

so erhält man ein gelbes Harz, das beim Umkristallisieren aus verd. Alkohol, außer dem schwerlöslichen, unveränderten Chalkon, farblose Nadeln vom Schmp. 180° liefert. Da aber die letzteren unter dem Mikroskop noch geringe Mengen gelber Substanz zeigten, wurden sie noch einmal aus verd. Alkohol umgelöst, wodurch der Schmp. auf 207° stieg. Die Substanz gab mit Magnesium und Salzsäure eine violettrete Färbung; die Eisenchlorid-Reaktion fiel negativ aus. Die Mischprobe mit Liquiritigenin (Schmp. 207°) veranlaßte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Tambors Flavanon hatte den Schmp. 182–183°. Als die Substanz vom Schmp. 207° mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure acetyliert und das Acetylprodukt (Schmp. 184°) mit Diacetyl-liquiritigenin (Schmp. 186°) der Mischprobe unterworfen wurde, ergab sich keine Depression.

0.1014 g Sbst.: 0.2623 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.3, H 4.7. Gef. C 70.5, H 4.7.

Die Kosten dieser Untersuchung wurden mit dem vom Nippon-Gakujutsushinkokai (Konferenz zur Förderung japanischer Wissenschaft) gewährten Staats-Zuschuß bestritten. Die Verfasser sprechen Hrn. Direktor Matsumoto und dem Dozenten Hrn. Prof. Y. Asahina ihren besten Dank aus.

## 90. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über die Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf 2.5-Dioxo-camphan.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

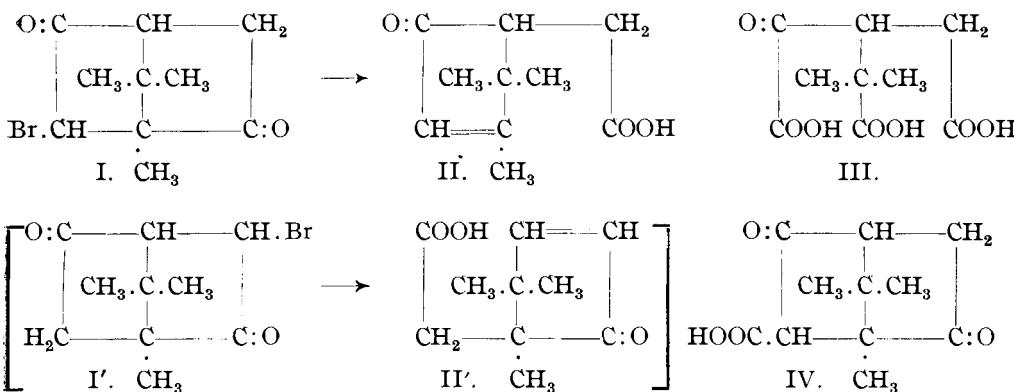
(Eingegangen am 14. Februar 1934.)

Abweichend vom Campher<sup>1)</sup>, reagiert das 2.5-Dioxo-camphan (5-Oxo-campher) mit Kohlensäure unter Zusatz von Natrium in ätherischer oder benzolischer Lösung sehr träge: die Reaktion tritt erst beim Erhitzen in Xylo-Lösung auf etwa 130° ein. Hierbei entstehen wenigstens drei Carbonsäuren, während das Ausgangsmaterial zum Teil zu 2.5-Dioxy-camphan reduziert wird. Beim Umkristallisieren aus Benzol läßt sich zuerst eine rechts-drehende Säure C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> rein isolieren. Nicht nur aus der Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, sondern auch aus der Rückbildung von 2.5-Dioxo-camphan bei der Kohlensäure-Abspaltung ist ersichtlich, daß diese Säure als eine 2.5-Dioxo-camphan-carbonsäure anzusprechen ist. Da sie in wäßriger oder alkohol. Lösung mit Eisenchlorid eine beständige blau-violette Färbung gibt, ist die dem Carboxyl benachbarte Keto-Gruppe enolisiert. Bei der Einwirkung von Brom liefert sie ein Monobrom-Substitutionsprodukt, das keine Enol-Reaktion mehr zeigt. Wird nun aus dem letzteren Kohlensäure abgespalten, so entsteht das Brom-2.5-dioxo-camphan, das von Bredt und Pinten<sup>2)</sup> durch direkte Bromierung von 2.5-Dioxo-camphan dargestellt worden ist. Durch Bromwasserstoff-Abspaltung erhielten die genannten Forscher aus diesem eine ungesättigte Säure, die je nach der Stellung des Brom-Atoms entweder der Oxo-campholensäure von der Konstitution II oder der Oxo-epi-campholensäure II' entsprechen mußte; eine endgültige Auswahl zwischen beiden wurde noch nicht getroffen.

