

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.

Zweifelloos 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: C₄₅H₇₉O₁₅N, Fp = 286°, [α]_D²⁰ = -59° (Py), R_{GS} = 1.00
 β -Solanin: C₄₅H₇₉O₁₄N, Fp = 290°, [α]_D²⁰ = -31° (CH₃OH), R_{GS} = 1.61
 γ -Solanin: C₄₅H₇₉O₁₄N, Fp = ~250°, [α]_D²⁰ = -26° (CH₃OH), R_{GS} = 2.50
 α -Chaconin: C₄₅H₇₉O₁₄N, Fp = 243°, [α]_D²⁰ = -85° (Py), R_{GS} = 1.61
 β -Chaconin: C₄₅H₇₉O₁₀N, Fp = 255°, [α]_D²⁰ = -61° (Py), R_{GS} = 2.26
 γ -Chaconin: C₄₅H₇₉O₆N, 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].

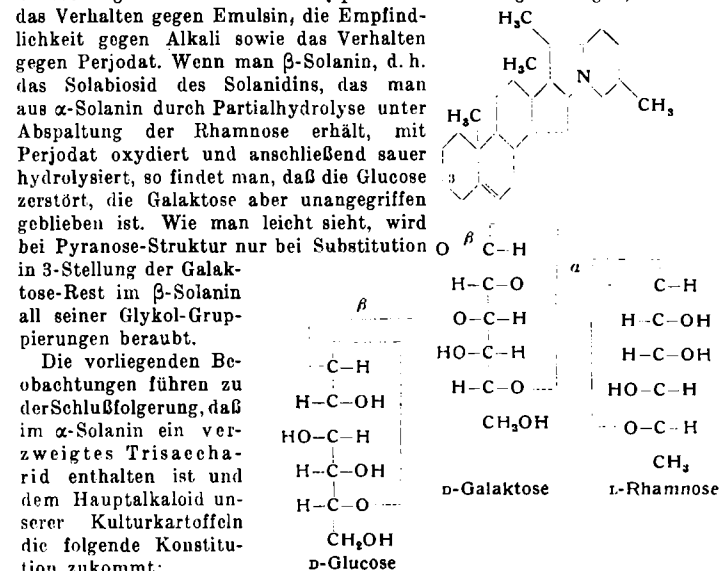
²⁾ Zur Sichtbarmachung der Flecken diente Phosphormolybdän-säure in Aceton.

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 C₁₂H₂₂O₁₁, [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 aus den Blättern von *Solanum aviculare* gewonnene Alkaloid hat sich chromatographisch in 2 Komponenten zerlegen lassen:

etwa 40% Solasonin, C₄₅H₇₉O₁₆N, 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].

das bereits von L. H. Briggs⁸⁾ aus den Früchten dieser Pflanze isoliert wurde. Das Solanodin enthält als Aglykon Solasodin C₂₇H₄₉O₃N und dieselben Zucker wie α-Solanin (1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose + 1 Mol Rhamnose⁹⁾).

etwa 60 % eines Glykosids, C₄₅H₇₃O₁₀N, Fp ~ 310 °C Zers.

[α]_D²⁰ = -114° (Py), R_{AS} = 1.61,

das bei der Hydrolyse Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose liefert. Vermutlich ist diese Komponente identisch mit Solamargin, das L. H. Briggs⁹⁾ aus *Solanum marginatum* isoliert hat.

Es ist von Interesse, daß der Dualismus (~1:1) von α-Solanin und α-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. chac.*)

Solasodin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. aviculare*)

Solanidin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. tub. u. S. chac.*)

Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. aviculare*).

Daß Solasenin und Solamargin dieselben Trisaccharide wie α-Solanin und α-Chaconin enthalten, ist möglich, aber noch nicht bewiesen.

