

Extrakts wird nun mit 250 ccm absol. Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt der Aminoalkohol VI als ein klares, gelbes Öl in einer Ausbeute von 0.8 g zurück.

In absol. äther. Lösung erhält man aus dem Aminoalkohol VI mit der 1 Mol. entsprechenden Menge wasserfreier Oxalsäure das saure Oxalat. Rechteckige Blättchen (aus absol. Alkohol) vom Schmp. 150°.

$C_{10}H_{15}ON \cdot C_2H_2O_4$ (255.3) Ber. C 56.48 H 6.71 N 5.49 Gef. C 56.73 H 6.76 N 5.38.

3-Amino-2-[4-methoxy-benzyl]-propanol-(1) (VIII)⁸: 2.0 g β -[4-Methoxy-phenyl]- α -cyan-acrylsäuremethylester (VII)¹⁰ (0.01 Mol) in 500 ccm Äther werden zu 1 g Lithiumaluminiumhydrid (0.025 Mol) in 100 ccm Äther gegeben. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgen wie oben; Ausb. 0.6 g gelbes Öl.

In äther. Lösung fällt mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Oxalsäure das saure Oxalat in Blättchen (aus absol. Alkohol) vom Schmp. 134°.

$C_{11}H_{17}O_2N \cdot C_2H_2O_4$ (285.3) Ber. C 54.71 H 6.71 N 4.91 Gef. C 54.71 H 6.55 N 4.87.

3-Amino-2-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-propanol-(1) (X)⁸: 1.0 g β -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]- α -cyan-acrylsäuremethylester (IX)¹⁰ (0.004 Mol) werden in 500 ccm Äther zu 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid (0.012 Mol) gegeben. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgen wie oben; Ausb. 0.3 g gelbes Öl.

Mit der 1 Mol. entsprechenden Menge wasserfreier Oxalsäure erhält man aus dem Aminoalkohol X das saure Oxalat in Blättchen vom Schmp. 140°.

$C_{11}H_{15}O_3N \cdot C_2H_2O_4$ (299.3) Ber. C 52.16 H 5.73 N 4.68 Gef. C 52.07 H 5.76 N 4.65.

5-Methyl-2-aminomethyl-hexanol-(1) (XII)¹¹: Zu 1 g Lithiumaluminiumhydrid (0.025 Mol) in 100 ccm Äther werden 2.5 g Isoamyliden-cyanessigsäure (XI)¹² (0.016 Mol) in 150 ccm Äther gegeben. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgen wie oben angegeben, jedoch bei Zimmertemperatur; Ausb. 0.9 g gelbes Öl.

Der Aminoalkohol XII gibt in Äther mit der 1 Mol. entsprechenden Menge wasserfreier Oxalsäure das saure Oxalat. Aus Alkohol + Äther Blättchen vom Schmp. 134°.

$C_8H_{13}ON \cdot C_2H_2O_4$ (235.2) Ber. C 51.11 H 9.01 N 5.95 Gef. C 51.23 H 8.99 N 6.07.

5.9-Dimethyl-2-aminomethyl-dekadien-(4.8)-ol-(1) (XIV)¹¹: Zu 0.75 g Lithiumaluminiumhydrid (0.019 Mol) in 100 ccm Äther werden 1.9 g Citraliden- α -cyanessigsäure (XIII)¹³ (0.0087 Mol) in 150 ccm Äther zugetropft. Die Reduktion wird bei Zimmertemperatur, die Aufarbeitung wie üblich vorgenommen; Ausb. 1.5 g.

Durch Umsetzen mit der 1 Mol. entsprechenden Menge wasserfreier Oxalsäure fällt das saure Oxalat; Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 119°.

$C_{13}H_{23}ON \cdot C_2H_2O_4$ (301.2) Ber. C 59.76 H 9.03 N 4.65 Gef. C 59.68 H 8.90 N 4.70.

79. Richard Kuhn, Irmentraut Löw und Adeline Gauhe: Über das Alkaloid-Glykosid von *Lycopersicum esculentum* var. *pruniforme* und seine Wirkung auf die Larven des Kartoffelkäfers.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 25. März 1950.)

Bei saurer Hydrolyse liefert Tomatin aus *Lycopersicum esculentum* var. *pruniforme* 2 Mol. Glucose + 1 Mol. Galaktose + 1 Mol. Xylose. Das Aglykon enthält 1 katalytisch hydrierbare Doppelbindung und 2 acetylierbare Hydroxyle. Tomatin und Demisin stimmen in der vergällenden Wirkung für Larven des Kartoffelkäfers nahe überein, wenn man Kartoffelblätter mit diesen Stoffen infiltriert.