<sup>1)</sup> Brühl, B. 24, 3384 [1891].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 119, 81 [1928].

Wir konnten nun diese ungesättigte Säure durch Permanganat-Oxydation in  $\alpha$ -Keto-iso-camphoronsäure (III) überführen. Hieraus folgt, daß sie wirklich die Oxo-campholensäure von der Konstitution II und das Brom-2,5-dioxo-camphan mithin das 6-Brom-Derivat (I) ist. Da die Brom-2,5-dioxo-camphan-carbonsäure keine Eisenchlorid-Reaktion gibt, so darf man annehmen, daß das bewegliche Wasserstoffatom durch Brom ersetzt worden ist und demgemäß die Carboxyl-Gruppe der 2,5-Dioxo-camphan-carbonsäure ebenfalls in 6-Stellung (IV) vorhanden ist.



Neben der 2,5-Dioxo-camphan-6-carbonsäure konnten wir aus dem Reaktionsprodukt noch zwei Säuren von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  isolieren. Die eine, die wir vorläufig *b*-Säure nennen, ist sehr veränderlich, entfärbt sofort Permanganat, ist optisch inaktiv, und die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Beim Erhitzen in wäßriger Lösung liefert das Natriumsalz der *b*-Säure ein neutrales Produkt, das mit Eisenchlorid dieselbe Farbenreaktion wie die *b*-Säure zeigt. Es ist aber sehr unbeständig und verschmilzt rasch an der Luft. Daß es sich hier um ein decarboxyliertes Produkt der *b*-Säure handelt, ist daraus ersichtlich, daß es ein beständigeres Bromderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$  liefert. Mit Hydroxylamin verbindet sich die *b*-Säure zum Oxim des decarboxylierten Produktes. Beim Reduzieren mit Natrium-amalgam liefert die *b*-Säure, neben zwei Säuren  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , ein neutrales Produkt  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , das sich mit Eisenchlorid nicht färbt und gegen Permanganat beständig ist; seiner Zusammensetzung nach scheint es monocyclisch zu sein.

Die andere Säure, die wir *c*-Säure nennen, ist eine beständige Carbonsäure. Sie ist links-drehend, liefert weder ein Oxim, noch ein Semicarbazone, reduziert Permanganat nicht und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Über die Konstitution der *b*- und *c*-Säure läßt sich zur Zeit noch nichts Bestimmtes aussagen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf 2,5-Dioxo-camphan.

Wird in ein siedendes Gemisch von 25 g (1 Mol) 2,5-Dioxo-camphan (Schmp. 210–212°,  $[\alpha]_D^{18} = +106^\circ$ ) und 7 g Natrium (2 Mole) in 200 ccm

trocknem Xylool ein lebhafter, trockner Kohlensäure-Strom eingeleitet, so zerfällt innerhalb 2 Stdn. das Natrium zu einem gelblichen Sediment. Dann läßt man erkalten, versetzt zunächst mit Eisstücken und dann mit Wasser, röhrt um und trennt die wäßrige Lösung von der Xylool-Schicht ab. Beim Verdampfen des Xylools im Vakuum hinterbleibt ein Rückstand, der nach dem Umlösen aus Benzin bei 233° schmilzt und sich als identisch mit 2.5-Dioxo-camphan erweist.

