptinotarsa decemlineata* ein „Vergällungsmittel“ darstellt.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des Glykosids.

1 kg von den Stielen befreite, gut gewaschene, frische Blätter von *Solanum demissum* (*arilense* oder R 521) werden in einem Trockenschrank mit Ventilator bei 50–60° rasch getrocknet und in einer Schrotmühle grob gemahlen. Man übergießt das trockne Blattmehl (100 g) mit 3 l Wasser, gibt 60 ccm Eisessig zu und rührt gut um. Bei Verarbeitung von frischen Blättern (1 kg) werden diese durch einen Fleischwolf getrieben, worauf man den Blattbrei mit 2 l 2-proz. Essigsäure extrahiert. Nach 48 Stdn. gießt man durch ein Koliertuch, preßt den Rückstand ab, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt das Filtrat mit konz. Ammoniak-Lösung bis dessen Geruch deutlich bestehen bleibt und die Trübung nicht weiter zunimmt. Bei kurzem Erwärmen auf 35–40° flockt das Rohglykosid aus. Man läßt absetzen, dekantiert die Hauptmenge, filtriert den Rest und wäscht auf dem Filter gründlich mit kaltem Wasser. Der abgepreßte Blattrückstand wird nochmals mit 2-proz. Essigsäure (1 l) 24 Stdn. ausgezogen und die 2. Ammoniakfällung mit der 1. vereinigt.

Das bei 50° getrocknete, dunkelbraune Rohglykosid (bis 8 g) wird fein gepulvert und 4–5 mal mit je 500 ccm Methanol 1 Stde. ausgekocht. Beim Einengen der vereinigten grünstichigen Methanolauszüge krystallisiert das Demissin in feinen, farblosen Nadeln (bis 4.7 g). Gegebenenfalls setzt man nach dem Einengen noch einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung zu. Zur Analyse wurde aus Methanol oder aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° (5 Torr) getrocknet. Das so getrocknete Glykosid ist sehr hygroskopisch. Es schmilzt im offenen Röhrchen bei 305–308° (unkorr.) unter starker Zersetzung.

$C_{30}H_{83}O_{20}N$ (1018) Ber. C 58.95 H 8.23 N 1.38
Gef. C 58.98, 58.82 H 8.65, 8.52 N 1.50.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd in Eisessig wird kein Wasserstoff aufgenommen.

Äquivalentgewichte (durch Lösen in überschüss. $n/100$ HCl und Zurücktitrieren mit $n/100$ NaOH auf Methylrot):

Demissin Ber. 1018 Gef. 1060
Solanin Merck Ber. 867 Gef. 930.

Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{20}$: $-0.06^\circ \times 100/0.30 \times 1 = -20^\circ$ (Pyridin).

Für Solanin Merck: $[\alpha]_D^{20}$: $-0.18^\circ \times 100/0.30 \times 1 = -60^\circ$ (Pyridin).

⁶⁾ Die Veröffentlichung der Versuchsprotokolle von Fr. Dr. A. Gauhe und Fr. M. Torka erfolgt an anderer Stelle.

2. Das zuckerfreie Spaltstück.

1 g Demissin wird mit 50 ccm *n* HCl 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus der vorübergehend klar gewordenen Lösung krystallisiert schon während des Kochens Demissidinhydrochlorid in farblosen Nadeln aus (0.39 g; ber. 0.43 g). Man übergießt das Hydrochlorid mit 50 ccm *n* NaOH und schüttelt 2—3 mal mit dem gleichen Volumen Äther aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther verdampft und das Demissidin aus wenig Methanol oder Aceton in farblosen Nadeln vom Schmp. 216—218° (unkorr.) erhalten.

$C_{27}H_{45}ON$ (399.4) Ber. C 81.12 H 11.37 N 3.51
Gef. C 81.50, 81.52 H 11.39, 11.04 N 4.22.

Bei der Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

$[\alpha]_D^{25} : +0.09^\circ \times 100/0.43 \times 1 = +21^\circ$ (Methanol).