Die im Garten unseres Instituts gewachsene, kleinfrüchtige Tomate, aus deren Blättern wir ein schön krystallisierendes Alkaloid-Glykosid erhalten hat-

¹⁰) C. Bechert, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 12 [1894]. ¹¹) Bearbeitet von H. H. Frey.

¹²) H. Strassmann, Monatsh. Chem. 18, 723 [1897] usw.

¹³) F. Tiemann, B. 31, 3329 [1898].

ten¹⁾, ist als *Lycopersicum esculentum* var. *pruniforme* bestimmt worden²⁾. Diese Pflanze wurde vermehrt; sie lieferte im April 1949 nahezu 5% vom Trockengewicht an Alkaloid-Glykosid, das nach den inzwischen durchgeführten Versuchen sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem von Th. D. Fontaine, G. W. Irving jr., R. Ma, J. B. Poole und S. P. Doolittle³⁾ aus *Lycopersicum pimpinellifolium* isolierten Tomatin. Es war uns möglich, neben *L. esculentum* var. *pruniforme* noch 5 südamerikanische Wildtomaten zu untersuchen, die alle, wenn auch in geringerer Ausbeute, Tomatin in kristallisierter Form geliefert haben, nämlich: *L. (Solanum) peruvianum* X (0.5%), *L. peruvianum chutatum* (1.0%), *L. peruvianum putatum* (1.2%), *L. hirsutum* (1.7%) und *L. pimpinellifolium* = *Solanum racemigerum* (1.8%).

Die chemische Untersuchung hat ergeben, daß Tomatin bei saurer Hydrolyse neben 1 Mol. Aglykon (Tomatidin) 2 Mol. Glucose + 1 Mol. Galaktose + 1 Mol. Xylose liefert; Rhamnose fehlt. Hinsichtlich der Zucker stimmt somit Tomatin überein mit Demissin⁴⁾ aus den Blättern von *Solanum demissum*, das gleichfalls 2 Mol. Glucose + 1 Mol. Galaktose + 1 Mol. Xylose enthält; die Aglykone sind jedoch verschieden. Tomatidin (Schmp. 205–207°) – vermutlich $C_{27}H_{43}O_2N$ – enthält 1 katalytisch hydrierbare Doppelbindung, 2 O-Atome und 2 aktive H-Atome (Zerewitinoff), während Demissidin $C_{27}H_{45}ON$, als Dihydro-solanidin (Schmp. 216–218°) identifiziert, gesättigt ist und nur 1 aktives H-Atom besitzt. Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus Tomatidin eine Acetylverbindung vom Schmp. 192–194°, deren Acetylgehalt das Vorliegen einer Diacetyl-Verbindung erweist. Für Tomatin kommt die Bruttoformel $C_{50}H_{81}O_{21}N$ in Betracht, während für Demissin $C_{50}H_{83}O_{20}N$ als gesichert erscheint.

Infiltriert man wäßrige Lösungen von schwefelsaurem Tomatin in normale Kartoffelblätter, so daß die Konzentration an Tomatin im Blatt etwa 0.5% beträgt, so werden die Blätter von Eilarven des Kartoffelkäfers (*Leptinotarsa decemlineata* Say) nicht mehr gefressen. In direkten Vergleichsversuchen hat sich ergeben, daß Tomatin und Demissin im Infiltrationstest sehr annähernd gleich stark wirksam sind. Wurde Solanin aus *Solanum chacoense* in gleicher Konzentration infiltriert, so wurden die Blätter ebenso gerne wie unbehandelte Kontrollblätter gefressen und die Entwicklung der Larven war normal. Diejenigen Tiere, denen nur mit Tomatin oder Demissin infiltrierte Blätter geboten wurden, starben fast so rasch wie Hungertiere.

Th. D. Fontaine u. Mitarbb.³⁾ haben beachtliche Wirkungen des Tomatins gegen pflanzen- und tierpathogene Pilze festgestellt. J. Kimmig fand in Versuchen auf Sabouraud-Agar mit *Microsporon audouini* und mit *Trichophyton gypsum* für Demissin und Solanin bei beiden Pilzen: 1:10000 totale Hemmung, 1:50000 50-proz. Hemmung, 1:100000 normales Wachstum. Tomatin war bei *Trichophyton* genau so wirksam, bei *Microsporon audouini* aber deut-

¹⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. 81, 552 [1948].