Die wäßrig-alkalische Lösung wird 1-mal mit Äther gewaschen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen der Äther-Lösung bleibt ein gelblicher, öliger Rückstand zurück, der in der 5-fachen Menge Benzol heiß gelöst und dann stehen gelassen wird. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung prismatische Krystalle (rohe 2.5-Dioxo-camphan-carbonsäure) ab.

### 2.5-Dioxo-camphan-6-carbonsäure.

Aus einem Benzol-Aceton-Gemisch umkristallisiert, bildet die Substanz farblose Prismen, die bei 210—211° unter Kohlensäure-Abspaltung schmelzen. Sie ist in Alkohol und Aceton leicht, in Wasser, Äther und kaltem Benzol ziemlich schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Spuren Eisenchlorid blauviolett. In Aceton-Lösung ist die Säure gegen Permanganat ziemlich beständig.

0.2986 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst:  $\alpha = +2.82^\circ$  (1-dm-Rohr, 15°);  $[\alpha]_D^{15} = +94.4^\circ$ .

0.0509 g Sbst.: 0.1178 g CO<sub>2</sub>, 0.0302 g H<sub>2</sub>O. — 0.1105 g Sbst. neutralisiert 5.25 ccm 0.1-n. KOH.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.78, H 6.72, Mol.-Gew. 210.  
Gef. „ 63.13, „ 6.64, „ 210.4.

Die freie Säure und ihre Alkalosalze werden in wäßriger Lösung schon in der Kälte allmählich, beim Kochen sofort unter Abgabe von Kohlensäure und Rückbildung von 2.5-Dioxo-camphan (Schmp. 210—212°,  $[\alpha]_D^{19} = +111.2^\circ$ ; Di-semicarbazone: Schmp. 290—295°) zersetzt. Auch beim Zusammenbringen mit Semicarbazid-Acetat in kalter alkohol. Lösung spaltet sich Kohlensäure ab, und es entsteht 2.5-Dioxo-camphan-Disemicarbazone.

### 6-Brom-2.5-dioxo-camphan-6-carbonsäure.

1 g 2.5-Dioxo-camphan-carbonsäure wird in wenig Eisessig gelöst, mit 0.76 g (1 Mol) Brom versetzt und 40 Stdn. bei Raum-Temperatur aufbewahrt. Dann wird der Eisessig im Vakuum verjagt und der Rückstand aus Chloroform-Benzin umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 185—186° (unt. Zers.), die in Bicarbonat leicht löslich sind. Die wäßrige oder alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

0.1501 g Sbst.: 0.0964 g AgBr.  
C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 27.66. Gef. Br 27.33.

### 6-Brom-2.5-dioxo-camphan.

Wird eine Bicarbonat-Lösung der 6-Brom-2.5-dioxo-camphan-carbonsäure vorsichtig erwärmt, so entsteht in ihr eine krystallinische

Fällung, die abgesaugt und aus verd. Alkohol umgelöst wird. Diese Substanz bildet farblose Krystalle vom Schmp.  $145^0$ ; eine Mischprobe mit dem nach Bredt und Pinten<sup>3)</sup> dargestellten „*p*-Oxo-campher-monobromid“ zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

### Überführung der Oxo-campholensäure aus Brom-2.5-dioxo-camphan in $\alpha$ -Keto-iso-camphoronsäure.

Wird das 6-Brom-2.5-dioxo-camphan nach Bredt und Pinten mit 10-proz. Kalilauge erwärmt, so wird die bei  $124-125^0$  schmelzende Oxo-campholensäure erhalten. 4 g der letzteren werden in 100 ccm 8-proz. Natronlauge gelöst, in der Kälte allmählich mit einer konz. Lösung von 14 g Kaliumpermanganat versetzt und die filtrierte Flüssigkeit bei  $60^0$  eingedampft. Beim Ansäuern und Extrahieren mit Essigester wird aus diesem eine Säure erhalten, die nach dem Umlösen aus wenig Wasser farblose, rhombische oder hexagonale Blättchen vom Schmp.  $185-186^0$  (unt. Zers.) bildet und bei der Mischprobe mit nach Baeyer<sup>4)</sup> aus Pinoylameisensäure dargestellter  $\alpha$ -Keto-iso-camphoronsäure keine Depression des Schmelzpunktes zeigt.

