

Aus der Fraktion 1 wurde Hexahydro-styrol durch nochmalige Destillation isoliert.

1. Analyse: 0.0958 g Sbst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub>, 0.1102 g H<sub>2</sub>O. — 0.0985 g Sbst.: 0.3144 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>]. Ber. C 87.18, H 12.82. Gef. C 87.16, 87.05, H 12.87, 12.63.

2. Molekulargewichts-Bestimmung: 0.1012 g Sbst. in 13.2 g Benzol; Δ = 0.348°. — 0.0912 g Sbst. in 13.2 g Benzol; Δ = 0.311°.

Mol.-Gew. Ber. 110, gef. 110.1, 110.0.

3. Brom-Titration: 0.0921 g Sbst. brauchen 16.76 ccm Brom-Lösung. — 0.0609 g Sbst. brauchen 11.05 ccm Brom-Lösung.

Mol.-Gew. Ber. 110, gef. 110.0, 110.2.

Zur Identifizierung wird das Hexahydro-styrol mit Permanganat in die ölige Hexahydro-benzoësäure übergeführt und diese über das Chlorid in das Anilin verwandelt. Schmp. 128—130°, Mischprobe 129—130<sup>0</sup><sup>10</sup>.

Fraktion 2 besteht nach der Analyse in der Hauptsache aus einem ungesättigten hydrierten Distyrol, Fraktion 3 aus einem ungesättigten hydrierten Tristyrol, dem hydriertes Tetrastyrol beigemengt ist. Doch sollen diese Fraktionen nochmals genauer untersucht werden.

### 33. Giuseppe Oddo: Über das Solanin.

(Eingegangen am 4. Dezember 1928.)

Im 10. Heft des 61. Jahrganges dieser Berichte<sup>1)</sup> ist eine Abhandlung von Zemplén und Gerecs über denselben Gegenstand erschienen, aus der hervorgeht, daß die beiden Autoren meine und meiner Mitarbeiter Veröffentlichungen nicht genügend kennen: Sie haben nur eine einzige meiner zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet zitiert, und zwar in einer Weise, daß der Sinn der Arbeiten nicht erkannt werden kann. Ich möchte meine einschlägigen Arbeiten deshalb an dieser Stelle noch einmal kurz in Erinnerung bringen, damit in das, was wir haben feststellen können, nicht von neuem Verwirrung gebracht wird.

Meine Untersuchungen haben sich immer auf das Solanin aus *Solanum sodomaeum* bezogen, einer Pflanze, die längs der Küste von Sardinien und Sicilien wächst, und die beträchtliche Mengen Solanin enthält. Die Untersuchungen der beiden Autoren indessen sind mit Handels-Solanin ausgeführt, dessen Herkunft sie nicht kennen, das aber gewöhnlich von *Solanum tuberosum* stammt.

In den ersten drei Arbeiten, die in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Dr. A. Colombano<sup>2)</sup>, an der Universität Cagliari veröffentlicht wurden, sind verschiedene Extraktions-Methoden angewandt worden; die Reinheit unseres Produktes beurteilten wir aus der Konstanz der Krystallform, weil beim Schmelzen teilweise Zersetzung eintritt. Wir fanden für unser Solanin einen beträchtlich höheren Stickstoff-Gehalt, als er in der Literatur für das Solanin aus *Solanum tuberosum* angegeben ist, und wir berechneten daraus die Formel C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>O<sub>9</sub>N, die hinlänglich bestätigt wurde

<sup>1)</sup> Schmp. 130—131° nach B. 30, 2863 [1897].

<sup>2)</sup> B. 61, 2294 [1928].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 35, I 27 [1905], 36, I 310, II 522 [1906].

durch die Molekulargewichts-Bestimmung, die wir in essigsaurer Lösung ausführten. Die Hydrolyse lieferte, außer reduzierenden Zuckern, ein Solanidin, das ebenfalls einen höheren Stickstoff-Gehalt aufwies, als für das Solanidin aus *Solanum tuberosum* angegeben wird. Wir berechneten daraus die Formel  $C_{19}H_{25}ON$ , die gleichfalls genügend gestützt wurde durch die Molekulargewichts-Bestimmung. Das von uns erhaltene Solanidin sodomaeum schmolz bei  $190-192^{\circ}$ , während eine Probe Solanidin tuberosum aus der Fabrik von Schuchardt, das von uns in gleicher Weise gereinigt worden war, unter denselben Bedingungen bei  $210-212^{\circ}$  schmolz.

Wir warfen deshalb die Frage auf, ob nicht das Solanin sodomaeum und das Solanin tuberosum verschiedene Produkte wären, ebenso die entsprechenden Solanidine, und unterschieden sie durch die Anfangsbuchstaben s und t der Ursprungs-Namen.