²⁾ Wir haben Hrn. Dr. Hackbarth in Scharnhorst für die Bestimmung bestens zu danken. Es handelt sich um eine „Halbkulturform“.

³⁾ Arch. of biochemistry 18, 467 [1948].

⁴⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. 80, 406 [1947].

lich wirksamer, nämlich 1 : 100 000 totale Hemmung, 1 : 200 000 50-proz. Hemmung, 1 : 400 000 normales Wachstum. Diese Zahlen geben die Konzentration der Alkaloid-Glykoside im Nährboden an.

Für die Vermehrung und Bereitstellung des Pflanzenmaterials haben wir Hrn. Prof. Dr. W. Fuchs und Frln. M. Torka von der Zweigstelle Rosenhof des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Züchtungsforschung (Direktor Prof. Dr. W. Rudolf) zu danken, Hrn. Doz. Dr. J. Kimmig an der Hautklinik der Universität Heidelberg (Direktor Prof. Dr. W. Schönfeld) für die Prüfung der fungistatischen Wirksamkeit.

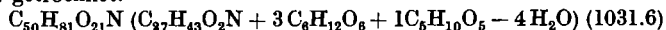
Frln. D. Tschampel danken wir für eifrige Hilfe bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials, Frln. A. Theis für Unterstützung bei den Larven-Versuchen.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufarbeitung der frischen Blätter erfolgte nach der für Demissin angegebenen Vorschrift⁴⁾. Bei *L. esculentum* var. *prun.*, die teils im Gewächshaus, teils im Freien gezüchtet wurden, scheint erst im September und Oktober der Alkaloidgehalt der Blätter nennenswert zurückzugehen.

Ernte	Pflanze	frische Blätter (kg)	kryst. Tomatin (g)	g Tomatin in 1 kg fr. Blatt
20. 3. 1949	<i>L. esculentum</i> var. <i>prun.</i>	0.7	2.5	3.6
8. 4. "	" " " "	1.1	3.0	2.7
26. 4. "	" " " "	0.8	3.8	4.8
17. 5. "	" " " "	0.65	2.4	3.7
17. 7. "	" " " "	1.09	3.2	2.9
22. 7. "	" " " "	3.35	10.2	3.0
3. 9. "	" " " "	1.9	4.4	2.3
10. 10. "	" " " "	8.5	12.0	1.4
4. 7. "	<i>L. pimpinellifolium</i>	0.29	0.52	1.8
29. 8. "	<i>L. peruvianum</i> <i>chutatum</i>	9.6	10.0	1.0
6. 9. "	<i>L. peruvianum</i> <i>putatum</i>	5.0	6.0	1.2
9. 9. "	<i>L. peruvianum</i> X	10.1	5.2	0.5
10. 10. "	<i>L. hirsutum</i>	1.0	1.7	1.7

Zur Analyse wurde das Tomatin mehrfach aus Methanol umkrystallisiert und bei 110°/5 Torr getrocknet.



Ber. C 58.16 H 7.91 Gef. C 58.02 H 8.27.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (-0.12^\circ \times 100) : (1 \times 0.62) = -19^\circ$ (Pyridin, 18.5 mg/3 ccm).

Nachweis und Bestimmung der Zucker: 1 g Tomatin (bei 110° i. Vak. getr.) wurde mit 100 ccm *n* H₂SO₄ 4 Stdn. bei 100° hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurde die Zuckerlösung vom ausgeschiedenen Tomatidinsulfat abfiltriert, mit Bariumcarbonat neutralisiert, das Filtrat mit den Washwässern i. Vak. eingengt und wieder genau auf 100 ccm gebracht.

Papierchromatographisch fanden wir mit der Methode von Chargaff⁵⁾ Glucose, Galaktose und Xylose, aber keine Rhamnose.

Quantitative Zuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen: Die neutrale Lösung wurde 1 : 10 verdünnt; 1 ccm entsprach dann 1 mg Tomatin entsprechend einem Reduktionsvermögen von 0.698 mg Glucose unter der Annahme, daß 1 Mol. Tomatin 4 reduzierende Zucker liefert. Gef. 1 ccm = 0.704 und 0.677 mg Glucose.