5.198 mg Sbst.: 8.931 mg  $\text{CO}_2$ , 2.377 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$ . Ber. C 46.55, H 5.17. Gef. C 46.87, H 5.12.

### Trennung der *b*- und *c*-Säure.

Wird die oben beschriebene benzolische Mutterlauge der 2.5-Dioxo-camphan-6-carbonsäure im Vakuum verdampft, so hinterbleibt ein sirupöses Säure-Gemisch, dessen Menge je nach den Arbeits-Bedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert. Es wird mit Alkalilauge neutralisiert, mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt und so lange mit einer gesättigten Chinin-Hydrochlorid-Lösung versetzt, als noch eine Fällung entsteht. Dieses Chinin-Salz wird gesammelt und mit heißem Aceton ausgekocht. Aus dem Aceton-Auszug scheidet sich beim Erkalten das Salz der *b*-Säure ab, während das Salz der *c*-Säure ungelöst zurückbleibt.

*b*-Säure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : Die aus dem Chinin-Salz in Freiheit gesetzte Säure bildet, aus Benzol umkrystallisiert, farblose Prismen, die bei  $133-134^0$  unt. Zers. schmelzen. Diese Säure ist in Wasser und Benzin schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln meistens löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Die wässrige Lösung der Alkalosalze ist sehr unbeständig und spaltet leicht Kohlensäure ab. Sie entfärbt Brom und Permanganat momentan. Bei einer 3-proz. alkohol. Lösung wurde keine Drehung beobachtet.

0.0504 g Sbst.: 0.1150 g  $\text{CO}_2$ , 0.0504 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2065 g Sbst. neutralisiert. 9.8 ccm 0.1-n. KOH (Phenol-phthalein).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 62.23, H 7.60, Mol.-Gew. 212.  
Gef. , 62.25, , 7.55, , 210.6.

Chinin-Salz: Farblose Prismen oder Nadeln aus Aceton, die bei  $165-166^0$  unt. Zers. schmelzen; in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot gefärbt.

0.1233 g Sbst.: 4.9 ccm N ( $17^0$ , 766 mm).  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4, \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 5.22. Gef. N 4.62.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> B. 29, 2775 [1896].

Methylester: Dargestellt durch Methylieren mittels Diazo-methans in Äther-Lösung. Breite Prismen vom Schmp. 87° (aus Benzol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot.

0.0515 g Sbst.: 0.1196 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O. — Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.6318 g Sbst. in 12.4767 g Phenol:  $\Delta = 1.729^\circ$  (nach Eijkman).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.71, H 7.96, Mol.-Gew. 226.

Gef. „, 63.36, „, 7.69, „, 214.

### Derivate der decarboxylierten *b*-Säure.

Decarboxylierung: 2 g *b*-Säure werden mit Soda fast neutralisiert und der Dampf-Destillation unterworfen. Das anfangs ölige, bald krystallisierende Destillat bildet eine schwach gelb gefärbte, neutrale Substanz, die unscharf gegen 112° schmilzt und an der Luft verharzt. In allen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silber- und Fehlingsche Lösung. In 5-proz. alkohol. Lösung dreht sie das polarisierte Licht nicht.

Bromderivat: 2 g *b*-Säure werden in wenig absol. Alkohol gelöst und mit 1.5 g (1 Mol) Brom versetzt, das sofort unter Bromwasserstoff-Bildung entfärbt wird. Der Alkohol wird im Vakuum verdampft und der Rückstand aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 91—92°. Sie reagiert neutral und färbt sich in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid schmutzig blau. Dieselbe Substanz wird auch durch Bromieren des decarboxylierten Produktes aus der *b*-Säure erhalten. Nach den üblichen Methoden lässt sich weder ein Oxim, noch ein Semicarbazone darstellen.

0.1536 g Sbst.: 0.1166 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 32.39. Gef. Br 32.30.

