

Wasser lösen bei 15° 2 Tle. *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 Semicarbazon.

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

0.0489 g Sbst.: 0.1113 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 5.97 ccm 0.1-n. KOH.
C₁₁H₁₆O₄. 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° (aus Benzin-Benzol-Gemisch).

5.15 mg Sbst.: 11.95 mg CO₂, 3.61 mg H₂O. — 0.3144 mg Sbst. in 11.0986 g Phenol: $\Delta = 0.97^\circ$ (nach Bijlman).

C₁₂H₁₈O₄. 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. Gerecs¹⁾ 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 uns²⁾ 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 parallellaufend 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:

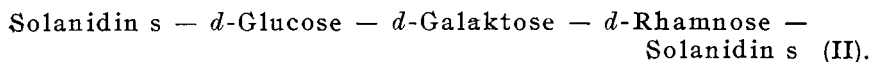
Solanidin t — *d*-Glucose — *d*-Galaktose — *d*-Rhamnose (I).

¹⁾ B. 61, 2294 [1928].

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

Diese Verknüpfung ist zwar schon von Z. und G., aber auf gut Glück, angenommen worden, da sie den Mechanismus, auf dem die von ihnen vermutete Spaltung beruht, nicht beweisen konnten.

Für das Solanin s haben wir jetzt auch streng bewiesen, daß es im Molekül 2 Mol. Solanidin s enthält, von denen eines an jedem Ende der Kette der drei Zucker in folgender Weise haftet:



Diese Konstitution entspricht der, die O. und Cs. im Jahre 1914³⁾ aus der prozentualen Zusammensetzung des Glucosids und des entsprechenden Solanidins, sowie aus der Natur und Menge der drei Zucker ableiteten mit der einzigen Einschränkung, daß bis zur Erbringung eines spezifischen Beweises die Rhamnose in der Mitte der beiden Hexosen angenommen worden war.

Bekanntlich besteht die Untersuchung von Z. und G. über das Solanidin t im wesentlichen darin, daß sie das Acetylderivat herstellen, darauf eine 70-proz. Lösung von wasser-freiem HBr in Eisessig einwirken lassen und die sich dabei bildenden Spaltstücke untersuchen. Die ersten Unstimmigkeiten ergeben sich bei der Analyse des Acetylderivats, das Z. und G. als Tridekaacetyl-solanin t weniger 3 Mol. H₂O, d. h. als der Formel C₇₀H₉₇O₂₈N (1399.7) entsprechend ansehen, trotzdem sie 3.57 % der Theorie zu wenig an Kohlenstoff gefunden hatten. Wir haben bewiesen, daß dieses Produkt zwar das Tridekaacetylderivat ist, jedoch in Form seines Acetats ohne Elimination von Wasser; es ist also C₇₁H₁₀₅O₃₃N (1469.8) zusammengesetzt, wenn man dem Solanidin t die von Colombano⁴⁾ angenommene Formel C₂₅H₃₉ON zugrunde legt. Alsdann besteht vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten. Außerdem ist es uns gelungen, das freie Tridekaacetylderivat C₆₉H₁₀₁O₃₁N (1409.8) nach der 1914 (l. c.) von O. und Cs. angewandten Methode für die Darstellung des Acetyl-solanins s zu gewinnen.

Durch Einwirkung einer Lösung der beiden oben genannten Säuren auf das Acetat des Tridekaacetyl-solanins t wollen Z. und G. durch Hydrolyse folgende beiden Spaltstücke gewonnen haben: 1) ein (nicht bromfrei erhaltenes) acetyliertes Solanidin-glucosid vom Schmp. 115–120° (unt. Zers.), 2) Rhamnosido-galaktose. Nachdem sie dann durch Oxydation (nicht der reinen Biose, sondern des Rückstandes der alkohol. Mutterlaugen ihrer Krystallisation) mit Jod festgestellt hatten, daß das mit Salzsäure erhaltene Destillat mit Phloroglucin einen Niederschlag gibt, schließen sie hieraus, daß die beiden Spaltstücke im Solanin t unter einander durch Galaktose verbunden sind.

Nichts von alledem haben wir bei Wiederholung des Prozesses unter denselben Bedingungen bestätigen können. Wir waren deshalb gezwungen, den Vorgang der Extraktion zu modifizieren; hiernach ist es uns gelungen, folgende Stoffe abzuscheiden: 1) ein in Äther lösliches Produkt, das wir mit Petroläther wieder ausfällten, und das sich als Tetraacetyl-rhamnose

³⁾ Gazz. chim. Ital. 44, II 182 [1914].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 42, II 112 [1912]; Z. und G. fanden stattdessen für das Solanidin t die Formel C₂₈H₄₁ON. Bei der Analyse aller von uns erhaltenen Produkte gab uns die Formel von Cl. immer ganz übereinstimmende Resultate mit den gefundenen Werten, was mit der von Z. und G. nicht der Fall war.