⁵⁾ E. Chargaff, C. Levin u. Ch. Green, Journ. biol. Chem. 175, 67 [1948].

Quantitative Mikrogärung: Die Zuckerlösung wurde 1 : 5 verdünnt; 1 ccm entsprach dann 0.698 mg Glucose (ber. für 2 Mol.). Zum Vergleich wurde eine Glucoselösung die in 1 ccm 0.73 mg Glucose (E. Merck) enthielt, mit derselben Hefe vergoren.

Gef. Glucose-Lösung (0.73 mg) 1 ccm = 132, 136 cmm CO₂; Tomatidinhydrolysat 1 ccm = 125 cmm CO₂. 0.70 mg Glucose = 126, 127 cmm CO₂; Tomatidinhydrolysat 1 ccm = 115 cmm CO₂.

Tomatidin: 5 g Tomatin wurden mit 500 ccm *n* HCl 4 Stdn. bei 100° hydrolysiert. Nach dem Abkühlen des Hydrolysegemisches wurde das ausgeschiedene Tomatidinhydrochlorid abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausb. 2.0 g; ber. 2.18 g. Um aus dem Hydrochlorid das freie Tomatidin zu gewinnen, wurde das Salz in 125 ccm 80-proz. Methanol heiß gelöst, die Lösung mit Carboraffin behandelt und dann in der Wärme mit konz. Ammoniaklösung versetzt. Das Tomatidin krystallisiert in zugespitzten Stäbchen; Ausb. 1.4 g (nach dem Trocknen bei 110°/5 Torr). Schmp. 205 bis 207° (unkorr.).

C₂₇H₄₃O₂N (413.3) Ber. C 78.39 H 10.48 — 2akt. H 0.49

Gef. C 77.13, 77.44 H 10.78, 10.54 H 0.53, 0.66 (20° bzw. 95°).

Katalytische Hydrierung mit Platin in Eisessig: 0.98 Mol. Wasserstoff-Aufnahme. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{20} = (+0.04^\circ \times 100) : (1 \times 0.8) = +5^\circ$ (Methanol).

Diacetyl-tomatidin: 500 mg Tomatidin wurden mit 7 ccm Pyridin und 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde mit Eiswasser zersetzt, etwas konz. Ammoniak-Lösung zugegeben und die Acetyl-Verbindung abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet; Ausb. 570 mg. Zur Reinigung wurde aus 7 ccm 94-proz. Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln, die zur Analyse bei 110°/5 Torr getrocknet wurden. Schmp. 192–194° (unkorr.).

C₃₁H₄₇O₄N (497.4) Ber. C 74.79 H 9.53 CH₃CO 17.29

Gef. C 74.49 H 10.01 CH₃CO 16.69 (sauer verseift).

$[\alpha]_D^{20} = (+0.08^\circ \times 100) : (1 \times 0.986) = +8^\circ$ (Methanol, 49.310 mg/5 ccm).

Versuche mit Larven des Kartoffelkäfers: Der angewandte Infiltrationstest ist bereits eingehend beschrieben worden⁶⁾. In den folgenden Tafeln bedeuten die durch Punkte getrennten Ziffern in den einzelnen Kolonnen die Zahl der Larven, die sich im L₁-, L₂- und L₃-Stadium der Entwicklung befanden. Die Zahl der toten Larven ist in runden Klammern angegeben. In den zweiten Spalten ist der Gehalt an Alkaloid-Glykosid in den infiltrierten Kartoffelblättern, die alle 1–2 Tage erneuert wurden, angegeben. Er wurde in jedem Einzelfalle aus der Konzentration der angewandten Lösung und der Gewichtszunahme des Blattes nach dem Infiltrieren festgestellt. Angegeben in den Tafeln ist der Mittelwert der Konzentration für alle Blätter, die einer Gruppe von 10 Larven im Laufe des Versuchs geboten wurden.

Tafel 1.

