

Genauigkeit des Verfahrens

Von anderen Ionen, die geprüft wurden, verursachen Nitrat-, Sulfat- und Fluorid-Ionen keine Störung. Bei sehr hoher Fremdsalzkonzentration kann jedoch unter Umständen etwas Chlorwasserstoff entweichen. Über die Störung durch Kationen gelten dieselben Verhältnisse wie bei der Chlorid-Bestimmung allein, selbst größere Überschüsse von Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink, Cadmium, Nickel und Kupfer sind ohne Einfluß, Eisen-Ionen stören nur in Gegenwart von Cyanid.

Die Fehler liegen sowohl bei der Chlorid- wie bei der Bromid-Bestimmung in der Regel zwischen 0 und -0,5%, einige typische Ergebnisse bringt die folgende Übersicht:

gegeben mg		Verhältnis	gefunden		Fehler %	
mg Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻ :Br ⁻	mg Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
2000	19,90	100:1	—	19,78	—	-0,6
21,19	1,03	21:1	21,17	1,03	-0,1	±0
14,12	1,03	14:1	14,13	1,025	+0,1	-0,5
7,06	1,03	7:1	7,04	1,03	-0,3	±0
21,19	19,90	1:1	21,13	19,88	-0,3	-0,1
7,06	19,90	1:3	7,05	19,82	-0,1	-0,4
7,06	79,59	1:11	7,09	79,50	+0,5	-0,1
7,06	388,5	1:55	7,05	389,2	-0,1	+0,3

Mit ähnlicher Fehlergrenze lassen sich Chlorid und Bromid in Halogenid-Gemischen bestimmen. Ausgeführt wurden Bestimmungen mit Überschüssen (bezogen auf Chlorid) bis zum 30fachen an Jodid, 70fachem an Cyanid und 40fachem an Rhodanid.

Eingeg. am 14. September 1954 [A 620]

Argentometrie von Kalium und organischen N-haltigen Basen mit Natrium-tetraphenylborat

Von Prof. Dr. Ing. W. RÜDORFF und Dr. H. ZANNIER

Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen

Die argentometrische Kalium-Bestimmung mit Kalignost wird verbessert, indem man das Kalium mit einem Kalignost-Überschuß ausfällt, abfiltriert und in Aceton-Lösung das $[B(C_6H_5)_4]^-$ nach Volhard bestimmt. Durch ein ähnliches Verfahren ist auch die Bestimmung einer Reihe von Stickstoff-haltigen Basen möglich.

Die erste maßanalytische Bestimmung¹⁾ von Kalium mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ (Kalignost) beruhte darauf, daß das in Wasser sehr schwer lösliche Kaliumsalz in Aceton leicht löslich, das entsprechende Silbersalz dagegen in Wasser und in Aceton schwer löslich ist. Bei dieser „Aceton-Methode“ wird das aus schwach saurer Lösung ausgefällte $K[B(C_6H_5)_4]$ nach dem Abfiltrieren in wenig Aceton gelöst und das Tetraphenylborat-Anion mit $AgNO_3$ -Lösung unter Verwendung von Eosin als Adsorptionsindikator titriert. Noch schneller und einfacher ist die Bestimmung möglich²⁾, wenn man das Kalium mit einem Überschuß von eingestellter Kalignost-Lösung ausfällt und das nicht verbrauchte $[B(C_6H_5)_4]^-$ im Filtrat wie ein Halogen nach Volhard titriert.

Bei dieser letzteren Bestimmung ist allerdings von Nachteil, daß die Analysenlösung keine Anionen enthalten darf, die schwer lösliche Silbersalze geben. Um nun auch in Gegenwart dieser Anionen, insbes. in salzsaurer bzw. chloridhaltiger Lösung maßanalytisch vorgehen zu können, haben wir eine weitere Methode ausgearbeitet, die eine Kombination unserer beiden früheren Verfahren darstellt. Hierbei wird das ausgefällte $K[B(C_6H_5)_4]$ abfiltriert, in Aceton gelöst und in dieser Lösung das $[B(C_6H_5)_4]^-$ argentometrisch nach Volhard bestimmt. Vorteilhaft ist, daß keine eingestellte Kalignost-Lösung mehr notwendig und die Bestimmung auch in gefärbten Lösungen möglich ist.