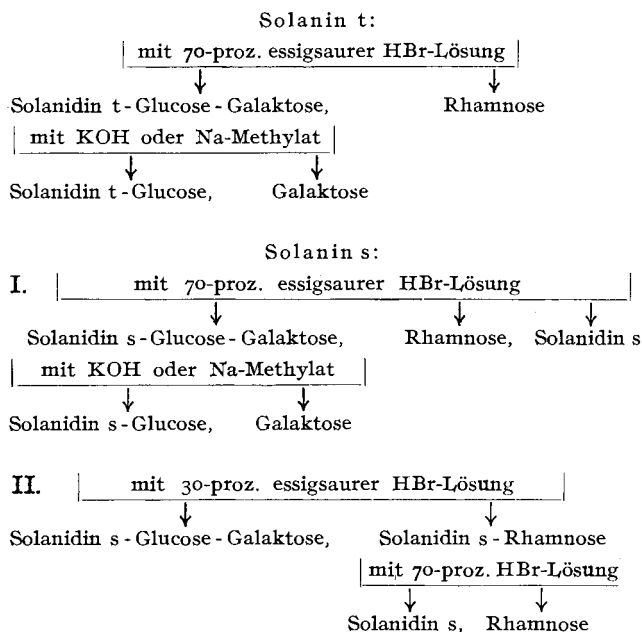
$C_6H_5O_5(CO.CH_3)_4$, erwies; 2) ein in Benzol lösliches Produkt, das ebenfalls mit Petroläther wieder ausgefällt wurde, nämlich das Hydrobromid der Nonoacetyl-solanidin t-Glucose-Galaktose (abgeleitet von dem oben erwähnten Solanidin mit C_{25}) weniger 1 Mol. H_2O , das bei der Einwirkung von alkohol. Kali oder Natriummethylat die Acetylene verlor und sich in das wirkliche Solanidin t-Glucosid und Galaktose spaltete; 3) ein sowohl in absol. Äther als auch in Benzol unlösliches Produkt, welches das Hydrobromid der Pentaacetyl-solanidin t-Glucose weniger 1 Mol. H_2O ist, und bei der Behandlung mit alkohol. Kali ebenfalls die Acetylene verliert und auch seinerseits das eben erwähnte Solanidin t-Glucosid ergibt. Durch Vereinigung dieser beiden, von uns aufgefundenen Spaltstücke Solanidin t-Glucose-Galaktose mit Rhamnose ergibt sich die Konstitution des Solanins t, wie sie in Formel I dargestellt ist.

Dieselbe Versuchs-Anordnung haben wir auf das Solanin s angewandt, wobei wir aber zu gänzlich anderen Produkten und Resultaten gekommen sind. Als wir das Acetylderivat nach der Methode von Z. und G. herstellten, erhielten wir dasselbe Acetylderivat vom Schmp. $135-138^\circ$, das von O. und Cs. 1911 nach einer etwas anderen Methode gewonnen wurde und das Dekaacetyl-solanin s ist. Als wir dieses Acetylderivat der Einwirkung einer 70-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig unterwarfen, konnten wir folgende Stoffe abscheiden: 1) ein in Äther lösliches Produkt, das von Petroläther wieder ausgefällt wird, nämlich Diacetyl-rhamnose, Schmp. 75° unter Gelbfärbung; 2) ein in Äther unlösliches, in Benzol lösliches Produkt, das ebenfalls von Petroläther ausgefällt wird, die Heptaacetyl-solanidin s-Glucose-Galaktose weniger 1 Mol. Wasser, die bei 140° anfängt, gelb zu werden und bei 170° schmilzt: mit einer Lösung von alkohol. Kali oder mit Natriummethylat verliert die Verbindung ihre Acetylene und spaltet sich in Solanidin s-Glucosid vom Schmp. 185° unter Gelbfärbung und Galaktose; und 3) ein in absol. Äther und in Benzol unlösliches Produkt, das Brom-monoacetyl-solanidin s, das bei 110° gelb wird und bei 135° schmilzt.

Die Entstehung dieses letzteren, beim Solanin t in keiner Form ange troffenen Spaltstückes, sowie des ersteren lassen vermuten, daß diese beiden Spaltstücke im Ausgangsprodukt mit einander verbunden vorkommen. Um ihre Spaltung zu vermeiden, schwächten wir die Wirkung des Reagens auf das Acetyl-solanin s ab, indem wir unter sonst gleichen Bedingungen eine 30-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig anwandten. Unsere Vermutung fand hierbei volle Bestätigung, da es uns gelang, folgende Stoffe abzuscheiden: 1) ein in absol. Äther lösliches Produkt, die Heptaacetyl-solanidin s-Glucose-Galaktose, im Gemisch mit geringen Mengen Diacetyl-rhamnose, die wir abtrennten, indem wir eine 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig darauf einwirken ließen: hierbei verlor das neue Glucosid 1 Mol. Wasser und wurde dadurch in absol. Äther unlöslich, wie wir es bei der ersten Behandlung erhalten hatten; 2) ein in absol. Äther unlösliches, in Benzol lösliches Produkt, welches das neue, wichtige, von uns erwartete Glucosid Solanidin s-Rhamnose, monobromiert und triacetyliert, war, das sich mit 70-proz. HBr-Lösung in Eisessig in Diacetyl-rhamnose und Monobrom-monoacetyl-solanidin s spaltete; 3) ein in absol. Äther und in Benzol unlösliches Produkt, das aus Brom-monoacetyl-solanidin s besteht, wie bei der ersten Behandlung.

Wenn die Monobrom-triacetyl-solanidin s-Rhamnose mit Jod oxydiert und mit HCl-Lösung destilliert wird, so erhält man im Destillat keinen Niederschlag mit Phloroglucin, eine Tatsache, die, in Analogie mit Solanin t, beweist, daß das Solanin s wirklich so konstituiert ist, wie wir es oben angegeben haben (II).

Wenn man die Acetyly, mit denen sie erhalten wurden, von den verschiedenen Spaltstücken abtrennt, kann die von uns erreichte Spaltung der Solanine t und s parallellaufend folgendermaßen dargestellt werden:



Aus den Analysen von Z. und G., sowie aus den unsrigen ergibt sich ein anderer wichtiger Unterschied zwischen den Solaninen t und s⁵⁾, einerlei ob man für das Solanidin t die Formel $C_{26}H_{41}ON$ von Z. und G. oder $C_{25}H_{39}ON$ von Cl. annimmt, nämlich, daß das Solanin t durch Addition der 4 Komponenten unter Elimination von 3 Mol. H_2O entstanden ist; während, wie aus den zahlreichen Analysen von O. und Cs. hervorgeht, das Solanin s sich durch einfache Addition der 5 Komponenten unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O bildet, das vielleicht den Stickstoff eines der beiden endständigen Solanidine hydratisiert⁶⁾.