Für Solanidin Merck fanden wir:

$[\alpha]_D^{25} : -0.13^\circ \times 100/0.46 \times 1 = -28^\circ$ (Methanol).

Demissidin fällt mit Digitonin in alkohol. Lösung.

3. Drehungsvermögen des Zuckergemisches.

2 g Demissin wurden mit 100 ccm *n* H_2SO_4 2 Stdn. auf dem Dampfbad hydrolysiert. Man neutralisierte mit überschüss. Bariumcarbonat, zentrifugierte, wusch gründlich aus und engte i. Vak. auf 10 ccm ein. Nach Hagedorn-Jensen enthielt diese Lösung insgesamt 1.365 g Zucker (als Glucose ber.), während 1.35 g Glucose + Galaktose + Xylose zu erwarten waren. In weiteren Versuchen wurden 1.30, 1.35, 1.40, 1.28, 1.40 g „Glucose“ nach Hagedorn-Jensen aus je 2 g Demissin erhalten. Eine Bestimmung nach Willstätter-Schudel ergab 1.35 g Aldose (als Glucose ber.)

Für ein Gemisch von 2 Mol. Glucose + 1 Mol. Galaktose + 1 Mol. Xylose berechnet sich $[\alpha]_D^{25} : +51.1^\circ$. Gefunden wurde für schwefelsaure und salzsaure Hydrolysate $[\alpha]_D^{25} : +51.6^\circ \pm 0.5^\circ$ unter der Annahme, daß 1018 g Demissin 690 g Zucker liefern. Das Drehungsvermögen des Zuckergemisches ist somit demjenigen von reiner Glucose, $[\alpha]_D^{25} : +52.5^\circ$, außerordentlich ähnlich.

4. Nachweis der Glucose.

Mit Phenylhydrazin liefert die Zuckerlösung aus Demissin reichlich Phenylglucosazon vom Schmp. 205—206° (unkorr., Mischprobe).

Zur quantitativen Bestimmung wurde mit Bäckerhefe vergoren, je 1 ccm Zuckerlösung entsprechend 2 mg Demissin + 1 ccm 1-proz. prim. Kaliumphosphat + 0.5 ccm 2-proz. Suspension von frischer Bäckerhefe (2 mal mit 1-proz. prim. Kaliumphosphatlösung an der Zentrifuge gewaschen) unter Stickstoff in Warburg-Gefäßen bei 37°. Bei Zuckermengen von 0.70 mg Glucose je Ansatz, die als Kontrollen stets mitliefen, wurden die Endwerte der Kohlendioxyd-Entwicklung nach 2—3 Stdn. erreicht. Nach Umrechnung auf 0° und 760 Torr wurde gefunden:

Zucker aus 2 mg Demissin: 126 152 135 137 152 148, Mittel: 142 cmm CO_2 .

0.70 mg Glucose: 149 — 136 157 145 —, Mittel: 147 cmm CO_2 .

Das Ergebnis entspricht 1.93 Mol. vergärbarem Zucker aus 1 Mol. Alkaloidglykosid.

5. Identifizierung der Galaktose.

Eine aus 1 g Demissin gewonnene und unter Stickstoff mit Hefe vergorene Zuckerlösung wurde zur Trockne verdampft, der zurückgebliebene Sirup in 1 ccm Wasser aufgenommen und mit 0.20 g noch feuchtem, eben aus Wasser krystallisiertem *o*-Tolylhydrazin in 15 ccm Alkohol 30 Min. gekocht. Aus der noch heiß filtrierten Lösung fielen beim Erkalten 40 mg Galaktose-*o*-tolylhydrazon vom Schmp. 172° (Misch-Schmp. 172°) in farblosen Krystallen aus.

