

Ben Schwefelüberschuß erhält man nach dem Absublimieren des nicht gebundenen Schwefels (bei 100 °C und 0,01 Torr) Produkte mit etwas mehr Schwefel, als der Formel CaS_4 entspricht.

Amorphe Calciumpolysulfide konnten wir schließlich auch durch Umsetzung von Calcium mit Ammoniumpentasulfid⁷ oder von Calcium mit Sulfanen in flüssigem Ammoniak darstellen. Die aus alkoholischer Lösung gewonnenen Calciumpolysulfide³ sind offensichtlich ebenfalls amorph.

Im Gegensatz zum Verhalten der amorphen Strontiumpolysulfide war es nicht möglich, kristalline Calciumpolysulfide durch Tempern der amorphen Produkte zu erhalten. Das Ausgangsprodukt blieb bei allen Versuchen beim Erhitzen amorph. Bei höheren Temperaturen wird der Polysulfidschwefel allmählich abgegeben. Je nachdem das Erhitzen in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, im Stickstoffstrom oder im Hochvakuum vorgenommen wird⁶, geht dies bei niedrigerer oder höherer Temperatur vonstatten. Im zugeschmolzenen Glasröhrchen wird der Polysulfidschwefel erst bei 300 °C vollständig abgegeben. Der Abbau von Polysulfiden mit höherem Schwefelgehalt durch Erhitzen im Hochvakuum oder im Inertgasstrom (z. B. bei 180 °C) ist für die Darstellung von amorphem *Calciumdisulfid* geeignet, das im flüssigen Ammoniak nur schwierig rein zu erhalten ist.

Die amorphen Calciumpolysulfide gleichen weitgehend den Strontiumpolysulfiden. Sie sind stark hygroskopisch und je nach Zusammensetzung gelb bis orange gelb gefärbt⁵. Das IR-Spektrum der erhitzten Produkte zeigt bei 480 cm^{-1} die S—S-Valenzschwingung.

Die Calciumpolysulfide sind sehr oxydationsempfindlich, besonders wenn sie noch Lösungsmittel enthalten oder Feuchtigkeit angezogen haben, und werden noch leichter als die entsprechenden Strontiumverbindungen

zu Thiosulfat oxydiert. Nur bei sehr sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Wasser erhält man weitgehend thiosulfatfreie Polysulfide. Besonders oxydationsempfindlich sind Proben der Zusammensetzung CaS_2 . Beim Erhitzen zerfällt das in den Sulfiden enthaltene Calciumthiosulfat unter Abgabe von Schwefel zu Sulfid. *Calciumthiosulfat* und *Calciumsulfid* können in den Polysulfiden auch in geringen Mengen sehr gut IR-spektroskopisch (KBr-Preßlinge, Beckman IR 10) identifiziert werden⁶, das CaSO_3 durch die Banden bei 300 (s), 440 (w), 490 (m), 525 (m), 650 (s), 960 (ssb) und 1010 (s)^{8,9}, das CaS_2O_3 durch Absorption bei 670 (m), 995 (s) und 1130 (ssb) cm^{-1} (ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit). In einigen Polysulfidproben konnte daneben ein geringer Gehalt an *Ammoniumsulfiden* durch eine scharfe IR-Bande⁸ bei 1403 cm^{-1} nachgewiesen werden. Bei der verhältnismäßig hohen Umsetzungstemperatur (–35 °C) kann offensichtlich Schwefel mit Ammoniak schon teilweise unter Bildung von Ammoniumsulfiden reagieren⁷.

Die vorstehenden Untersuchungen bestätigen, daß die Stabilität der Erdalkalipolysulfide vom Barium zum Magnesium hin abnimmt. Bariumpolysulfide bilden sich durch Erhitzen von Bariumsulfid mit Schwefel³, die Polysulfide der übrigen Erdalkalielemente zersetzen sich beim Erhitzen. Kristalline Strontiumpolysulfide können aus amorphen Produkten erhalten werden, während dies beim Calcium wie beschrieben nicht mehr möglich ist. Beim Magnesium schließlich macht, wie entsprechende Versuche zeigten, selbst die Darstellung von amorphen Polysulfiden z. B. aus Magnesiumspänen und Ammoniumpentasulfid in flüssigem Ammoniak erhebliche Schwierigkeiten.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR sind wir für die Förderung dieser Arbeit sowie für die Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

⁷ H. MOISSAN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 510 [1901].