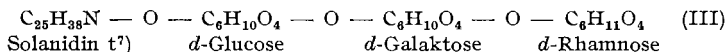
Unter Zusammenfassung aller Ergebnisse der vorhergehenden Untersuchungen von Oddo-Colombano, Oddo-Cesaris und der vorliegenden

⁵⁾ Andere charakteristische und leichter festzustellende Unterscheidungs-Merkmale finden sich in der oben angeführten I. Mitteil. von Oddo in dieser Zeitschrift.

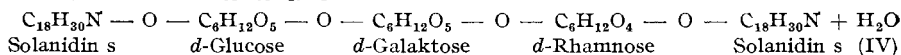
⁶⁾ Dieser Zustand der vollständigen Hydratation des Solanins s ist vielleicht der starken Säure zuzuschreiben, die in dem Saft der Beeren von *Solanum sodomaeum* vorkommt.

Arbeit kann man die Konstitution der beiden Solanine folgendermaßen darstellen:

1) Solanin t, $C_{43}H_{89}O_{13}N =$



2) Solanin s, $C_{54}H_{98}O_{19}N_2 =$



Soweit uns bekannt, ist es etwas ganz Neues im Gebiet der natürlichen Glucoside, daß der aktive Teil eines Glucosids sich an beiden Enden der Zucker-Kette wiederholt.

Beschreibung der Versuche.

I. Solanin tuberosum (t).

1. Acetyl-solanin t.

Wurde unter denselben Versuchs-Bedingungen wie von Z. und G.⁸⁾ hergestellt. Das Acetanhydrid war frisch destilliert und das angewandte Natriumacetat vollkommen wasser-frei. Das in Wasser gegossene Reaktionsprodukt schied sich meist als Öl ab, das aber bei Zusatz von Kochsalz-Lösung erstarrte, wie dies auch Z. und G. beobachtet haben; manchmal aber fiel es plötzlich in Flocken aus. In beiden Fällen jedoch waren die Produkte miteinander identisch, und verwandelten sich, nach der Methode von Z. und G. gereinigt, in ein farbloses Pulver, das bei 190° anfang, sich zu zersetzen, bei 204–205° schmolz und, getrocknet, bei der Analyse ergab: C 56.57, H 7.33. Z. und G. fanden C 56.44 und H 7.30.

Hier ist aber unsere Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Z. und G. zu Ende. Wie in der Einleitung bereits ausgeführt, sehen Z. und G. dieses Produkt als Tridekaacetyl-solanin t weniger 3 Mol. H_2O , d. h. als eine Verbindung $C_{70}H_{97}O_{28}N$ (1399.71), an, obwohl sie für eine solche $C = 59.97$ berechnen. Sie entschuldigen diesen erheblichen Fehler von -3.53% C mit der Annahme, daß das Solanin t während der Acetylierung eine unbekannte Umwandlung erleidet.

Wir wollen nunmehr beweisen, daß diese Annahme ein Irrtum ist; denn als das Acetylderivat mit alkohol. Kali oder Na-Methylat behandelt wurde, erhielten wir das unveränderte Solanin t zurück. Ebenso unverändert blieb das Solanidin t bei der vollständigen Hydrolyse:

a) 2 g in 5 ccm Methanol gelöstes Acetyl-solanin t wurden mit einer Lösung von 2-n. KOH in demselben Alkohol behandelt, wobei sofort der Geruch nach Methylacetat auftrat und sich ein farbloser Niederschlag bildete, der, gesammelt, mit verd. Alkohol bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, aus verd. Alkohol umgelöst und getrocknet, bei 225° schmolz und bei der Analyse, entsprechend dem Solanin t, C 61.38 und H 8.35 ergab. Die Mutterlaugen reduzierten Fehlingsche Lösung nicht.

b) 2 g in 4 ccm wasser-freiem Chloroform gelöstes Acetyl-solanin t wurden mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 5 ccm absol. Methanol unter gutem Kühlen und Umrühren behandelt; als dann in einen 20 ccm destilliertes Wasser enthaltenden Scheide-

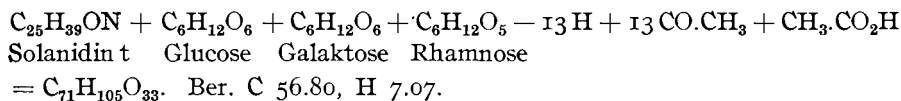
⁷⁾ Ob dem Solanidin t anstatt dieser Formel die von Z. und G. zukommt, wird bald durch die im Gange befindlichen Untersuchungen (s. am Schluß) entschieden werden.

⁸⁾ 1. c., S. 2295.

trichter eingegossen wurde, erstarrte die Chloroform-Schicht beim Schütteln zu einer gelatinösen Masse, die, auf dem Filter gesammelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, aus verd. Alkohol umgelöst und getrocknet, reines, unverändertes Solanin vom Schmp. 225° war. Die Analyse ergab C 61.39 und H 8.37. Die Mutterlaugen reduzierten Fehlingsche Lösung wegen der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Chloroform.

c) 1 g in 2 ccm Alkohol gelöstes Acetyl-solanin t wurde wie bei a) mit 2 ccm einer alkohol. Lösung von 2-n. KOH behandelt; der so erhaltene farblose Niederschlag wurde in 20 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein farbloses, krystallines Pulver ausfiel, das bei der wäßrigen Ammoniak-Lösung einen farblosen Niederschlag ergab, der, aus Alkohol umgelöst, bei 214—215° schmolz und bei der Analyse C 81.29, H 10.10 ergab, alles Eigenschaften des reinen Solanidins t.