6. Bestimmung der Xylose.

2 g Demissin wurden mit 100 ccm *n* H_2SO_4 hydrolysiert; nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat wurde mit Hefe unter Stickstoff vergoren und zum Sirup eingengt. Nach

dem Übergießen mit 5 ccm einer Mischung von 10 ccm Benzaldehyd + 5 ccm 2,5 *n* methanolischer Chlorwasserstoffsäure + 60 ccm Methanol begann das Dibenzyliden-*d*-xylose-dimethylacetal⁷⁾ nach 24 Stdn. auszukristallisieren. Nach 5 Tagen hatten sich 170 mg farblose Nadeln vom Schmp. 210° abgeschieden. Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther stieg der Schmp. auf 211°; Schmp. eines Vergleichspräparates aus reiner *d*-Xylose 211° (Mischprobe).

$C_{21}H_{24}O_6$ (372.2) Ber. C 67.71 H 6.50 Gef. C 67.63 H 6.53.

Zur quantitativen Bestimmung der Xylose haben wir Demissin (4–5 mg) mit Salzsäure (9 ccm 12-proz.) gekocht, das gebildete Furfurol in Benzol (10 ccm) aufgenommen und dieses mit Benzidin in Eisessig + Methanol colorimetrisch bestimmt⁸⁾. Es wurden so 0.89, 0.93 und 0.89 Mol. Xylose je Mol. Demissin erhalten. Vergleichsversuche mit Solanin aus *Solanum tuberosum* (28–30 mg) ergaben keine Xylose.

7. Abwesenheit von Rhamnose.

Bei der Oxydation einer Zuckerlösung aus Solanin mit 5 *n* Chromsäure⁹⁾ wurden 1.02 und 1.09 Mol. Essigsäure erhalten. Zuckerlösungen aus Demissin lieferten unter denselben Bedingungen keine Essigsäure.

Für den Anbau von *Solanum demissum* haben wir Frl. M. Torka, für Unterstützung bei Aufarbeitung der Blätter Frl. H. Greiner, für die Zuckerbestimmungen nach Hagedorn-Jensen Hrn. W. Schulz, für die Xylose- und Rhamnose-Bestimmungen Frl. R. Grütznert zu danken. Hrn. Prof. Dr. C. Schöpf danken wir für die Überlassung von Solanidin.

62. Wolfgang Griehl: Über eine neue Methode zur Herstellung von α -Naphthylessigsäure^{*)}.

(Eingegangen aus Unterwellenborn am 15. März 1947.)

Durch Dehydrierung von Naphthalin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhält man bei Einhaltung gewisser Bedingungen die als Pflanzenwuchs- bzw. hemmstoff bekannte α -Naphthylessigsäure in guter Ausbeute. Die neue Reaktion ist nicht auf Naphthalin beschränkt, sondern man kann grundsätzlich alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ähnlich beweglichem Wasserstoffatom in die entsprechenden Arylessigsäuren überführen.

In den letzten Jahren hat die α -Naphthylessigsäure große Bedeutung als Pflanzenwuchsstoff, insbesondere zur Förderung der Wurzelbildung^{1) 2)} erlangt. Vielleicht von noch größerer Bedeutung war jedoch die Entdeckung von J. D. Guthrie³⁾, daß α -Naphthylessigsäure bzw. ihr Methylester das Keimen der Kartoffelknollen hemmen, ja unter Umständen völlig verhindern kann.

Die bisher bekanntgewordenen Darstellungsverfahren der Säure sind meist sehr umständlich und oft nur mit geringen Ausbeuten verbunden. Als erster hat sie P.

⁷⁾ L. J. Breddy u. J. K. N. Jones, Journ. chem. Soc. London 1945, 738.

⁸⁾ R. A. McCance, Biochem. Journ. 20, 1111 [1926].

⁹⁾ R. Kuhn u. H. Roth, B. 66, 1274 [1933].

^{*)} Die Arbeit wurde 1943 im Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

¹⁾ H. U. Amlong u. C. Naundorf, Gartenbauwiss. 12, 116 [1938].

²⁾ N. H. Grace, Nature (London), 142, 77 [1938].

³⁾ J. D. Guthrie, Contr. Boyce Thompson Inst. 10, 325 [1939]; vergl. auch G. Stelzner, Forschungsdienst, Organ d. dtsh. Landwirtschaftswissenschaft, 17, 407 [1944].