Arbeitsvorschrift. Die neutrale oder schwach saure Analysenlösung wird in der Kälte mit überschüssiger, ca. 2-proz. Kalignost-Lösung versetzt. Reicht die Azidität der Lösung, die keinesfalls 0,1 n überschreiten darf, noch nicht aus, um ein schnelles Zusammenballen des Niederschlages zu bewirken, so setzt man einige cm³ einer etwa 0,2 n $Al(NO_3)_3$ -Lösung hinzu. Das ausgefallene $K[B(C_6H_5)_4]$ wird durch ein Papierfilter filtriert. Zum Auswaschen verwendet man zunächst mit $K[B(C_6H_5)_4]$ -gesättigtes Wasser, zum Schluß reines Wasser. Niederschlag samt Filter werden in das Fällungsgefäß zurückgegeben, mit 20–30 cm³ Aceton portionsweise übergossen und die Lösungen in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben. Nach Zugabe eines Überschusses von 0,05 n $AgNO_3$ -Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 cm³ verdünnt. Darauf werden einige cm³ Äther und Eisen(III)-ammoniumsulfat-Lösung hinzugefügt. Durch kräftiges Schütteln erreicht

man, daß der ausgefallene Niederschlag von $Ag[B(C_6H_5)_4]$ in die Äther-Schicht geht. In der klaren, wäßrigen Lösung wird das nicht verbrauchte Ag^+ mit 0,05 n NH_4CNS titriert. Der Umschlag ist gut zu erkennen.

1 cm³ verbrauchter 0,05 n $AgNO_3$ -Lösung entspricht 1,955 mg K.

gegeben mg K	Zusatz mg NaCl	gefunden mg K	Fehler mg	Fehler %
19,50	—	19,45	-0,05	-0,25
15,60	50	15,55	-0,05	-0,3
17,55	100	17,60	+0,05	+0,3
23,32	150	23,36	+0,04	+0,2
21,06	200	21,02	-0,04	-0,2

Tabelle 1

Einige so ausgeführte Analysen zeigt Tabelle 1. Eine Kalium-Bestimmung läßt sich nach dieser Methode auch in Gegenwart von Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , CNS^- und PO_4^{3-} sowie bei Anwesenheit der Kationen Li^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} und Zn^{2+} bequem und sicher innerhalb 10 bis 15 min bewältigen. Die Methode ist besonders für die schnelle Bestimmung von Kalium und Natrium in Silicaten von großem Vorteil. Hierbei bestimmt man die Summe der Alkalien als Sulfate oder Chloride und ermittelt in der Lösung dieser Salze das Kalium nach vorstehender Vorschrift.

Gestört wird die Kalium-Bestimmung durch NH_4^+ -, Rb- und Cs-Salze, sowie durch organische Stickstoff-haltige Basen, die gleichfalls schwerlösliche Tetraphenylborate geben.

Eine Reihe von Alkaloiden und organischen N-haltigen Basen lassen sich sowohl gravimetrisch³⁾ als auch maßanalytisch⁴⁾ mit Kalignost nach der Aceton-Methode bestimmen. Einige Ergebnisse, die wir an Pyridin, Atropin, Pyramidon, Antipyrin, Benzidin und Urotropin durch argentometrische Bestimmung mit Kalignost-Lösung und Rücktitration des unverbrauchten $[B(C_6H_5)_4]^-$ -Anions erhalten haben, sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Gegenüber der Aceton-Methode hat diese Bestimmung, die gleich gute Resultate liefert, die Vorteile, schneller und einfacher zu sein.

¹⁾ W. Rüdorff u. H. Zannier, Z. analyt. Chem. 137, 1 [1952].

²⁾ W. Rüdorff u. H. Zannier, ebenda 140, 1 [1953].

³⁾ O. E. Schultz u. G. Mayer, Dtsch. Apotheker-Ztg. 21, 358 [1952].

⁴⁾ O. E. Schultz u. H. Goerner, ebenda 32, 585 [1953].

Substanz	gegeben mg	gefunden mg	Fehler mg
Pyramidon ...	26,90	27,07	+ 0,17
	20,40	20,81	+ 0,41
	40,80	40,77	- 0,03
	53,81	54,01	+ 0,20
Atropinsulfat .	36,10	36,16	+ 0,06
	69,30	69,44	+ 0,14
Pyridinnitrat ..	30,20	30,49	+ 0,29
	20,14	20,08	- 0,06
Antipyrin.....	17,98	17,95	- 0,03
	40,00	40,53	+ 0,53
	21,16	21,35	+ 0,19
Benzidin	19,6	19,71	+ 0,11
Urotropin	36,20	36,50	+ 0,30 (pH 4)
	50,69	50,79	+ 0,10 (pH 3)

Tabelle 2

Arbeitsvorschrift: Die essigsäure Lösung wird nach Zusatz von 2–3 cm³ etwa 0,2 n Al(NO₃)₃-Lösung in einem 50-cm³-Meßkolben mit einem Überschuß von 0,05 n Kalignost-Lösung ver-

setzt, aufgefüllt und durch ein Papierfilter filtriert. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird mit 0,05 n AgNO₃- und NH₄CNS-Lösungen nach Volhard das unverbrauchte Kalignost bestimmt.