Dagegen fanden wir, daß die von Z. und G. für das Acetylderivat erhaltenen und von uns bestätigten prozentualen Analysen-Werte genau dem Acetat des Tridekaacetyl-solanins t entsprechen, unter der Annahme daß das Solanin t aus der Vereinigung eines Solanidins t der Formel $C_{25}H_{39}ON$ von Colombano mit den drei Zuckern hervorgeht:



Dasselbe Tridekaacetyl-solanin t erhielten wir im freien Zustande, wenn wir die Acetylierung nach folgender, schon von O. und Cs. beim Solanin s angewandten Methode ausführten: 10 g Solanin t und 20 g geschmolzenes Natriumacetat wurden in einem Überschuß von frisch destilliertem Acetanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung mit Äther verdünnt, schnell mit einer verd. Natriumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser verrührt und über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verjagen der Lösungsmittel wurde der gelbliche Rückstand zuerst durch Umlösen aus Ligroin, dann durch Lösen in absol. Äther und Wiederausfällen mit Petroläther gereinigt. Nach dem Trocknen schmolz er bei 120° und gab bei der Analyse C 57.45 und H 7.12, während für das oben genannte freie Tridekaacetylderivat berechnet sind: C 57.50 und H 7.08. Wenn dagegen für das Solanidin t die Formel $C_{26}H_{41}ON$ bei der gleichen Struktur angenommen würde, so wären die berechneten Werte C 57.77 und H 7.15.

2. Partielle Spaltung des Acetyl-solanins t mit einer 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig.

Wie zu Anfang erwähnt wurde, erhielten Z. und G. bei der Spaltung des obengenannten Acetats t in Chloroform mit einer Lösung von 70 g HBr in 100 g Eisessig zwei Produkte: das erste, das sie nicht brom-frei erhalten konnten, schmolz bei 115—120° unter Schwärzung und Gas-Entwicklung; es gab ihnen bei der Analyse C 59.51, 59.75 und H 8.03, 7.91. Da sie bei der vollständigen Hydrolyse mit 10-proz. HCl-Lösung Solanidin t und Glucose erhielten, sahen sie die Verbindung ohne weiteres als acetyliertes Solanidin-Glucosid an. Von dem zweiten Produkt bestimmten sie die Drehung, sowie das Reduktionsvermögen vor und nach der Total-hydrolyse, machten aber keine Verbrennung. Den Rückstand der Mutterlaugen oxydierten sie mit Jod und destillierten mit Salzsäure; da sie in dem Destillat einen Niederschlag mit Phloroglucin erhielten, schlossen sie daraus, daß Rhamnosido-galaktose

vorläge, und daß im Solanin t die 4 Moleküle in der in (I) angegebenen Anordnung verknüpft wären.

Es war uns ein leichtes, zu zeigen, daß diese Schlüsse zum mindesten etwas voreilig waren. Da Z. und G. für das erste Produkt den Grad der Acetylierung nicht angeben, haben wir unter Annahme ihrer Formel für das Solanidin den Prozentgehalt an C und H für die folgenden 3 Verbindungen berechnet:

Solanidin-glucosid, $C_{26}H_{41}ON, C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{32}H_{51}O_6N$: Ber. C 70.46, H 9.35;

Monoacetylderivat, $C_{32}H_{50}O_6N.CO.CH_3$: Ber. C 69.45, H 9.09;

Tetraacetylderivat, $C_{32}H_{47}O_6N(CO.CH_3)_4$: Ber. C 66.89, H 8.86.

Mit dem Solanidin t $C_{25}H_{39}ON$ ergeben sich entsprechend: C 70.06 und H 9.30; C 69.11 und H 8.94; C 66.61 und H 8.75. Für das Glucosid, das sich durch einfache Addition des Solanidins C_{26} mit Glucose bildet, berechnen sich für das Hexaacetylderivat C 64.8 und H 8.03. Wie man sieht, bleiben die Werte in allen Fällen weit von den von Z. und G. erhaltenen entfernt. Diese starken Differenzen werden auch nicht durch die 2.35–2.37 % Brom kompensiert, die Z. und G. noch als Verunreinigung in dem analysierten Produkt auffanden.

Die gleiche Arbeit haben wir für das zweite Produkt nicht ausführen können, da, wie schon gesagt, keine prozentuale Zusammensetzung angegeben ist.

Bei unseren Untersuchungen haben wir den Spaltungsprozeß von Z. und G. übernommen, den der Abscheidung und Reinigung der gewonnenen Produkte aber etwas modifiziert: 40 g Acetyl-solanin t wurden in 80 ccm Chloroform gelöst, in 80 ccm einer 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig eingegossen und das Gemisch 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die hellgelbe Lösung wurde dann mit weiteren 160 ccm Chloroform verdünnt, mit 600 ccm Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und hiernach bis auf 20 ccm unter vermindertem Druck eingengt. Als diese Chloroform-Lösung nach Z. und G. in absol. Äther eingegossen wurde, fiel die auch von Z. und G. erhaltene gelbliche Paste aus, aus der sie das Brom nicht entfernen konnten. Wir haben Petroläther zugesetzt, wodurch fast alles in Lösung Befindliche ausgefällt wurde; gelöst blieb nur ein kleiner Teil, den wir durch Einengen der Mutterlaugen unter vermindertem Druck und Eindampfen im Vakuum bis zur Trockne wiedergewannen. Den ebenfalls in Petroläther unlöslichen Rückstand haben wir mit dem Niederschlag vereinigt. Dieses Produkt lieferte ein gelbes Pulver, aus dem durch mehrfaches Verreiben mit absol. Äther ein in Äther löslicher Anteil extrahiert wurde. Der absolute Ausschluß von Chloroform bei dieser Extraktion verhindert jegliche Verunreinigung des in Äther löslichen Produktes, das aus der ätherischen Lösung mit Petroläther in Form farbloser Flocken gefällt wird (Produkt Nr. 1). Der in absol. Äther unlösliche Rückstand wurde getrocknet, pulverisiert und in derselben Weise erschöpfend mit Benzol behandelt, in dem er sich auch zum Teil löste. Aus der Benzol-Lösung erhielten wir durch Zusatz von Petroläther einen schwach gelblichen Niederschlag (Produkt Nr. 2). Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde in Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung mit Benzol behandelt. Hierbei fiel eine gelbe Paste aus, die nach dem Auswaschen mit Benzol auf Zusatz von Petroläther fest wurde und sich dann leicht pulverisieren ließ (Produkt Nr. 3). Durch Einwirkung