⁸ F. A. MILLER u. C. WILKINS, *Analytic. Chem.* **24**, 1253 [1952]; F. A. MILLER, F. CARLSON, F. F. BENTLEY u. H. JONES, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 135 [1960].

⁹ C. ROCCHICCIOLI, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **244**, 2704 [1957].

Zur Biosynthese von Steroid-Derivaten im Pflanzenbereich

4. Mitt. ¹: Biogenese von Tomatidin aus Cholesterin

R. TSCHESCHE und H. HULPKE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **21 b**, 893–894 [1966]; eingegangen am 22. Juni 1966)

Vor einigen Monaten konnten wir über die Biosynthese von Spirostanolen (Tigogenin, Gitogenin und

Diosgenin) aus Cholesterin bei *Digitalis lanata*-Pflanzen berichten¹. Bei der engen chemischen Verwandtschaft dieser Stoffe mit den Steroidalkaloiden vom C-27-Typ schien es aussichtsreich zu prüfen, ob sie ebenfalls aus diesem Sterol entstehen können. Das gemeinsame Vorkommen von Spirostanol-Derivaten und Steroidalkaloiden ist schon mehrfach beobachtet worden^{2–4} und schon früher hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß beide aus einer gemeinsamen Vorstufe mit 27-C-Atomen entstehen könnten⁵. Tomatenpflanzen zeigen in den ersten Wochen nach der Keimung eine sehr intensive Aktivität zur Biosynthese des Tomatidin-

¹ R. TSCHESCHE u. H. HULPKE, *Z. Naturforsch.* **21 b**, 494 [1966].

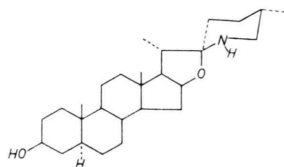
² H. SANDER, *Planta Medica* **11**, 23 [1963].

³ K. SCHREIBER, *Die Kulturpflanze* **XI**, 422 [1963].

⁴ K. SCHREIBER u. H. RÖSCH, *Deutsch. Akad. Landwirtschaftswiss. in Berlin* **4**, 395 [1963].

⁵ R. TSCHESCHE, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe*, Springer Verlag, **XII**, 131 [1955].

glykosids Tomatin. SANDER und GRIEBACH konnten zeigen, daß 1-¹⁴C-Na-Acetat durch junge Tomatenpflanzen in Tomatin eingebaut wird⁶. Es wurde daher jungen Tomatenpflanzen 4-¹⁴C-Cholesterin angeboten, um zu prüfen, ob Tomatidin daraus gebildet würde.



Tomatidin

In unseren Versuchen wurden die größten Blätter von 4 Wochen alten Tomatenpflänzchen [*Solanum lycopersicum* („Hellfrucht“)] mit einer wäßrigen Lösung von 2% TWEEN 20 gewaschen. In die Blattspreite wurde eine alkoholische Lösung von 4-¹⁴C-Cholesterin mit einer kleinen Pipette aufgetragen. Nach dem Eintrocknen besprühte man mit einer Mischung von Siliconöl/Petroläther 1:1. Durch diese Oberflächenbehandlung wird die applizierte Substanz vor Luftoxidation geschützt und gleichzeitig nahezu vollständig in die pflanzlichen Gewebe eingeschleppt⁷. Nach 7 bzw. 14 Tagen wurden die Pflanzen oberhalb der Wurzel abgeschnitten und nach Zerkleinerung 48 Stdn. mit 2-proz. Essigsäure unter Rühren extrahiert⁸. Der Extrakt wurde mit wäßrigem Ammoniak versetzt und das Alkaloid mit Isobutanol extrahiert. Der Auszug wurde eingedampft

und zur Spaltung der Glykoside mit 1-n. HCl am Rückfluß erhitzt. Es zeigte sich, daß ca. 30% des applizierten 4-¹⁴C-Cholesterins metabolisiert worden war, 1% war in Tomatidin inkorporiert worden (bei 14-tägiger Inkubation 1,5%). Tomatidin sowie das daraus dargestellte O,N-Diacetat wurde durch dünnstschichtchromatographischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. (Die Radiochromatogramme wurden mit dem Scanner LB 2720 der Fa. Berthold ausgezählt.)

