

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
	20,14	20,08	- 0,06
Pyridinnitrat..	30,20	30,49	+ 0,29
	17,98	17,95	- 0,03
	40,00	40,53	+ 0,53
Antipyrin.....	21,16	21,35	+ 0,19
	19,6	19,71	+ 0,11
	36,20	36,50	+ 0,30 ( $p_{H^+} 4$ )
Benzidin .....	50,69	50,79	+ 0,10 ( $p_{H^+} 3$ )

Tabelle 2

Arbeitsvorschrift: Die essigsaure Lösung wird nach Zusatz von 2–3 cm<sup>3</sup> etwa 0,2 n Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung in einem 50-cm<sup>3</sup>-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 AgNO<sub>3</sub>- und NH<sub>4</sub>CNS-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-tetraphenyloborat genau die Zusammensetzung 2 Antipyrin : 1 Tetraphenyloborat hat. Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung von Chinin. Ein reines Präparat der Base ergab in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei verschiedenen Einwaagen übereinstimmend um 33,5% zu hohe Werte. Dies spricht dafür, daß der Niederschlag die Zusammensetzung [Chinin]<sub>4</sub>[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub> 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 Desfosses<sup>1)</sup> 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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Solanin und  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Chaconin bezeichnen. Jedes dieser Glykoside kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln. In der folgenden Übersicht bedeutet  $R_{\alpha S}$  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  $\alpha$ -Solanin<sup>2)</sup>.

$\alpha$ -Solanin: C<sub>45</sub>H<sub>72</sub>O<sub>16</sub>N, Fp = 286°,  $[\alpha]_D^{20} = -59^\circ$ (Py),  $R_{\alpha S} = 1.00$   
 $\beta$ -Solanin: C<sub>49</sub>H<sub>64</sub>O<sub>14</sub>N, Fp = 290°,  $[\alpha]_D^{20} = -31^\circ$ (CH<sub>3</sub>OH),  $R_{\alpha S} = 1.61$   
 $\gamma$ -Solanin: C<sub>49</sub>H<sub>62</sub>O<sub>14</sub>N, Fp = ~250°,  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ (CH<sub>3</sub>OH),  $R_{\alpha S} = 2.50$   
 $\alpha$ -Chaconin: C<sub>45</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>N, Fp = 243°,  $[\alpha]_D^{20} = -85^\circ$ (Py),  $R_{\alpha S} = 1.61$   
 $\beta$ -Chaconin: C<sub>49</sub>H<sub>64</sub>O<sub>14</sub>N, Fp = 255°,  $[\alpha]_D^{20} = -61^\circ$ (Py),  $R_{\alpha S} = 2.26$   
 $\gamma$ -Chaconin: C<sub>49</sub>H<sub>62</sub>O<sub>14</sub>N, Fp = 244°,  $[\alpha]_D^{20} = -40,3^\circ$ (Py),  $R_{\alpha S} = 2.50$

Für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Chaconin ist das Fehlen von Galaktose charakteristisch. Biochemisch-genetisch gehören die Chaconine offenbar einer besonderen Reihe von Glykosiden an.  $\alpha$ -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%  $\alpha$ -Solanin enthalten. In den Kristallisations-Mutterlaugen, für deren Überlassung wir der Firma E. Merck zu danken haben, findet man alle sechs Glykoside.  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solanin sind dem  $\alpha$ -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

$\alpha$ -Solanin: Solanidin + Galaktose + Glucose + Rhamnose  
 $\beta$ -Solanin: Solanidin + Galaktose + Glucose  
 $\gamma$ -Solanin: Solanidin + Galaktose  
 $\alpha$ -Chaconin: Solanidin + Glucose + Rhamnose + Rhamnose  
 $\beta$ -Chaconin: Solanidin + Glucose + Rhamnose  
 $\gamma$ -Chaconin: Solanidin + Glucose.

Die Konstitution des Solanidins hat bereits V. Prelog<sup>3)</sup> geklärt. Die Anordnung der Zuckerreste im Solanin ( $\alpha$ -Solanin) blieb ungeklärt<sup>4)</sup>. Uns gelang es, durch Abbau mit Bromwasserstoff-Eis-

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. 34, 265 [1822].