der 70-proz. HBr-Lösung in Eisessig haben wir also die folgenden 3 Fraktionen erhalten:

Acetyl-solanin t		
In absol. Äther lösliches Produkt (Nr. 1)		
	In absol. Äther unlösliches Produkt löslich in Benzol (Nr. 2)	unlöslich in Benzol (Nr. 3)

Aus dieser Tabelle geht klar hervor, daß das von Z. und G. analysierte, in absol. Äther unlösliche Produkt, das sie als Acetyl-solanidin-Glucosid ansprachen, keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch der beiden Produkte Nr. 2 und 3.

Untersuchung der Spaltprodukte.

Produkt Nr. 1: Wurde gereinigt durch Auflösen in absol. Äther und Wiederausfällen mit Petroläther: farbloses, brom-freies Pulver, enthält keine Glucose oder Galaktose. Im Vakuum getrocknet, schmilzt es bei 90°. Es ist Tetraacetyl-rhamnose.

$C_6H_8O_6(CO.CH_3)_4$. Ber. C 50.60, H 6.02. Gef. C 50.55, H 6.08.

Gibt die Farbenreaktion mit Orcin und die Methyl-furfurol-Reaktion.

Produkt Nr. 2: Wurde durch wiederholtes Verreiben mit absol. Äther gereinigt, um das Produkt Nr. 1 vollständig zu entfernen, und dann in Benzol gelöst. Bei Zusatz von Petroläther zur Benzol-Lösung schied sich eine gelbliche Paste ab; wenn man dagegen die wenig konz. Benzol-Lösung unter ständigem Rühren in Petroläther eingoß, so fiel ein farbloses Pulver aus, das, auf dem Filter gesammelt und wiederholt mit Petroläther ausgewaschen, unter dem Mikroskop amorph erschien, Brom enthielt und, zuerst an der Luft, dann im Vakuum getrocknet, bei 130° ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmolz.

Gef. C 56.34, H 7.09, Br 6.87.

Diese Werte entsprechen genau dem Hydrobromid der Nonoacetyl-solanidin-Glucose-Galaktose mit dem Solanidin C_{25} weniger 1 Mol. H_2O , für das sich C 56.36, H 6.92, Br 6.83⁹⁾ berechnen. Die Bromwasserstoffsäure ist jedoch nicht in ionisierbarer Form vorhanden, denn nach dem Versetzen mit konz. Ammoniak gibt die filtrierte und mit HNO_3 angesäuerte Lösung keinen Niederschlag mit $AgNO_3$. Bei der vollständigen Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure konnten wir die Glucose durch ihr Pentaacetyl-derivat und die Galaktose durch Oxydation zu Schleimsäure identifizieren.

Es gelang uns auch, außer den Acetylen, nur die Galaktose abzuspalten, und zwar auf die folgenden beiden Weisen:

a) Einwirkung von alkohol. Kali: 2 g des Produktes wurden in 4 ccm absol. Methanol gelöst und 2 ccm einer 2-n. KOH-Lösung in Methanol zugesetzt, wobei sofort ein gelblicher Niederschlag entstand, der beim Verdünnen mit Wasser reichlicher ausfiel. Auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, wurde er durch Auflösen in warmem verd. Alkohol gereinigt, aus dem er sich in amorphen Flocken abschied. Schmp. 170°. Enthält kein Brom.

⁹⁾ Mit dem Solanidin C_{28} wird berechnet: C 56.78, H 7.00, Br 6.75.

Die Verbindung wurde im Vakuum getrocknet.

$C_{25}H_{39}ON, C_6H_{12}O_6 - H_2O$. Ber. C 70.06, H 9.30. Gef. C 70.02, H 9.31.

Diese von uns so erhaltene Verbindung ist demnach das wahre Solanidin-Glucosid. Die Mutterlaugen reduzieren Fehlingsche Lösung; wir wiesen darin Galaktose durch Oxydation zu Schleimsäure und HBr mit Silbernitrat nach.

b) Einwirkung von Natriummethylat: 2 g des Produktes wurden in Chloroform aufgenommen und unter starker Kühlung eine Lösung von 0.1 g Natrium in 5 ccm absol. Methanol zugefügt. Nach 5 Min. langem Umrühren wurde das Gemisch in einen Scheidetrichter eingegossen, mit 10 ccm Wasser versetzt und stark geschüttelt. Die Chloroform-Lösung erstarrte hierbei zu einer gelatinösen Masse, die auf dem Filter gesammelt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen wurde. Der aus verd. Alkohol umgelöste Rückstand schied sich brom-frei in gelblichweißen Flocken vom Schmp. 167–168° aus. Das im Vakuum getrocknete Produkt gab, ebenso wie das unter a) erhaltene, bei der Analyse C 70.03 und H 9.27, war also mit ihm identisch. Die Mutterlaugen reduzierten Fehlingsche Lösung infolge Anwesenheit von Galaktose und Ameisensäure, welche letztere aus Chloroform und Natriummethylat entstanden war.