Über die Isolierung der Solatriose wurde auf der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lugano am 6. Sept. 1953 berichtet. Die Auftrennung 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

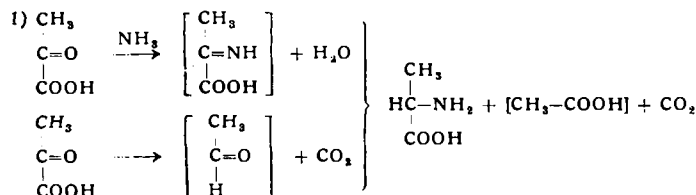
und Dipl.-Chem. W. STUMME

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts, Universität Hamburg

Eine Mitteilung von Th. Wieland und Mitarbeitern¹⁰⁾ 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 Oesterlin¹¹⁾ zurückzuführen, die zeigen konnten, daß α-Ketosäuren unter hydrierenden Bedingungen mit Ammoniak in die entspr. Aminosäuren übergehen. Wie wir fanden¹²⁾, vermögen α-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 geliefert, der dabei in die Carbonsäure übergeht; wir konnten z. B. bei der Umsetzung von α-Ketoglutaräure mit NH₄Cl 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 liefern¹³⁾, 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. Dioxyaceton liefert analog Serin. Die Verwandtschaft der erörterten Reaktionen ist aus folgenden Formeln ersichtlich:



⁸⁾ R. C. Bell u. L. H. Briggs, J. Chem. Soc. [London] 1942, 1.

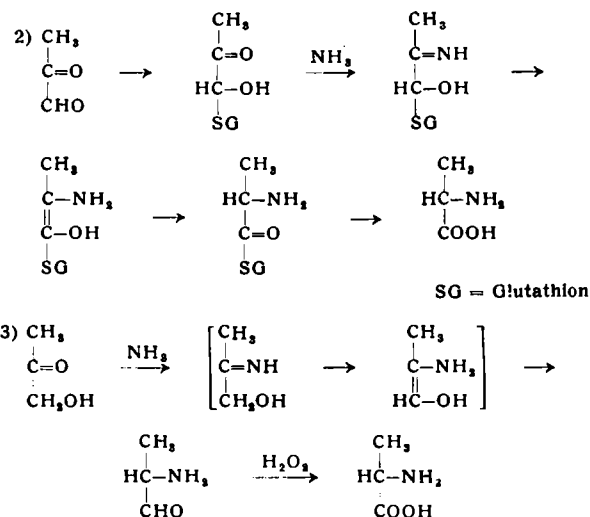
⁹⁾ L. H. Briggs, E. G. Brooker, W. E. Harvey u. A. L. Odell, J. Chem. Soc. [London] 1952, 3587.

¹⁰⁾ Th. Wieland, G. Pfeleiderer u. I. Franz, diese Ztschr. 66, 297 [1954].

¹¹⁾ F. Knoop u. H. Oesterlin, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 148, 294 [1925].

¹²⁾ K. Heyns u. W. Walter, Naturwiss. 40, 463 [1953].

¹³⁾ 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 niedrigere 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

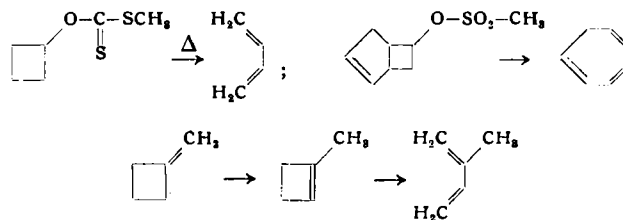
Von Dr. EMANUEL VOGEL

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 π-Elektronensystem der Doppelbindung. Die thermische Labilität des Ringes wird durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome (bzw. Substituenten) der beiden -CH₂-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-Abkömmlingen derartige Isomerisierungen beobachtet worden. So erhielten J. D. Roberts und C. W. Sauer¹⁾ bei der Pyrolyse des Cyclobutyl-xanthogenates statt Cyclobuten reines Butadien. Analog entsteht aus dem Methylschwefelsäureester des Bicyclo(3,2,0)hepten-2-ol-6 unter Ringsprengung Cycloheptatrien²⁾. Ein weiteres Beispiel ist die partielle Isomerisierung des Methylcyclobutans zu Isopren unter den Reaktionsbedingungen der substituierenden Addition und Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid³⁾.



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

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

²⁾ H. L. Dryden, ebenda 76, 2841 [1954].

³⁾ K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 85, 556 [1952].