Dann erfolgte meine Übersiedlung an die Universität Pavia. Bei der Trennung von meinem bewährten Mitarbeiter vertraute ich ihm die Aufgabe an, die von anderen begonnenen Untersuchungen über das Solanin t wieder aufzunehmen, das er selbst nach unseren Methoden extrahieren sollte. Mir selbst behielt ich die Fortsetzung der Untersuchungen des Solanins s vor, um beide weiterhin vergleichen zu können.

Dr. Colombano führte seine Aufgabe sorgsam aus<sup>3)</sup>. Er extrahierte nach unseren Methoden das Solanin mit verd. Schwefelsäure aus Keimen und Blüten von *Solanum tuberosum*, um zu untersuchen, ob es etwa auch je nach der Wachstum-Periode verschieden ist. Er verglich diese Proben untereinander, mit einem andern Handels-Solanin und mit Solanin s, nachdem er alle in gleicher Weise gereinigt hatte. Es ergab sich, daß die drei Proben Solanin t nach prozentualer Zusammensetzung und Eigenschaften untereinander völlig identisch, indessen verschieden vom Solanin s waren.

Er beobachtete, daß das Solanin t, das sich auch viel leichter reinigen ließ, in allen drei Proben unter Bräunung und Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur schmolz als das Solanin s; aus der prozentualen Zusammensetzung berechnete er die Formel  $C_{32}H_{51}O_{11}N$ , welche er mit Vorbehalt gab, obwohl sie genügend bestätigt wird durch die Molekulargewichts-Bestimmung in Essigsäure, die  $M = 625.5$  ergab, während wir unter denselben Bedingungen für das Solanin s  $M = 543$  gefunden hatten. Etwas verschieden fand er auch das Rotationsvermögen in 1-proz. Schwefelsäure: für Solanin t zu  $-42.44^{\circ}$ , für Solanin s zu  $-58.31^{\circ}$ . Alle drei Proben des Solanins t gaben, mit wäßriger Salzsäure behandelt, lösliche Salze, während das Solanin s unlösliche Salze lieferte. Beim Kochen mit verd. Salzsäure fielen aus allen 4 Proben die Solanidin-Hydrochloride aus, während die reduzierenden Zucker in Lösung blieben; als jedoch mit Ammoniak die Base aus diesen Salzen in Freiheit gesetzt wurde, erhielt er auch in diesem Falle aus allen 3 Proben von Solanin t ein Solanidin von gleicher prozentualer Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften, die beträchtlich von denen des Solanidins s abweichen. Alle 3 Proben des Solanidins t waren auch in der Kälte leicht löslich in Äther, aus welchem Lösungsmittel sie in schönen, seidigen Nadeln vom Schmp.  $214-215^{\circ}$  auskrystallisierten, während das Solanin s sich in demselben Lösungsmittel schwer löste und nach wiederholtem Umkristallisieren den Schmp.  $197-198^{\circ}$  zeigte, der nach dem Wiedererstarren bei abermaligem Schmelzen unverändert blieb. Aus der prozentualen Zusammensetzung

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. 38, I 19 [1908], 42, II 101 [1912].

setzung berechnete er für das Solanidin t die Formel  $C_{25}H_{39}ON$ , die mit Vorbehalt gegeben wurde, obwohl sie genügend übereinstimmt mit dem Molekulargewicht, das nach der kryoskopischen Methode in Chloroform-Lösung als Mittelwert aus 2 Bestimmungen zu 401 bestimmt wurde (ber. 369), während wir für das Solanidin s in essigsaurer Lösung als Mittelwert aus zwei Bestimmungen 307 gefunden hatten (ber. für unsere Formel 287). Die drei Proben des Solanidins t nahmen in essigsaurer Lösung oder in Chloroform Brom auf und gaben eine bromreiche, ziemlich beständige Verbindung, die der Verfasser untersuchen will; das Solanin s dagegen entfärbt in keinem der beiden Solvenzien Brom-Lösung.

Somit ist die von uns vermutete Verschiedenheit der Solanine aus *Solanum tuberosum* und *sodomaeum*, sowie die der entsprechenden Solanidine streng bewiesen.

Mein Mitarbeiter hat dann auch das Solanin aus anderen *Solanum*-Arten extrahiert, um zu untersuchen, ob noch weitere Abarten dieses Glykosides existieren, und um dann zur Untersuchung des Solanins t und des Solanidins t überzugehen; aber der Tod brach das fruchtbare und vielversprechende Werk ab.