Produkt Nr. 3: Wurde zur Reinigung zuerst mit absol. Äther verrieben und dann mit Benzol behandelt, um das oben beschriebene Produkt vollkommen zu entfernen. Auf Zusatz von Benzol zur Chloroform-Lösung fiel eine flüssige Paste aus, die bei weiterer Behandlung mit Benzol dichter wurde und sich nach dem Auswaschen mit Äther pulverisieren ließ. Gelbes, amorphes Pulver, das Brom enthielt und bei 115° unt. Zers. und Gelbfärbung schmolz.

Es wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet.

Gef. C 59.81, H 7.33, Br 9.75.

Diese Werte entsprechen dem Hydrobromid der Pentaacetyl-solanidin t-Glucose weniger 1 Mol. Wasser, für welches sich C 59.85, H 7.24, Br 9.73¹⁰⁾ berechnen. Das Brom wurde als ionisierbar erkannt, denn es wurde aus der Lösung in wäßrigem Ammoniak sofort ausgefällt. Die Acetyls wurden durch Einwirkung von alkohol. Kali und durch Natriummethylat in derselben Weise abgespalten, wie dies für Produkt Nr. 2 beschrieben wurde. Man erhielt einen Stoff, der sich aus warmem Alkohol beim Erkalten in amorphen, brom-freien Flocken abschied. Im Vakuum getrocknet, ergab die Verbindung folgende Werte: C 70.02 und H 9.26, die denen des Solanidin-Glucosids weniger 1 Mol. Wasser entsprechen. Bei der Total-hydrolyse mit verd. Salzsäure entstanden das Hydrochlorid des Solanidins t (und hieraus Solanidin) und Glucose, aus der das charakteristische β -Pentaacetyl-derivat hergestellt wurde.

II. Solanin sodomaeum.

3. Acetyl-solanin s.

Es wurde schon angedeutet, daß sowohl nach der Methode von Z. und G. als auch nach der von O. und Cs. dasselbe Produkt erhalten wird. Bei ersterem Verfahren wurde jedoch unerwartet ein Unterschied im Verhalten

¹⁰⁾ Mit dem mit C_{26} angenommenen Solanidin t wird ber. C 60.28, H 7.36, Br 9.57.

der beiden Solanine beobachtet, denn beim Lösen des erhaltenen Produktes in Chloroform, Einengen dieser Lösung auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens durch Destillation unter vermindertem Druck, wie Z. und G. dies beim Acetyl-solanin t gemacht und wir wiederholt haben, erhielt man auf Zusatz von absol. Äther keinen Niederschlag, da dieses Acetylderivat, abweichend von dem anderen, in absol. Äther löslich ist. Wir haben es deshalb durch Lösen in Benzol, Filtrieren und Wieder-ausfällen mit Petroläther gereinigt. Wenn man es in warmem Ligroin löst, scheidet es sich beim Erkalten als amorphes, farbloses Pulver ab. Nach wiederholter Reinigung steigt der Schmp. auf $135-138^{\circ}$. Nach dem Trocknen im Vakuum wird gef. C 59.52, 59.51, H 7.15, 7.10. O. und Cs.¹¹⁾ hatten es nach ihrer Methode, wie schon beim Acetyl-solanin t berichtet, mit demselben Schmp. und von gleicher Zusammensetzung erhalten (C 59.53 und H 7.12). Bei der Bestimmung der Acetylgruppen hatten sie festgestellt, daß es sich um das Dekaacetylderivat handelt: $C_{18}H_{30}ON$, $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{12}O_5$, $C_{18}H_{30}N - 10 H + 10 CO \cdot CH_3 = C_{76}H_{116}O_{28}N_2$; ber. C 59.95, H 7.82. Die geringe Differenz im C- und H-Gehalt schreiben O. und Cs. der Gegenwart von stärker acetyliertem Solanin zu, was sie auch durch Bestimmung der Acetylzahl nachweisen konnten.

4. Partielle Spaltung des Acetyl-solanins s mit einer 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig.

Wir arbeiteten wie bei der partiellen Spaltung des Acetyl-solanins t und trennten gleicherweise ab 1) eine in absol. Äther lösliche Fraktion, die mit Petroläther wieder ausgefällt wurde, 2) eine in absol. Äther unlösliche, in Benzol lösliche Fraktion, die ebenfalls mit Petroläther wieder ausgefällt wurde, 3) eine in absol. Äther und in Benzol unlösliche Fraktion.

Produkt Nr. 1: Wurde durch Lösen in absol. Äther, Filtrieren, Einengen und Wieder-ausfällen mit Petroläther gereinigt. Das farblose Pulver ist brom-frei, löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 75° unter Gelbfärbung.

Diacetyl-rhamnose, $C_6H_{10}O_5(CO \cdot CH_3)_2$.

Ber. C 48.38, H 6.45. Gef. C 48.36, 48.35, H 6.48, 6.46.

Die Rhamnose wird durch die Farbenreaktion mit Orcin und die Methylfurfurol-Reaktion nachgewiesen. Glucose und Galaktose waren nicht vorhanden.

Produkt Nr. 2: Fällt in gelblichen Flocken aus, wenn es durch Lösen in Benzol und Eingießen in Petroläther gereinigt wird. Gesammelt und getrocknet, bilden die Flocken ein schwach gelbliches Pulver, das kein Brom enthält; nach dem Trocknen im Vakuum beginnt es bei 140° , sich unter Gelbfärbung zu zersetzen, bei 170° schmilzt es.

Gef. C 57.81, 57.79, H 7.52, 7.54.

Die Werte entsprechen denen der Heptaacetyl-solanidin-s-Glucose-Galaktose weniger 1 Mol. H_2O :

$C_{18}H_{31}ON, C_6H_{12}O_6, C_6H_{12}O_6(CO \cdot CH_3)_7 - H_2O$. Ber. C 57.83, H 7.44.