Bei Gegenwart von Chloriden wird nach der bei Kalium gegebenen Vorschrift verfahren.

In Übereinstimmung mit O. E. Schultz und H. Goerner haben auch wir gefunden, daß das Antipyrin-tetraphenylborat genau die Zusammensetzung 2 Antipyrin : 1 Tetraphenylborat hat. Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung von Chinin. Ein reines Präparat der Base ergab in H₂SO₄-Lösung bei verschiedenen Einwaagen übereinstimmend um 33,5% zu hohe Werte. Dies spricht dafür, daß der Niederschlag die Zusammensetzung [Chinin]₄[B(C₆H₅)₄]₃ besitzt.

Zweifellos lassen sich noch viele andere organische Stickstoff-haltige basische Verbindungen mit Kalignost genau wie Kaliumsalze nach obigen Methoden bestimmen.

Eingeg. am 2. September 1954 [A 621]

Zuschriften

Die Konstitution des Solanins

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und
Dr. IRMENTRAUT LÖW

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Das Solanin ist vor 132 Jahren von Desfosses¹⁾ aus den Beeren von *Solanum nigrum* und *S. dulcamara* erstmals isoliert worden. Bis jetzt galt dieses gut kristallisierende Alkaloid als das einzige, das in den Blättern, Knollen und Keimen der gewöhnlichen Kartoffelpflanze (*S. tuberosum*) vorkommt.

Mit Hilfe chromatographischer Methoden haben wir gefunden, daß sich aus *S. tuberosum* sechs verschiedene Alkaloidglykoside gewinnen lassen, die wir als α -, β -, γ -Solanin und α -, β -, γ -Chaconin bezeichnen. Jedes dieser Glykoside kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln. In der folgenden Übersicht bedeutet R_{GS} die Geschwindigkeit der Wanderung (Papierchromatogramm) in Essigester: Eisessig: Wasser = 3:1:3 (obere Phase, mit 15% ihres Volumens Äthanol versetzt), verglichen mit der Wanderungsgeschwindigkeit von α -Solanin²⁾.

α -Solanin: C₄₅H₇₃O₁₅N, Fp = 286°, [α]_D²⁰ = -59° (Py), R_{GS} = 1.00
 β -Solanin: C₃₉H₆₃O₁₁N, Fp = 290°, [α]_D²⁰ = -31° (CH₃OH), R_{GS} = 1.61
 γ -Solanin: C₃₉H₆₃O₁₁N, Fp = ~250°, [α]_D²⁰ = -26° (CH₃OH), R_{GS} = 2.50
 α -Chaconin: C₄₅H₇₃O₁₅N, Fp = 243°, [α]_D²⁰ = -85° (Py), R_{GS} = 1.61
 β -Chaconin: C₃₉H₆₃O₁₁N, Fp = 255°, [α]_D²⁰ = -61° (Py), R_{GS} = 2.26
 γ -Chaconin: C₃₉H₆₃O₁₁N, Fp = 244°, [α]_D²⁰ = -40,3° (Py), R_{GS} = 2.50

Für α -, β - und γ -Chaconin ist das Fehlen von Galaktose charakteristisch. Biochemisch-genetisch gehören die Chaconine offenbar einer besonderen Reihe von Glykosiden an. α -Chaconin ist von uns zuerst aus den Blättern von *S. chacoense* kristallisiert erhalten worden. Erst später erkannten wir, daß es auch in den Blättern von *S. tuberosum* reichlich vorkommt (Solanin: Chaconin ~1:1). In dem aus Kartoffelkeimen gewonnenen Solanin von E. Merck sind etwa 95% α -Solanin enthalten. In den Kristallisations-Mutterlaugen, für deren Überlassung wir der Firma E. Merck zu danken haben, findet man alle sechs Glykoside. β - und γ -Solanin sind dem α -Solanin nahe verwandt. Es mag sich um Zwischenprodukte beim Aufbau oder Abbau des Hauptalkaloids in der Pflanze handeln oder teilweise auch um Produkte einer partiellen Hydrolyse, die im Laufe der Aufarbeitung sich bilden. Bei vollständiger Hydrolyse mit verd. Mineralsäure erhält man aus

α -Solanin: Solanidin + Galaktose + Glucose + Rhamnose
 β -Solanin: Solanidin + Galaktose + Glucose
 γ -Solanin: Solanidin + Galaktose
 α -Chaconin: Solanidin + Glucose + Rhamnose + Rhamnose
 β -Chaconin: Solanidin + Glucose + Rhamnose
 γ -Chaconin: Solanidin + Glucose.