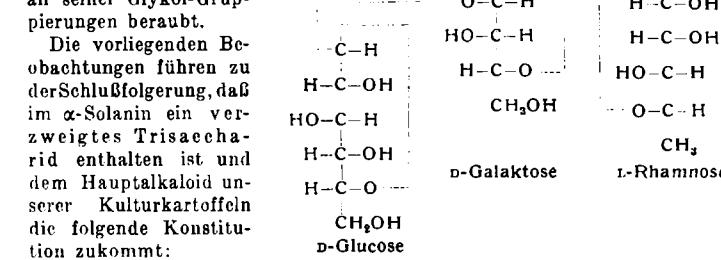
<sup>2)</sup> Zur Sichtbarmachung der Flecken diente Phosphormolybdänsäure in Aceton.

<sup>3)</sup> V. Prelog u. S. Szilifzogel, Helv. Chim. Acta 25, 1306 [1942].

<sup>4)</sup> G. Zemplén u. A. Gerécs, Ber. dtsch. 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- $\alpha$ -solanin das in Substanz noch unbekannte Trisaccharid, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub>, das wir Solatriose nennen, in farblosen Nadeln vom Fp. 200 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -4,5^\circ$  (H<sub>2</sub>O 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-Weygand<sup>5)</sup> kein HCN abgespalten. Oxydiert man die Solatriose mit Hypojodit und spaltet anschließend mit Säure<sup>6)</sup>, 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  $\alpha$ -Solanin ließ sich auch ein aus 1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose aufgebauten, von Rhamnose freies Disaccharid gewinnen. Auch dieses enthält die Galaktose als reduzierende Gruppe (Hypojojodit-Oxydation und anschließende Hydrolyse gibt Glucose, aber keine Galaktose mehr). Diese Solabiose C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>,  $[\alpha]_D^{20} = +40,5^\circ$  (H<sub>2</sub>O 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- $\beta$ -Glucosido-galaktose<sup>7)</sup> sowie von der Lyceobiose (4- $\beta$ -Glucosido-galaktose)<sup>8)</sup> durchaus verschieden. Es ist anzunehmen, daß es sich um die 3- $\beta$ -Glucosido-galaktose handelt. Dazu passen das Drehungsvermögen, das Verhalten gegen Emulsin, die Empfindlichkeit gegen Alkali sowie das Verhalten gegen Perjodat. Wenn man  $\beta$ -Solanin, d. h. das Solabiosid des Solanidins, das man aus  $\alpha$ -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 O  $\beta$  C-H in 3-Stellung der Galaktose-Rest im  $\beta$ -Solanin all seiner Glykol-Gruppierungen beraubt.



Die vorliegenden Beobachtungen führen zu der Schlüssefolgerung, daß im  $\alpha$ -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, C<sub>45</sub>H<sub>72</sub>O<sub>16</sub>N, Fp ~280 °C Zers.

$[\alpha]_D^{20} = -88^\circ$  (Py),  $R_{\alpha S} = 1.0$ .

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

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

<sup>7)</sup> K. Freudenberg, A. Noe u. E. Knopf, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 238 [1927]; K. Freudenberg, A. Wolf, E. Knopf u. S. H. Zaheer, ebenda 61, 1743 [1928].

das bereits von L. H. Briggs<sup>8</sup>) aus den Früchten dieser Pflanze isoliert wurde. Das Solasonin enthält als Aglykon Solasodin  $C_{27}H_{43}O_6N$  und dieselben Zucker wie  $\alpha$ -Solanin (1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose + 1 Mol Rhamnose)<sup>8</sup>).

etwa 60 % eines Glykosids,  $C_{45}H_{73}O_{16}N$ , Fp ~ 310 °C Zers.

$[\alpha]_D^{20} = -114^\circ$  (Py),  $R_{\alpha}S = 1.61$ ,

das bei der Hydrolyse Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose liefert. Vermutlich ist diese Komponente identisch mit Solamargin, das L. H. Briggs<sup>9</sup>) aus *Solanum marginatum* isoliert hat.

Es ist von Interesse, daß der Dualismus (~1:1) von  $\alpha$ -Solanin und  $\alpha$ -Chaconin in den Blättern der gewöhnlichen Kartoffel und in den Blättern von *S. chacoense* bei *S. aviculare* wiederkehrt, obwohl das zugrunde liegende Aglykon hier ein anderes ist.