Das Produkt ist analog dem aus Solanin t erhaltenen, doch ist es brom-frei. In gleicher Weise gewinnt man durch vollständige Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Glucose und Galaktose, die durch Überführung in β -Penta-

¹¹⁾ Gazz. chim. Ital. **41**, I 525 [1911].

acetyl-glucose und in Schleimsäure nachgewiesen wurden. Ebenfalls gelingt es, die Acetyl- und die Galaktose abzuspalten, wenn man wie oben beschrieben arbeitet, nur mit dem Unterschied, daß die Abtrennung der gelatinösen Masse aus der Chloroform-Lösung schwieriger ist, weil sie weniger fest erhärtet. Nach dem Trocknen wird der Rückstand durch Lösen in absol. Alkohol und tropfenweises Eingießen der alkohol. Lösung in absol. Äther gereinigt. Er scheidet sich dann in Form von kleinen, farblosen Flocken ab und schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum unter Gelbfärbung bei 185°.

Gef. C 63.28, 63.31, H 9.41, 9.35.

Diese Werte entsprechen denen des Solanidin s-Glucosids weniger 1 Mol. H₂O, analog dem weiter oben beschriebenen Solanidin t-Glucosid. In den Mutterlaugen wurde die Anwesenheit von Galaktose durch Oxydation zu Schleimsäure nachgewiesen.

Produkt Nr. 3: Wurde durch Lösen in Chloroform und Wieder-ausfällen mit Benzol gereinigt. Man erhält es hierbei als dunkelgelbe, flüssige Paste, die sich nach Zusatz von Ligroin oder Petroläther pulverisieren läßt. Nach dem Trocknen im Vakuum beginnt die Verbindung, die Brom enthält, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen, und schmilzt bei 135° zu einer braunen Flüssigkeit.

Brom-monoacetyl-solanidin s, C₁₈H₃₀ON(CO·CH₃)Br.

Ber. C 60.00, H 8.50, Br 20.00.

Gef. „ 60.10, 59.69, „ 8.49, 8.52, „ 20.08, 20.10.

5. Partielle Spaltung des Acetyl-solanins s mit einer 30-proz. Lösung von HBr in Eisessig.

Wir arbeiteten im Prinzip wie bei Versuch 2 mit der 70-proz. Lösung von HBr: die Lösung von 50 g Acetyl-solanin s in 100 ccm Chloroform wurde unter schwachem Rühren in 100 ccm der 30-proz. Lösung von HBr in Eisessig eingegossen und 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde die hellgelbe Lösung mit weiteren 200 ccm Chloroform verdünnt, mit Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet, bei vermindertem Druck bis auf 20 ccm eingengt und mit Petroläther behandelt, bis die Verbindung vollständig ausgefallen war. Diesen getrockneten und pulverisierten Niederschlag behandelte man zunächst mit absol. Äther, um den löslichen Teil zu entfernen, der mit Petroläther wieder ausgefällt und in farblosen Flocken erhalten wurde (Produkt Nr. 1'); dann wurde ebenso mit Benzol behandelt, in dem sich die Verbindung zum größten Teil löste, und ebenfalls mit Petroläther wieder ausgefällt: das Produkt Nr. 2' ist gelb und flockig. Der Rückstand, eine flüssige Paste von dunkelgelber Farbe, läßt sich nach der Behandlung mit Petroläther oder Ligroin pulverisieren (Produkt Nr. 3').

Produkt Nr. 1': Wird wie vorher gereinigt durch Auflösen in absol. Äther, Filtrieren und Wieder-ausfällen mit Petroläther. Der flockige, farblose Rückstand wird mit Petroläther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet; er enthält kein Brom und schmilzt unter Gelbfärbung bei 120–125°.

Gef. C 55.89, 55.91, H 7.08, 7.07.

Für heptaacetylierte Solanidin s-Glucose-Galaktose ber. C 56.65, H 7.51.

Die Differenz von 0.75 an C und 0.43 an H rührt von der Gegenwart von Diacetyl-rhamnose her, die wir auf folgende Weise abtrennen konnten: Da wir bei der Spaltung des Acetyl-solanins *s* mit 70-proz. HBr dasselbe Produkt, heptaacetylierte Solanidin *s*-Glucose-Galaktose, aber weniger 1 Mol. Wasser, was sie unlöslich in absol. Äther macht, erhielten, haben wir, um Wasser zu binden, 10 g der Substanz in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 20 ccm einer 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig behandelt; im übrigen verfahren wir wie üblich. Das Produkt wurde pulverisiert, mit Äther verrieben, eingeeengt und mit Petroläther behandelt, wobei wir eine etwas spärliche, lösliche Fraktion *a* abtrennten. Der Rückstand löste sich völlig in Benzol; nach dem Filtrieren und Wieder-ausfällen mit Petroläther erhielten wir eine reichliche Fraktion *b*.

Fraktion *a*: War Diacetyl-rhamnose, identisch mit der bei der Spaltung von Solanin *s* mit 70-proz. HBr erhaltenen; sie schmolz gereinigt bei 75° unter Gelbfärbung und zeigte in Bezug auf Löslichkeit und chemisches Verhalten alle zu erwartenden Eigenschaften; außerdem hatte sie genau dieselbe Zusammensetzung: Gef. C 48.37, 48.39, H 6.47, 6.45.

Fraktion *b*: War Heptaacetyl-solanidin-Glucose-Galaktose weniger 1 Mol. Wasser und, wie zu vermuten, identisch mit dem aus Acetyl-solanin *s* mit 70-proz. HBr erhaltenen Stoff. Wie dort gereinigt, erhielten wir das Derivat auch als gelblichweißes, brom-freies Pulver, das bei 140° anfang, unter Gelbfärbung sich zu zersetzen, und bei 170° schmolz.