In Pavia setzte ich unverzüglich die Untersuchung des Solanins s in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Dr. M. Cesaris<sup>4)</sup> fort. Bei einigen wenigen Untersuchungen zog ich auch andere<sup>5)</sup> hinzu. Mit noch vervollkommeneter Extraktions- und Reinigungs-Methoden wurden die beiden Reihen von Salzen, die es geben kann, basische und neutrale, des Solanins dargestellt. Nach zahlreichen übereinstimmenden Analysen des freien, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Glykosides, sowie verschiedener dieser Salze stellten wir die Bruttoformel  $C_{54}H_{96}O_{18}N_2 \cdot H_2O$  auf, welche von der von mir mit Colombano für das bei 105° getrocknete Solanin aufgestellten verdoppelten Formel nur um 2 H und 1  $H_2O$  abweicht. Die Verbindung neigt auch dazu, ein Dihydrat zu bilden.

Durch Einwirkung von Acetanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Na-Aacetat erhielten wir ein weißes, amorphes Acetyl-derivat, Schmp. 135--138°, welches sich nach Analyse und Acetyl-Bestimmung als Dekaacetylverbindung erwies.

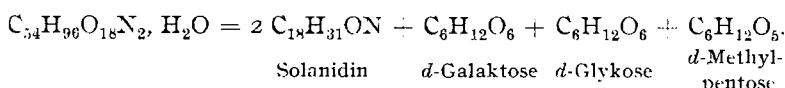
Ferner untersuchten wir genauestens den Vorgang der Hydrolyse. Es gelang uns, das Solanidin sehr schön krystallisiert und absolut rein zu erhalten. Der Schmelzpunkt war 200°. Infolge zahlreicher neuer Analysen der freien Base und mehrerer ihrer Salze änderten wir die zuerst mit Colombano aufgestellte Formel etwas ab. Wir berechneten  $C_{18}H_{31}ON$ . Diese Formel fand außer in einer genauen Übereinstimmung des Molekulargewichts ihre Bestätigung in der Zusammensetzung des Diacetyl-solanidins  $C_{18}H_{29}(N.CO.CH_2)(O.CO.CH_3)$ , welches wir beim Erhitzen von Solanidin mit Acetanhydrid erhielten, ferner in der des Solanidin-äthers,  $O[C_{18}H_{29}:NH]_2$ , eines gut krystallisierenden Produktes vom Schmp. 176 bis 177°, das wir aus den Mutterlaugen der Krystallisation des Solanidins erhielten, und das wir auch synthetisch darstellen konnten. Zwar gab die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol etwas niedrigere Werte als diese Formel erfordert; eine weitere Bestätigung fand die Formel in

<sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital. **41**, I 490, 538 [1911], **44**, I 680, 690, II 181, 191 [1914].

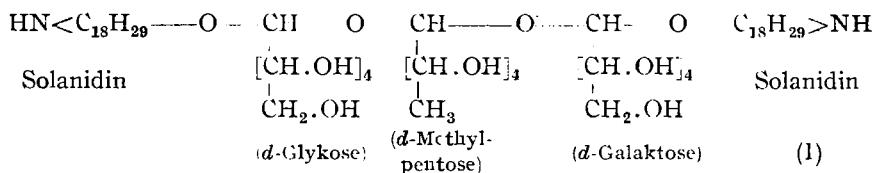
<sup>5)</sup> G. Oddo und E. Ferrari, Gazz. chim. Ital. **41**, I 539, 548 [1911]; G. Oddo und G. Moneta, Gazz. chim. Ital. **41**, I 543 [1911].

einem gesättigten Kohlenwasserstoff, einem Octadecan  $C_{18}H_{38}$  vom Schmp.  $58-60^{\circ}$ , das wir ebenfalls aus den Mutterlaugen der Krystallisation des Solanins isolieren konnten; ferner in einem schönen, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Solanidin erhaltenen Produkt.

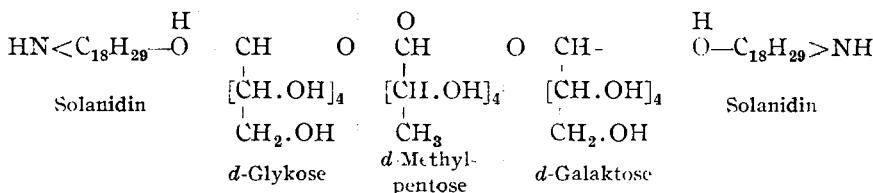
Nach langen und sorgfältigen Untersuchungen über die bei der Solanin-Spaltung frei werdenden Zucker konnten wir zeigen, daß sie ausschließlich aus einem Gemisch von drei Kollehydraten bestanden. Abscheiden und identifizieren konnten wir: *d*-Galaktose, *d*-Glykose und eine Methylpentose, die wir für *d*-Rhamnose hielten, ohne hierfür, wie für die beiden andern, den Beweis liefern zu können. Für den Vorgang der Hydrolyse gaben wir die Gleichung:



Nur um den Mechanismus der Bildung des Solanins aus diesen Hydrolyse-Produkten zu erklären und durch irgendein Schema zu zeigen, daß diese Substanz fähig ist, sich aus ihren Komponenten zu bilden und wieder in sie zu zerfallen, haben wir folgende Verknüpfung angenommen:



und uns die folgende Vorstellung von der Hydrolyse gemacht:



Damit haben wir nicht behaupten wollen, daß die Verknüpfung der drei Zucker unter sich und mit den beiden Solanin-Molekülen wirklich so sei; darüber haben wir noch keine Untersuchungen angestellt. Wir haben überdies die Untersuchung über die Konstitution des Solanidins s fördern wollen.