Die Konstitution des Solanidins hat bereits V. Prelog³⁾ geklärt. Die Anordnung der Zuckerreste im Solanin (α -Solanin) blieb ungewiß⁴⁾. Uns gelang es, durch Abbau mit Bromwasserstoff-Eis-

¹⁾ Schweigg. Journ. 34, 265 [1822].

²⁾ Zur Sichtbarmachung der Flecken diente Phosphormolybdän-säure in Aceton.

³⁾ V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. Chim. Acta 25, 1306 [1942].

⁴⁾ G. Zemplén u. A. Gerács, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2294 [1928], sowie L. H. Briggs u. L. C. Vining, J. Chem. Soc. [London] 1953, 2809, haben angenommen, daß der Glucose-Rest mit der OH-Gruppe des Solanidins verknüpft ist. Diese Annahme ist mit unseren Ergebnissen nicht vereinbar.

essig aus Nonaacetyl- α -solanin das in Substanz noch unbekannte Trisaccharid, C₁₈H₃₂O₁₅, das wir Solatriose nennen, in farblosen Nadeln vom Fp. 200 °C, [α]_D²⁰ = -4,5° (H₂O Endwert), zu erhalten. Es liefert mit verd. Mineralsäure 1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose + 1 Mol Rhamnose, gibt aber kein Osazon und aus seinem Oxim wird durch 2,4-Dinitrofluorbenzol nach Wohl-Weygand⁵⁾ kein HCN abgespalten. Oxydiert man die Solatriose mit Hypojodit und spaltet anschließend mit Säure⁶⁾, so findet man Glucose + Rhamnose, aber keine Galaktose mehr. Reduzierend ist also der Galaktose-Rest, der in 2-Stellung substituiert ist.

Durch partielle Säurehydrolyse von α -Solanin ließ sich auch ein aus 1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose aufgebautes, von Rhamnose freies Disaccharid gewinnen. Auch dieses enthält die Galaktose als reduzierende Gruppe (Hypoiodit-Oxydation und anschließende Hydrolyse gibt Glucose, aber keine Galaktose mehr). Diese Solabiose C₁₂H₂₀O₁₁, [α]_D²⁰ = +40,5° (H₂O Endwert), wird von Emulsin leicht gespalten. Sie liefert — im Gegensatz zur Solatriose — ein schön kristallisierendes Osazon (Fp. 225 °C). Bei der Abspaltung der Rhamnose wird also die 2-Stellung der Galaktose freigelegt. Solabiose ist von der 6- β -Glucosido-galaktose⁷⁾ sowie von der Lycobiose (4- β -Glucosido-galaktose⁸⁾) durchaus verschieden. Es ist anzunehmen, daß es sich um die 3- β -Glucosido-galaktose handelt. Dazu passen das Drehungsvermögen,

das Verhalten gegen Emulsin, die Empfindlichkeit gegen Alkali sowie das Verhalten gegen Perjodat. Wenn man β -Solanin, d. h. das Solabiosid des Solanidins, das man aus α -Solanin durch Partialhydrolyse unter Abspaltung der Rhamnose erhält, mit Perjodat oxydiert und anschließend sauer hydrolysiert, so findet man, daß die Glucose zerstört, die Galaktose aber unangegriffen geblieben ist. Wie man leicht sieht, wird bei Pyranose-Struktur nur bei Substitution in 3-Stellung der Galaktose-Rest im β -Solanin all seiner Glykol-Gruppierungen beraubt.

Die vorliegenden Beobachtungen führen zu der Schlußfolgerung, daß im α -Solanin ein verzweigtes Trisaccharid enthalten ist und dem Hauptalkaloid unserer Kulturkartoffeln die folgende Konstitution zukommt:

Das aus den Blättern von *Solanum aviculare* gewonnene Alkaloid hat sich chromatographisch in 2 Komponenten zerlegen lassen:

etwa 40% Solasonin, C₄₅H₇₃O₁₅N, Fp ~280 °C Zers.

[α]_D²⁰ = -88° (Py), R_{GS} = 1.0,

⁵⁾ F. Weygand u. R. Löwenfeld, Chem. Ber. 83, 559 [1950].

⁶⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 86, 1027 [1953].

⁷⁾ K. Freudenberg, A. Noe u. E. Knopf, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 238 [1927]; K. Freudenberg, A. Wolf, E. Knopf u. S. H. Zaheer, ebenda 67, 1743 [1928].