Nr.	Kartoffelblätter infiltriert mit	Tomatingehalt im Blatt % (Mittel)	31. 5.	2. 6.	3. 6.	5. 6.	7. 6. 1949
1.	Tomatin	0.52	10.0.0	10.0.0	9. 0.0(1)	5.0.0(5)	0.0.0(10)
2.	„	0.23	10.0.0	9.0.0(1)	8. 1.0(1)	2.4.1(3)	1.3.2(4)
3.	„	0.068	10.0.0	10.0.0	1. 8.0(1)	0.4.4(2)	0.1.7(2)
4.	„	0.026	10.0.0	7.3.0	0.10.0	0.4.6	0.2.8
5.	nicht infiltriert (Kontrolle)	—	10.0.0	10.0.0	0.10.0	0.1.9	0.0.10
6.	kein Futter (Hunger)	—	10.0.0	9.0.0(1)	3. 0.0(7)	0.0.0(10)	—

⁶⁾ R. Kuhn u. A. Gauhe, Ztschr. Naturforsch. 2b, 407 [1947].

Tafel 2.

Nr.	Kartoffel- blätter infil- triert mit	Gehalt der Blätter an Demissin bzw. Tomatin %	10. 6.	13. 6.	15. 6.	17. 6.	18. 6. *)	26. 6. 49.
1.	Demissin	0.6	10.0.0	10.0.0	5.0.0(5)	4.1.0(5)	4.1.0(5)	0.0.2(8)
2.	"	0.24	10.0.0	7.3.0	1.7.0(2)	1.3.4(2)	0.1.7(2)	0.0.8(2)
3.	"	0.084	10.0.0	1.8.0(1)	0.5.4(1)	0.0.9(1)		
4.	"	0.027	10.0.0	0.10.0	0.0.10			
5.	Tomatin	0.54	10.0.0	10.0.0	6.0.0(4)	4.0.0(6)	2.1.0(7)	0.0.0(10)
6.	"	0.25	10.0.0	10.0.0	4.2.0(4)	0.2.0(8)	0.2.0(8)	0.0.2(8)
7.	"	0.086	10.0.0	0.9.0(1)	0.1.8(1)	0.1.8(1)	0.0.9(1)	
8.	"	0.031	10.0.0	0.10.0	0.0.10			
9.	nicht infiltr. (Kontrolle)	—	10.0.0	1.9.0	0.2.8	0.0.9(1)		
10.	kein Futter (Hunger)	—	10.0.0	8.0.0(2)	3.0.0(7)	1.0.0(9)	0.0.0(10)	

*) Die übrigen Larven aus Versuch 1, 2, 5, 6 wurden ab 19. 6. mit nicht infiltrierten Kartoffelblättern weitergefüttert.

Tafel 3.

Nr.	Kartoffel- blätter infil- triert mit	Solanin- gehalt im Blatt %	16. 6.	19. 6.	21. 6.	22. 6.	24. 6.	26. 6. 49.
1.	Chacoense-Solanin	0.76	10.0.0	10. 0.0	4. 5.0(1)	0.9.0(1)	0.8.1(1)	0.2.7(1)
2.	"	0.55	10.0.0	6. 4.0	0.10.0	0.4.6	0.0.10	
3.	"	0.23	10.0.0	4. 6.0	0.10.0	0.2.8	0.1.9	0.0.10
4.	"	0.08	10.0.0	0.10.0	0.10.0	0.0.10		
5.	nicht infiltriert	—	10.0.0	1. 9.0	0. 9.1	0.0.10		
6.	kein Futter (Hunger)	—	10.0.0	4. 0.0(6)	0. 0.0(10)			

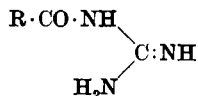
80. Christoph Grundmann und Elfriede Beyer: Über Triazine, I. Mittel.: Die Konstitution der Acylierungsprodukte des Guanidins.

[Aus dem Asid-Serum-Institut, Dessau.]

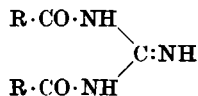
(Eingegangen am 31. März 1950.)

Die Konstitution der sog. „Anhydro-diacidylguanidine“ wurde richtiggestellt; es handelt sich in Wirklichkeit um Abkömmlinge des 1.3.5-Triazins.

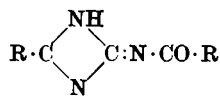
Vor längerer Zeit hat G. Korndörfer¹⁾ mitgeteilt, daß bei der Einwirkung aliphatischer Säurechloride und vornehmlich Säureanhydride auf Guanidin-



I.



II.

III: R = CH₃ IV: R = C₂H₅

salze neben den zu erwartenden Monoacyl (I) und symmetrischen Diacyl-Verbindungen (II) merkwürdige Basen entstehen, die sich von den Diacylguanidin-

¹⁾ Arch. Pharmaz. 241, 449 [1903].