Diese ganze Arbeit enthält in ihren besonderen Teilen verschiedene neue und interessante Beobachtungen, zu denen die von uns zum ersten Mal festgestellte große Neigung der Bromwasserstoffsäure, die Hydrolyse zu bewirken, gehört, von der wir bald berichten werden<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> Der Weltkrieg und danach meine Übersiedelung an die Universität Palermo, sowie die Beschränktheit der Räumlichkeiten dieses Laboratoriums haben mich gezwungen, die Untersuchungen über das Solanin sodomaicum zu unterbrechen. Ich hoffe, sie in kurzem in den neuen Räumen, die noch dieses Jahr bezogen werden, wieder aufzunehmen zu können.

Die HHrn. Zemplén und Gerecs haben nun festzustellen versucht, in welcher Weise im Solanin die drei Monosen unter sich und mit dem Solanidin verknüpft sind. Sie benützten, wie schon gesagt, das von der Firma Merck gelieferte Handels-Solanin dazu, das sie ohne weiteres analysierten, um daraus die Formel  $C_{44}H_{71}O_{15}N$  zu folgern. Sie stellten zu diesem Zwecke das Acetyl-derivat dar. Als sie dieses dann mit Bromwasserstoff-säure in essigsaurer Lösung zersetzen, erreichten sie, obwohl mit einer von der theoretischen sehr weit entfernten Ausbeute, die Spaltung in Solanidin-glykosid und Rhamnosido-galaktose. Daraus folgern sie, daß die Reihenfolge der Monosen in dem Trisaccharid Glykose, Galaktose, Rhamnose ist, an welches Trisaccharid dann der Solanidin-Rest gebunden ist. Sie stellen für das Solanidin auf Grund der Analyse des Hydrochlorids die Formel  $C_{26}H_{41}ON$  auf; gestützt auf diese Resultate halten sie sich zu folgendem Urteil berechtigt: „Ein Versuch dieser Art (die obenerwähnte Verknüpfung aufzuklären) findet sich in einer Arbeit von G. Oddo und M. Cesaris, wobei für Solanin folgendes Symbol aufgestellt wird“ — hier folgt die von Cesaris und mir aufgestellte Formel (I) — und fahren dann fort: „Abgesehen davon, daß in dieser Arbeit von dem Vorgang der Hydrolyse des Solanins ein ganz falsches Bild gegeben wird, ist die Reihenfolge der drei Monosen, sowie ihre Verknüpfung mit zwei Solanidin-Resten nicht begründet.“ In ihrer Arbeit geben die Autoren trotzdem als Untersuchungs-Ergebnis die von uns früher auf gut Glück aufgestellte Formel. Sie berücksichtigen nicht die jetzt klare und allseitig angenommene Unterscheidung<sup>7)</sup>, die von mir und Colombano zwischen Solanin s und Solanin t, sowie den entsprechenden Solanidinen gemacht wurde, während sie gerade eine neue Bestätigung dafür liefern. Tatsächlich ist das von ihnen erhaltene Acetyl-derivat des Solanins t (mit einer Ausbeute von nur 60% im Rohzustand bzw. 45% nach der Reinigung und einer prozentualen Differenz von 3.57% im Kohlenstoff nach ihrer Formel eines Tridekaacetyl-solanins) ein Pulver, das bei 190° sintert und bei 204—205° nicht ohne Zersetzung schmilzt; das von mir und Cesaris aus Solanin s erhaltene Produkt ist ebenfalls weiß, amorph und schmilzt bei 135—138°.

Ich glaube, nunmehr dargelegt zu haben, daß die von Zemplén und Gerecs über meine und Cesaris Arbeiten gemachten Bemerkungen nicht nur jeder Begründung entbehren, sondern daß auch — da das Solanin tuberosum vom Solanin sodomaeum verschieden ist — die von ihnen mit dem ersten erhaltenen Resultate, über die ich nicht urteilen will, sich nicht auf das andere, von Cesaris und mir untersuchte, beziehen können.

Palermo, 30. November 1928.

<sup>7)</sup> vergl. z. B. Richard Wolffenstein, Die Pflanzen-Alkaloide, Berlin 1922. S. 422; Thomas Anderson Henry, The Plant Alkaloides, London, 1924, S. 428.