Gef. C 57.82, 57.80, H 7.45, 7.48.

Diese Werte stimmen vollständig mit den dort berechneten überein.

Produkt Nr. 2': Wurde durch Lösen in viel Benzol und Eingießen in Petroläther gereinigt. Es fiel in kleinen, gelben Flocken aus. Gesammelt, mit Petroläther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet, schmolz die Verbindung unter Schwärzung bei 132°. Sie war brom-haltig.

Gef. C 55.52, 55.50, H 7.73, 7.78, Br 12.34, 12.37.

Die Zusammensetzung entspricht der des Hydrobromids der mono-acetylierten Solanidin-Rhamnose, $C_{18}H_{31}ON$, $C_6H_{12}O_5(CO.CH_3)$, HBr.

Ber. C 55.55, H 7.70, Br 12.32.

Die Konstitution bewiesen wir dadurch, daß wir die Verbindung der Einwirkung einer 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig unterwarfen: 20 g des Produktes, in 40 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 40 ccm des Reagens vermischt und 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde mit 80 ccm Chloroform verdünnt, mit Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, die Chloroform-Lösung mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und bei vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Petroläther fiel eine gelbe, flüssige Paste aus, die nach dem Trocknen und Pulverisieren eine in absol. Äther lösliche Fraktion, die mit Petroläther wieder ausgefällt wurde (Fraktion *a*), und einen diesmal auch in Benzol löslichen Rückstand ergab (Fraktion *b*).

Fraktion *a*: Wurde durch Wiederauflösen in absol. Äther und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Das gesammelte, mit demselben Lösungsmittel ausgewaschene und im Vakuum getrocknete Produkt bildete ein

farbloses, brom-freies Pulver; es schmolz unter Gelbfärbung bei 75° und war, außer in Äther, in Benzol, Chloroform und Alkohol löslich.

Gef. C 48.35, 48.37, H 6.45, 6.46.

Schmp. und Analysen-Daten sind die der beschriebenen Diacetyl-rhamnose. Die Verbindung gibt auch die Farbenreaktion mit Orcin und die Methyl-furfurol-Reaktion. Glucose und Galaktose sind nicht vorhanden.

Fraktion b: War in Chloroform löslich und wurde durch Aufnehmen in diesem Solvens und Eingießen der filtrierten Lösung in Benzol gereinigt. Sie schied sich hierbei als sehr dünnflüssige Paste ab, die, mit Benzol behandelt, dichter wurde. Nach dem Auswaschen mit Petroläther ließ sie sich pulverisieren. Das dunkelgelbe Pulver enthielt Brom. Bei 110° begann die Verbindung, sich unter Schwärzung zu zersetzen, bei 135° schmolz sie zu einer braunen Flüssigkeit.

Gef. C 60.08, 59.92, H 8.52, 8.54, Br 20.08, 20.10.

Schmp. und Analysen-Werte sind ganz übereinstimmend mit denen des Monobrom-monoacetyl-solanidins s, die bei der Untersuchung der Spaltprodukte des Acetyl-solanins s mit einer 70-proz. Lösung von HBr in Eisessig angegeben wurden.

Oxydation von Brom-monoacetyl-solanidin s-Rhamnose.

0.5 g des Produktes wurden in 2 ccm Methanol gelöst und mit 2 ccm 2-n. Kalilauge behandelt. Es entstand kein Niederschlag, doch trat sofort der Geruch des Methylacetats auf. Zu dieser Lösung wurden 65 ccm einer n_{10} Jod-Lösung hinzugefügt und unter Rühren 90 ccm n_{10} Kalilauge zugetropft. Nach 15 Min. wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das freie Jod mit Chloroform extrahiert. Die mit 100 ccm konz. Salzsäure behandelte Lösung wurde destilliert: das Destillat gab keinen Niederschlag mit Phloroglucin.

Produkt Nr. 3': Wurde durch Auflösen in Chloroform und Eingießen der Lösung in Benzol gereinigt. Hierbei fiel eine flüssige, dunkelgelbe Paste aus, die durch Zusatz von Petroläther dichter wurde und sich pulverisieren ließ, wenn sie vollständig essigsäure-frei war. Der Essigsäure-Gehalt rührte von schlechtem Auswaschen der Chloroform-Lösung her, die alle Spaltprodukte enthielt. Dunkelgelbes, brom-haltiges Pulver; beginnt bei 110°, sich unter Schwärzung zu zersetzen, und schmilzt bei 135° zu einer braunen Flüssigkeit.

Gef. C 60.12, 60.08, H 8.53, 8.52, Br 20.07, 20.11.

Schmp. und Analysen-Daten zeigen, daß es sich um das reine, oben erwähnte Monobrom-monoacetyl-solanidin s handelt.

Da die Untersuchung über die Konstitution der beiden Solanine beendet ist, werden wir nunmehr in der Untersuchung des Solanidins s, die wir uns vorbehalten, fortfahren; diese ist schon früher von dem einen von uns (Oddo) unter Mitarbeit von Ferrari und Moneta¹²⁾ begonnen und von Cesaris¹³⁾ fortgesetzt worden; der eine von uns (Caronna) wird zum Vergleich auch die Untersuchung des Solanidins t fortsetzen, obwohl diese im vergangenen Jahre auch von anderen¹⁴⁾ in Angriff genommen wurde.

¹²⁾ Gazz. chim. Ital. **41**, I 534 [1911].

¹³⁾ Gazz. chim. Ital. **44**, II 191 [1914].

¹⁴⁾ Cl. Schöpf u. R. Herrmann, B. **66**, 298 [1933]; A. Soltys, B. **66**, 762 [1933]; F. Bergel u. R. Wagner, B. **66**, 1903 [1933].