Solanidin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. tub. u. S. chacoense*)  
Solasodin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. aviculare*)  
Solanidin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. tub. u. S. chacoense*)  
Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. aviculare*).

Dass Solasonin und Solamargin dieselben Trisaccharide wie  $\alpha$ -Solanin und  $\alpha$ -Chaconin enthalten, ist möglich, aber noch nicht bewiesen.

Über die Isolierung der Solatriose wurde auf der Jahressammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lugano am 6. Sept. 1953 berichtet. Die Auf trennung des Solanins in seine Komponenten und die Konstitutionsaufklärung der Solatriose waren Teile von Vorträgen, die am 25. März 1954 auf dem Symposium on Drug Resistance in Washington D. C. und am 29. Juni 1954 auf der Tagung der Nobelpreisträger in Lindau gehalten wurden.

Eingeg. am 20. September 1954 [Z 128]

### Neue Bildungsweisen des Alanins

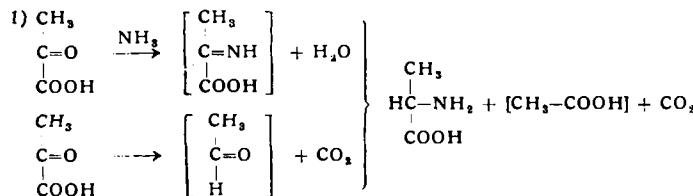
Von Prof. Dr. K. HEYNS, Dr. W. WALTER  
und Dipl.-Chem. W. STUMME

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts, Universität  
Hamburg

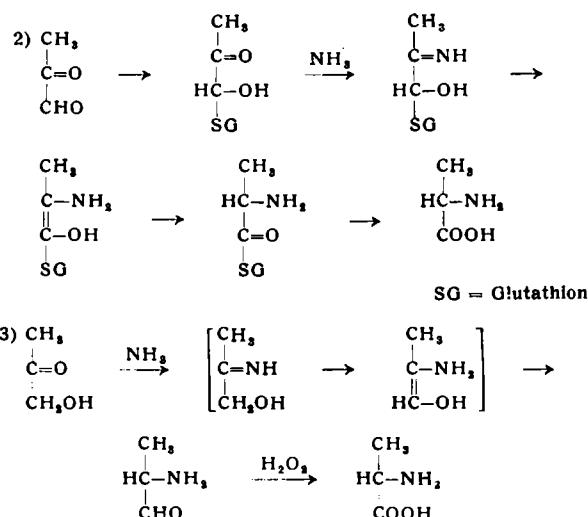
Eine Mitteilung von Th. Wieland und Mitarbeitern<sup>10</sup>) über eine neue Bildungsweise des Alanins veranlaßt uns, einige Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen bekanntzugeben. Die Umsetzung von Brenztraubensäure mit Ammoniumbromid bei 140 °C führt zur Bildung von Alanin. Die Umsetzung von Oxyaceton mit flüssigem Ammoniak liefert ein Reaktionsprodukt, das sich mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung zu Alanin oxydieren läßt.

Man ist geneigt, diese Reaktionen auf die Synthese von Knoop und Oesterlin<sup>11</sup>) zurückzuführen, die zeigen konnten, daß  $\alpha$ -Ketosäuren unter hydrierenden Bedingungen mit Ammoniak in die entspr. Aminosäuren übergehen. Wie wir fanden<sup>12</sup>), vermögen  $\alpha$ -Ketosäuren mit Ammoniak oder Ammonium-Ionen unter geeigneten Bedingungen auch ohne Reduktionsmittel in die entspr. Aminosäuren überzugehen. Das notwendige Reduktionspotential wird dann durch den bei der Decarboxylierung eines Teiles der Ketosäure entstehenden Aldehyd gefilbert, der dabei in die Carbonsäure übergeht; wir konnten z. B. bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Ketoglutaräure mit  $NH_4^+$  unter den Reaktionsprodukten Bernsteinsäure nachweisen. Bei der Brenztraubensäure wird die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit analog ablaufen.