Acetyl derivat: Wird die *b*-Säure selbst oder deren Decarboxylierungs-Produkt mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf 130° erhitzt und destilliert, so erhält man aus dem Nachlauf einen krystallinischen Stoff. Er bildet farblose Prismen vom Schmp. 65—66°, ist in Soda unlöslich, gegen Permanganat beständig und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Erst nach dem Verseifen tritt die weinrote Eisenchlorid-Reaktion wieder auf.

4.78 mg Sbst.: 12.02 mg CO<sub>2</sub>, 3.71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.57, H 8.57. Gef. C 68.52, H 8.68.

Oxim: Entsteht beim Zusammenbringen von *b*-Säure oder deren Decarboxylierungs-Produkt in verd. alkohol. Lösung mit Hydroxylamin-Aacetat. Aus Alkohol umgelöst, bildet es lange Prismen vom Schmp. 165° (unt. Zers.). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

4.99 mg Sbst.: 11.98 mg CO<sub>2</sub>, 4.28 mg H<sub>2</sub>O. — 0.44 ccm N (23°, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.57, H 9.30, N 7.65.

Gef. „, 65.55, „, 9.60, „, 7.68.

Semicarbazone: Entsteht nach der üblichen Methode nur aus dem Acetyl derivat der decarboxylierten *b*-Säure. Farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 215° (unt. Zers.).

3.27 mg Sbst.: 0.56 ccm N (27°, 759 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.67. Gef. N 18.77.

Reduktion der *b*-Säure mit Natrium-amalgam.

3 g *b*-Säure werden mit Soda neutralisiert, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und bei 60—70° nach Zusatz von 150 g Natrium-amalgam (3% Na) in mehreren Portionen so lange mit eingeleiteter Kohlensäure behandelt, bis eine Probe von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Dann wird die Lösung ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand bildet nach dem Umlösen aus Benzin farblose Prismen vom Schmp. 92—93°. Die wäßrige Lösung ist gegen Permanganat beständig.

0.0486 g Sbst.: 0.1248 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 5.15 mg Sbst.: 13.13 mg CO<sub>2</sub>, 5.42 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.77, H 11.63.  
Gef., 70.05, 69.51, 11.44, 11.77.

Die vom neutralen Produkt befreite, soda-alkalische Lösung wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Dann wird der Rückstand durch Behandeln mit Benzol in zwei Bestandteile zerlegt. Die in Benzol leichter lösliche Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 125—126° (aus Benzol).

0.0513 g Sbst.: 0.1153 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.67, H 8.44. Gef. C 61.68, H 8.16.

Die in Benzol schwer lösliche Substanz krystallisiert aus Wasser in seiden-glänzenden Nadeln vom Schmp. 188—189°.

4.65 mg Sbst.: 10.49 mg CO<sub>2</sub>, 3.78 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.11, H 9.26. Gef. C 61.49, H 9.10.

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wird daraus ein neutrales Öl (Sdp.<sub>31</sub> 200°) erhalten, das in Soda unlöslich ist und Permanganat entfärbt.

Reduktion der decarboxylierten *b*-Säure.

Das Produkt wird in verd. Alkohol gelöst und genau so, wie oben geschildert, mit Natrium-amalgam unter Durchleiten von Kohlensäure reduziert, bis die Eisenchlorid-Reaktion verschwunden ist. Beim Destillieren mit Wasserdampf wird dann eine flüchtige, nach Campher riechende Substanz erhalten. Aus der soda-alkalischen Lösung lässt sich durch Ausäthern die oben erwähnte Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 92—93° erhalten. Der campher-artig riechende, flüchtige Körper liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 225—226°.

0.0477 g Sbst.: 0.1104 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O. — 3.59 mg Sbst.: 0.631 ccm N (23°, 759 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 62.56, H 9.95, N 19.91. Gef. C 62.97, H 10.29, N 20.22.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Produkt, dem nach der Zusammensetzung des Semicarbazons die Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O zukommt, bildet farblose Krystalle vom Schmp. 125°.

*c*-Säure, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.

Das in Aceton unlösliche Chinin-Salz der *c*-Säure bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 133—134° (unt. Zers.).

