

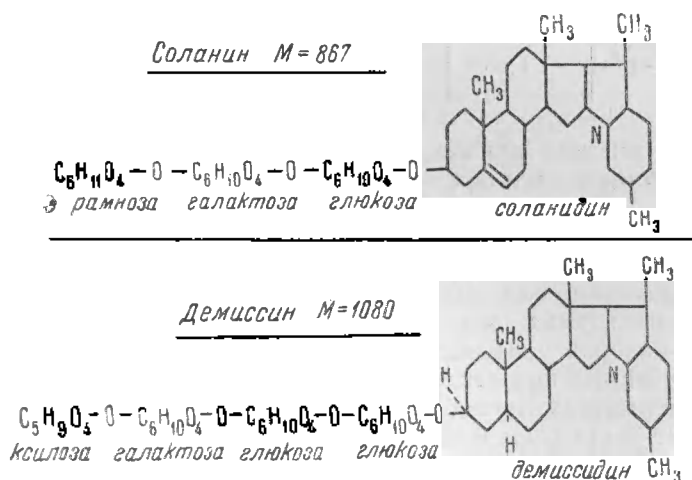
С. М. ПРОКОШЕВ, Е. И. ПЕТРОЧЕНКО и В. З. БАРАНОВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛАНИНА, ДЕМИССИНА И ТОМАТИНА

(Представлено академиком А. И. Опариным 8 VII 1950)

Некоторые растения сем. пасленовых (Solanaceae) характеризуются наличием в их тканях своеобразной группы веществ — глюкоалкалоидов. Наиболее изученным представителем этой группы веществ является соланин, содержащийся в тканях культурного картофеля (*Solanum tuberosum*), особенно в ягодах и в ростках клубней⁽¹⁾. В ягодах некоторых неклубненосных видов *Solanum* (*S. sodomaeum*, *S. aviculare*) обнаружен аналог соланина — соласонин, отличающийся от первого наличием лишь одного добавочного атома кислорода в аглюконовой части молекулы⁽²⁾. Более существенно отличаются от соланина глюкоалкалоиды, обнаруженные в листьях дикого картофеля *S. demissum*, — демиссин⁽³⁾ и в листьях томатов — томатин⁽⁴⁾.

Различие в составе соланина и демиссина касается как сахаридной цепи, так и аглюконовой части молекулы. Соланин имеет трисахаридную цепь и одну ненасыщенную связь в одном из колец стерина ядра, тогда как демиссин содержит тетрасахаридную цепь с иным набором сахаров и не имеет ненасыщенных связей в стеринном ядре⁽³⁾. Различие в составе обоих этих веществ видно из сопоставления их структурных формул:



Томатин, подобно демиссину, также содержит тетрасахаридную цепь⁽⁵⁾, однако состав сахаров, образующих эту цепь, а также строение аглюкона еще не выяснены. Большой интерес вызывают некоторые любопытные биологические свойства глюкоалкалоидов. Показано, что непоедаемость листьев *S. demissum* опаснейшим вредителем картофеля, колорадским жуком и его личинками, определяется, повидимому, наличием в листьях этого растения демиссина, действующего токсически на данных насекомых, тогда как соланин не обладает этим

свойством ⁽⁶⁾. Дикий картофель *S. demissum*, обладающий также свойством фитофтороустойчивости, был с успехом использован советскими селекционерами ⁽⁷⁾ в качестве исходного материала при создании фитофтороустойчивых сортов картофеля.

Теперь на очередь встает новая и более трудная селекционная задача — создание культурных жукоустойчивых сортов картофеля, томатов и других культивируемых пасленовых растений.

Приступая к детальной биохимической характеристике устойчивости растений из сем. пасленовых к колорадскому жуку, мы поставили своей первой задачей сравнить химические свойства соланина, демисина и томатина. Выделение кристаллических препаратов указанных глюкоалкалоидов проведено из высушенного растительного материала по методике, обычно применяющейся для выделения соланина ⁽³⁾. Соланин был выделен из ростков обычного продовольственного картофеля. Демисин выделен из листьев различных форм *S. demissum*. Томатин был выделен из листьев культурного вида томата *Lycopersicon esculentum* сорт Туксвуд.