Nachdem wir zeigen konnten, daß Ketosen von der Art der Fructose bei der Umsetzung mit Ammoniak u. a. Glucosamin liefern<sup>13</sup>), untersuchten wir diesen Reaktionstyp an einfacheren Modellen und stellten fest, daß beim Oxyaceton aus der zunächst entstehenden Imino-Verbindung der Alaninaldehyd gebildet wird, der sich leicht zum Alanin oxydieren läßt. Dioxyacetone liefert analog Serin. Die Verwandtschaft der erörterten Reaktionen ist aus folgendem Formeln ersichtlich:



- <sup>8)</sup> R. C. Bell u. L. H. Briggs, J. Chem. Soc. [London] 1942, 1.  
<sup>9)</sup> L. H. Briggs, E. G. Brooker, W. E. Harvey u. A. L. Odell, J. Chem. Soc. [London] 1952, 3587.  
<sup>10)</sup> Th. Wieland, G. Pfeiferer u. I. Franz, diese Ztschr. 66, 297 [1954].  
<sup>11)</sup> F. Knoop u. H. Oesterlin, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 148, 294 [1925].  
<sup>12)</sup> K. Heyns u. W. Walter, Naturwiss. 40, 463 [1953].  
<sup>13)</sup> K. Heyns u. K. H. Meinecke, Chem. Ber. 86, 1453 [1953].



Beim Methylglyoxal (2) liegen die Verhältnisse besonders günstig, da bereits eine Verschiebung der Oxydationsstufen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zu einem stabilen Endprodukt führt, während bei (1) eine höhere, bei (3) eine niedere Oxydationsstufe an dem der Carbonyl-Gruppe benachbarten C-Atom vorliegt, was sich entsprechend auf die Endprodukte auswirkt.

Wir hatten aus diesem Grunde im Rahmen unserer Studien über diese Reaktion auch das Verhalten des Methylglyoxals bei der Umsetzung mit Ammoniak bzw. Ammonium-Ionen geprüft und festgestellt, daß Alanin sich papierchromatographisch nachweisen läßt, wenn man Methylglyoxal mit Ammoniumbromid 1 h auf 140 °C erhitzt.

Eingeg. am 5. Juli 1954 [Z 127]

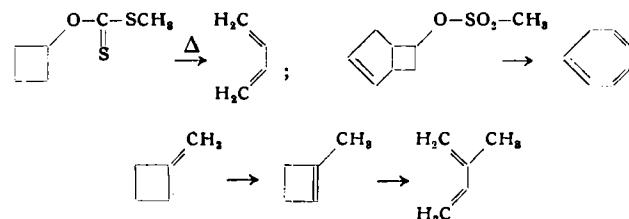
### Über die Stabilität des ungesättigten Kohlenstoff-Vierringes

Von Dr. EMANUEL VOGEL  
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
Karlsruhe

Im Cyclobuten unterliegt die 3,4-Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung nach der Doppelbindungsregel von Staudinger-Schmidt einer beiderseitigen Schwächung durch das  $\pi$ -Elektronensystem der Doppelbindung. Die thermische Labilität des Ringes wird durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome (bzw. Substituenten) der beiden  $-CH_2$ -Gruppen in 3,4-Stellung noch erhöht.



Bisher liegen über die thermische Isomerisierung von ungesättigten Vierringverbindungen zu Butadien und dessen Derivaten keine Untersuchungen vor. Lediglich nach chemischen Umsetzungen sind an einigen Cyclobutan-Akkomplingen derartige Isomerisierungen beobachtet worden. So erhielten J. D. Roberts und C. W. Sauer<sup>1</sup>) bei der Pyrolyse des Cyclobutyl-xanthogenates statt Cyclobuten reines Butadien. Analog entsteht aus dem Methylsulfat-Abkömmling des Bicyclo(3.2.0)hepten-2-ol-6 unter Ringsprengung Cycloheptatrien<sup>2</sup>). Ein weiteres Beispiel ist die partielle Isomerisierung des Methylenyclobutans zu Isopren unter den Reaktionsbedingungen der substituierenden Addition und Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid<sup>3</sup>).



Wahrscheinlich unterliegen die Ringöffnung und die sie einleitende chemische Reaktion einem gekoppelten Reaktionsmechanismus.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

<sup>2)</sup> H. L. Dryden, ebenda 76, 2841 [1954].

<sup>3)</sup> K. Alder u. H. A. Dortmund, Chem. Ber. 85, 556 [1952].