Nach Reindarstellung durch präparative Plattenchromatographie wurde das erhaltene Tomatidin mit 100 mg inaktivem authentischem Material versetzt und die Mischung 9-mal aus Methanol/Ammoniak umkristallisiert. Die 2. bis 9. Kristallfraktion zeigte eine gleichbleibende konstante spezifische Aktivität.

Tomatidin: 430 ± 12 Imp/mg min,

Tomatidin O,N-Diacetat: 340 ± 10 Imp/mg min.

(Die Aktivitäten wurden mit dem fensterlosen Methandurchflußzähler FH 407 der Fa. Frieske und Höpfner gemessen. Zählausbeute 12%.) Zur weiteren Sicherung der erhaltenen Ergebnisse wurde das Tomatidin durch Abbau nach MARKER⁹ in Δ^{16} -Allopregnen-3 β -ol-20-on übergeführt. Das verbleibende Pregnangerüst enthielt die gesamte Radioaktivität.

Tomatenpflanzen¹⁰ sind somit in der Lage, Cholesterin zur Biosynthese von Tomatidin heranzuziehen. Es bleibt offen, ob die Biosynthese über Spirostanol-Derivate verläuft oder ein paralleler Weg beschritten wird.

⁶ H. SANDER u. H. GRIEBACH, Z. Naturforschg. **13 b**, 755 [1958].

⁷ R. D. BENNETT u. E. HEFTMANN, Phytochemistry **4**, 577 [1965].

⁸ R. KUHN u. I. LÖW, Chem. Ber. **85**, 416 [1952].

⁹ Y. SATO, A. KATZ u. E. MOSETTIG, J. Amer. chem. Soc. **74**, 538 [1952].

¹⁰ Wir möchten an dieser Stelle Herrn Professor Dr. M. STEINER, Institut für Pharmakognosie, Bonn, vielmals für die Überlassung eines Gewächshauses danken. Herrn Gärtnermeister ECHTLE sei für die Betreuung der Pflanzen gedankt.

Zur Biosynthese von Steroid-Derivaten im Pflanzenbereich

5. Mitt. ¹: Versuche zur Aufklärung von Zusammenhängen zwischen der Digitanol- und Cardenolidbiosynthese

R. TSCHESCHE und B. BRASSAT

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **21 b**, 894—895 [1966]; eingegangen am 6. Juni 1966)

In zahlreichen Pflanzen aus den Familien der Asclepiadaceen und Scrofulariaceen sind Steroid-Derivate mit 21 C-Atomen gefunden worden, die als gemeinsame Strukturmerkmale eine 3 β -OH-Gruppe, eine

Sauerstofffunktion an C-20 und im Steroidgerüst bis zu drei weitere Sauerstofffunktionen enthalten. Die 3 β -OH-Gruppe dieser sogenannten Digitanol-Derivate^{2,3} ist im nativen Zustand glykosidiert.

Die biochemische Bedeutung dieser Substanzklasse ist bislang ungeklärt. 1960 haben TSCHESCHE und SNATZKE⁴ die Vermutung ausgesprochen, daß sie im Δ^5 -Pregnenol-3 β -on-20 eine gemeinsame biogenetische Vorstufe haben. Nachdem TSCHESCHE und LILIENWEISS⁵ der Nachweis der Biosynthese von radioaktiv markierten Cardenoliden aus 21-¹⁴C-Pregnenolonglucosid an *Digitalis lanata* gelungen war, erschien es denkbar, daß es sich bei den stärker hydroxylierten Digitanolen um Zwischen- oder Nebenprodukte bei der Cardenolid-Biosynthese handelt.

¹ 4. Mitt.: R. TSCHESCHE u. H. HULPKE, Z. Naturforschg., im Druck.

² R. TSCHESCHE, Angew. Chem. **73**, 727 [1961].

³ R. TSCHESCHE, Bull. Soc. chim. France **1965**, 1219.

⁴ R. TSCHESCHE u. G. SNATZKE, Liebigs Ann. Chem. **636**, 105 [1960].

⁵ R. TSCHESCHE u. G. LILIENWEISS, Z. Naturforschg. **19 b**, 265 [1964].