Обнаружилось, что все исследованные глюкоалкалоиды имеют игольчатую форму кристаллов, различающихся в заметной степени по размерам и способности их образовывать рафиды или пучки кристаллов (см. микрофотографии, рис. 1, 2, 3 на вклейке к стр. 344).

В табл. 1 приводятся данные элементарного анализа полученных нами кристаллических препаратов глюкоалкалоидов в сопоставлении с литературными и расчетными данными.

Таблица 1
Элементарный состав глюкоалкалоидов в %

Элемент	Соланин	Демисин			Томатин	
	рассчитано	рассчитано	литер. данные (⁸)	найдено нами	литер. данные (⁶)	найдено нами
С	62,24	58,95	58,90	56,65	57,5	56,75
Н	8,48	8,23	8,59	8,29	8,30	8,10
Н	1,61	1,38	1,50	1,64	1,36	1,70

Как видно из этих данных, элементарный состав демисина и томатина практически одинаков. Определение температуры плавления кристаллов глюкоалкалоидов дало следующие результаты: соланин 252—254°, демисин 276—279°, томатин 266—270°. Несмотря на многократную перекристаллизацию из спирта и добавочную очистку демисина ацетоном или эфиром для освобождения от возможных примесей демисидина, мы не могли получить т. пл. демисина в 305—308°, которая указывается немецкими авторами ⁽³⁾. Количество сахаров, получаемых при кислотном гидролизе глюкоалкалоидов, было определено по методу Хагедорна — Иенсена, причем оказалось, что 1 мг соланина дает в среднем 0,62 мг сахаров, рассчитанных как глюкоза, тогда как демисин и томатин дают в среднем 0,72—0,73 мг сахара (как глюкоза) на 1 мг препарата. Найденное количество сахаров соответствует трисахаридной природе соланина и тетрасахаридной природе демисина и томатина.

Различие в составе сахаров, образующих сахаридную цепь демисина и соланина, позволило подобрать удобную качественную реакцию для легкого различения этих глюкоалкалоидов. Оказалось, что реакция Биала на пентозы дает различный характер окрашивания гидролизатов глюкоалкалоидов, освобожденных от аглюкона, в зависимости от природы концевой молекулы сахара: пентозы или метилпентозы.

Качественная реакция проводилась в следующем виде: к 1 мл гидролизата, содержащему 0,01—0,1 мг пентозы или метилпентозы, прибавляется 3 мл реактива Биала и 1 капля 3% FeCl₃. Раствор выдерживается на кипящей водяной бане 15 минут. Применение этой реакции показало, что гидролизаты демиссина и томатина дают чисто зеленую окраску, такую же, как растворы чистых препаратов ксилозы и арабинозы, тогда как гидролизат соланина дает желто-зеленую окраску, подобную окраске с чистым раствором рамнозы (метилпентоза).

Реакция Биала была использована нами также для количественного определения пентоз в гидролизатах демиссина и томатина, причем в обоих случаях обнаружено, что пентоза составляет точно $\frac{1}{4}$ часть содержащихся в гидролизатах сахаров, а именно 0,18 мг пентозы на 1 мг демиссина и томатина, что еще раз подтверждает тетрасахаридную природу обоих этих глюкоалкалоидов.

Подтверждением указанных данных служит результат применения новой реакции Дише⁽⁸⁾, позволяющей обнаружить метилпентозы в смеси с другими пентозами и гексозами. Реакция Дише проводилась в следующем виде: к 1 мл раствора, содержащего 20—50 γ пентозы или метилпентозы, в пробирке добавляется при ледяном охлаждении 4,5 мл смеси 1 объема воды и 6 объемов серной кислоты (хим. чистой). Смесь нагревается до 20—22° и затем выдерживается точно 10 минут на сильно кипящей водяной бане, после чего быстро охлаждается. К охлажденному раствору добавляется 0,1 мл 3% водного раствора цистеингидрохлорида. Появляется окраска зелено-желтая для метилпентоз и розовая для пентоз и гексоз. Характерной особенностью этой реакции для метилпентоз является резкая разница в величине адсорбции света при двух длинах волн: 4300 и 3960 Å, тогда как для всех других сахаров эта разница незначительна или даже равна нулю. Результаты применения нами этой реакции к сахарным гидролизатам глюкоалкалоидов в сопоставлении с растворами чистых сахаров приведены в табл. 2*.