0.0820 g Sbst.: 3.3 ccm N (16.5°, 762.5 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 5.22. Gef. N 4.91.

Die aus dem Chinin-Salz in Freiheit gesetzte *c*-Säure scheidet sich aus Benzol oder Äther in farblosen Blättchen vom Schmp. 145.5° ab. 100 Tl.

Wasser lösen bei  $15^0$  2 Tl. *c*-Säure. Ihre wäßrige Lösung wird weder von Eisenchlorid, noch von Permanganat verändert. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit 10-proz. Salzsäure oder beim Erwärmen mit Bichromat-Schwefelsäure bleibt sie unverändert. Kochendes Acetylchlorid wirkt ebenfalls nicht ein. Die Säure liefert weder ein Oxim, noch ein Semicarbazone.

0.2993 g Sbst., in absolut. Alkohol zu 10 ccm gelöst:  $\alpha = -1.95^0$  (1-dm-Rohr,  $18^0$ );  $[\alpha]_D^{25} = -64.81^0$ .

0.0489 g Sbst.: 0.1113 g  $\text{CO}_2$ , 0.0322 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1277 g Sbst.: 5.97 ccm 0.1-*n*. KOH.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 62.23, H 7.60, Mol.-Gew. 212.

Gef. „, 62.10, „, 7.37, „, 214.

**Methylester:** Dargestellt aus der *c*-Säure und Diazo-methan. Farblose Prismen vom Schmp.  $98-99^0$  (aus Benzin-Benzol-Gemisch).

5.15 mg Sbst.: 11.95 mg  $\text{CO}_2$ , 3.61 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3144 mg Sbst. in 11.0986 g Phenol:  $\Delta = 0.97^0$  (nach Eijkman).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 63.71, H 7.96, Mol.-Gew. 226.

Gef. „, 63.34, „, 7.87, „, 209.4.

## 91. Giuseppe Oddo und Gaetano Caronna: Über die Konstitution der beiden Solanine t und s.

[Aus d. Institut für allgemein. Chemie d. Universität Palermo.]

(Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Bekanntlich hat der eine von uns (Oddo) (O.) in Untersuchungen, die zum Teil unter Mitarbeit von A. Colombano (Cl.) und M. Cesaris (Cs.) ausgeführt wurden, gezeigt, daß das Solanin aus *Solanum sodomaeum* (s) eine andere chemische Zusammensetzung, Bruttoformel und Solanidin-Base besitzt, als das gewöhnliche Solanin Merck, das aus *Solanum tuberosum* (t) extrahiert wird, obgleich es ein analoges chemisches Verhalten zeigt und die gleichen Zucker enthält.

Diese Tatsache haben G. Zemplén und A. Gerecs<sup>1)</sup> übersehen, als sie 1928 eine Arbeit über die Konstitution des Solanins t veröffentlichten und die von O. und Cs. für das Solanin s angenommene Formel dem Solanin t zuschrieben, wodurch sie eine Widerlegung seitens des einen von uns<sup>2)</sup> anregten, der außerdem auch im analytischen Teil der Arbeit einige gröbere Unstimmigkeiten nachweisen konnte. Weil außerdem die Konstitution, die von ihnen für das Solanin t angenommen wurde, verschieden von der des Solanins s von O. und Cs. ist, hielten wir es für angebracht, ihre Versuche zu wiederholen und sie auch parallel laufend auf das Solanin s auszudehnen, um uns zu überzeugen, ob diese Verschiedenheit wirklich vorhanden oder nur zufällig ist. Die hiermit veröffentlichten Versuche haben uns Resultate ergeben, die fast in allem von den Ergebnissen von Z. und G. abweichen, und sie haben uns dazu geführt, in nicht mehr anzuzweifelnder Weise zu zeigen, daß die vier Komponenten des Solanins t in folgender Weise verknüpft sind:

Solanidin t — *d*-Glucose — *d*-Galaktose — *d*-Rhamnose (I).

<sup>1)</sup> B. 61, 2294 [1928].

<sup>2)</sup> Oddo, B. 62, 267 [1929]; Gazz. chim. Ital. 59, 155 [1929].