Таблица 2

Реакция Дише с растворами сахаров и гидролизатов

Раствор	Конц. сахара в мг %	E_{3960}	E_{4300}	$E_{3960} - E_{4300}$
Арабиноза	5	0,135	0,124	0,011
Ксилоза	5	0,240	0,158	0,082
Рамноза	2	0,336	0,055	0,281
Глюкоза	5	0,125	0,087	0,038
Гидролизат томатина	5 (пентозы)	0,220	0,207	0,013
„ соланина	2,5 (метил- пентозы)	0,492	0,150	0,342
„ демиссина	5 (пентозы)	0,425	0,320	0,105

Данные табл. 2 подтверждают наличие в томатине пентозы, а не метилпентозы, и тем самым сближают томатин с демиссином, в отличие от соланина, содержащего метилпентозу.

Для обнаружения и количественного определения соланина обычно применяется цветная реакция Альберти^(1,9). Для исследуемых глюкоалкалоидов эта реакция применялась нами в следующем виде: к 2,5 мл раствора глюкоалкалоидов в слабой кислоте добавлялось при ледяном охлаждении по каплям и при помешивании 5 мл концентрированной серной кислоты и затем 2,5 мл 1% формальдегида. Развивающаяся при наличии соланина красная окраска измеряется через 90 ми-

* Промеры выполнены на спектрофотометре Бекмана.

нут в ступенчатом фотометре со светофильтром S-47 в кювете 10 мм шириной. Полученные данные приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что демиссин и томатин, в отличие от соланина, практически не дают красного окрашивания при воздействии H_2SO_4 и водного окислителя. Затем нами было установлено, что реакция Альберти обязана целиком аглюкону соланина — соланидину, поскольку гидролизат соланина, освобожденный от аглюкона, эту реакцию совершенно не дает, а один аглюкон дает реакцию с такой

же интенсивностью окраски, как и сам соланин. Сравнение аглюконов соланина и демиссина (см. формулы) позволило предположить, что реакция Альберти обязана наличию в соланидине ненасыщенной двойной связи, отсутствующей в демиссидине. Это предположение полностью подтвердилось, поскольку мы обнаружили, что интенсивная окраска при реакции Альберти с соланидином исчезала после каталитического гидрирования спиртовых растворов соланидина в присутствии ранеевского никеля или палладиевой черни.

На основании этого можно заключить, что в томатине, как и в демиссине, в отличие от соланина, отсутствует ненасыщенная связь в аглюконе. Изложенные данные приводят нас к заключению, что томатин если не идентичен, то весьма подобен демиссину. По всем основным признакам демиссин и томатин резко отличаются от соланина.

Указанное близкое сходство томатина с глюкоалкалоидом из листьев жукоустойчивого дикого картофеля *S. demissum*, возможно, объяснит причину гораздо меньшей привлекательности листьев томатов как кормового средства для колорадского жука по сравнению с листьями культурного картофеля. Если это предположение подтвердится, то задача создания сортов томатов, совершенно устойчивых к колорадскому жуку, вероятно, не представит непреодолимых затруднений.

Установленное нами различное проявление трех цветных реакций с соланином, с одной стороны, с демиссином и томатином, с другой, позволяет вполне надежно отличать эти две группы глюкоалкалоидов и создает основу для разработки точных количественных методов раздельного определения этих глюкоалкалоидов.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
5 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Прокошев, Биохимия картофеля, Изд. АН СССР, 1947.
- ² L. Briggs et al., Journ. chem. Soc., 3 (1942).
- ³ R. Kuhn u. J. Löw, Ber., 80, 406 (1947).
- ⁴ T. Fontaine et al., Arch. Biochem., 12, 395 (1946).
- ⁵ T. Fontaine et al., ibid., 18, 467 (1948).
- ⁶ R. Kuhn u. Gauge, Zs. f. Naturf., 2, 407 (1947).
- ⁷ С. Букасов и А. Камераз, Селекция картофеля, 1948.
- ⁸ Z. Dische u. L. Shettles, Journ. biol. Chem., 175, 595 (1948).
- ⁹ F. Pfankuch, Biochem. Zs., 295, 44 (1937).