

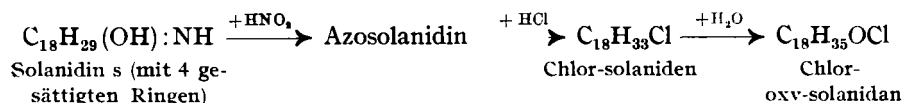
53. Giuseppe Oddo und Gaetano Caronna: Untersuchungen über die Konstitution des Solanidins aus *Solanum sodomaeum*.

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

(Eingegangen am 15. November 1935.)

Die bis jetzt von dem einen von uns (G. Oddo) allein¹⁾ oder unter Mitarbeit, besonders von Cesaris²⁾, ausgeführten Untersuchungen über das Solanidin aus *Solanum sodomaeum* (Solanidin s), $C_{18}H_{31}ON$, haben zu folgenden Resultaten geführt: Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein Diacetylderivat $C_{18}H_{29}ON(CO.CH_3)_2$, das beim Verseifen wieder in Solanidin s übergeht. Bei der Behandlung mit Äthyl-magnesiumjodid zeigt sich gleichfalls die Gegenwart von 2 aktiven Wasserstoffatomen, und die Magnesiumverbindung gibt mit Acetylchlorid dasselbe Diacetylderivat. Man kann deshalb die Formel wie folgt schreiben: $C_{18}H_{29}(OH):NH$, was zeigt, daß das Solanidin zum Typus der Verbindungen $C_{18}H_{32}$ (das ist C_nH_{2n-4}) gehört und, weil es Bromwasser nicht entfärbt, also keine Doppelbindungen enthält, eine tricarbocyclische Verbindung sein muß, zu der man noch den Rest $:NH$ hinzufügen muß, der, wie wir sehen werden, an 2 Kohlenstoffatome gebunden ist.

Solanidin s gibt beim Erhitzen mit Salzsäure in wäßriger oder in alkohol. Lösung aus 2 Mol. 1 Mol. Wasser ab unter Bildung des Äthers $(C_{18}H_{29}:NH)_2O$ vom Schmp. 176—177°. Bei Einwirkung von salpetriger Säure liefert es eine stickstoff-reichere Verbindung, die nicht die Liebermannsche Nitroso-Reaktion zeigt und deshalb Azosolanidin genannt wird. Diese Substanz gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in alkohol. Lösung leicht Stickstoff und Sauerstoff ab; sie wird unter Chlor-Aufnahme zu einem ungesättigten Produkt der Formel $C_{18}H_{33}Cl$, Chlor-solaniden, das beim Kochen in alkohol. Pyridin-Lösung 1 Mol. Wasser addiert unter Bildung einer gesättigten Verbindung der Formel $C_{18}H_{35}OCl$, dem Chlor-oxy-solanidan. Wir haben also bis jetzt:



Es wurden dann noch andere Versuche mit dem Solanidin s unternommen, wie Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in essigsaurer Lösung, Reduktion, Oxydation mit Chromsäure, H_2O_2 , Natriumhypobromit, HNO_3 , $KMnO_4$, aber ohne irgendwelche Ergebnisse.

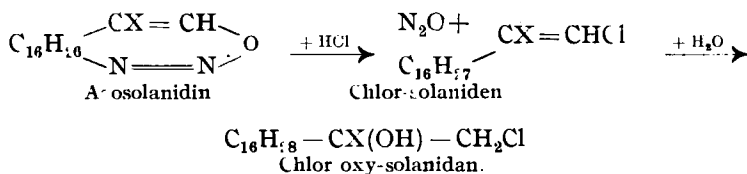
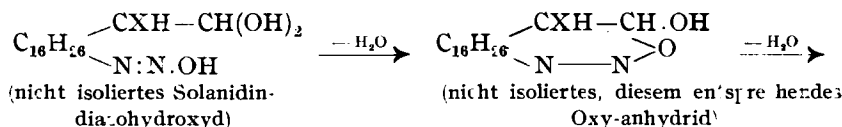
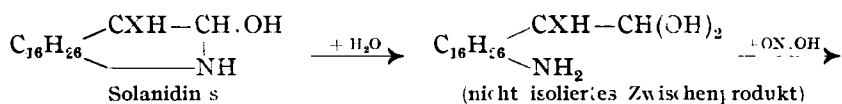
Bei Wiederaufnahme dieser Untersuchungen wollten wir vor allem die Bruttoformel des Azosolanidins aufklären. Als wir es in der von G. Oddo und M. Cesaris beschriebenen Weise darstellten, erhielten wir es neben einer gelben Substanz, die in der alkohol. Mutterlauge blieb und bei der Analyse auf die Formel eines Chinhydrons $C_{18}H_{29}O_2N$, $C_{18}H_{31}ON$ stimmende Zahlen ergab, das demnach entstanden ist durch Addition von je 1 Mol. Solanidin s und eines Chinons $C_{18}H_{29}O_2N$. Diese Substanz liefert bei der Behandlung mit warmer konz. Salzsäure in alkohol. Lösung einen Nieder-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **41** I, 534 [1911].

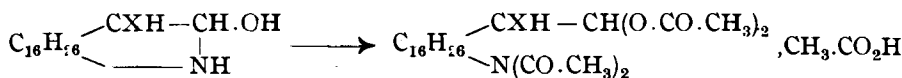
²⁾ Gazz. chim. Ital. **44** II, 191 [1914].

schlag von Solanidin-Hydrochlorid, während in der Mutterlauge ein Produkt zurückbleibt, das beim Einengen und Verdünnen mit Wasser ausfällt, das wir aber nicht weiter untersucht haben. Das nach den beiden Autoren, die es zuerst aufgefunden haben, gereinigte Azosolanidin verliert nach deren Beobachtung schwer das Krystallwasser. Wir fanden, daß es beim Erhitzen auf 105° bis zu konstantem Gewicht vollständig abgegeben wird. Bei der Analyse werden dann Resultate erhalten, die der Formel $C_{18}H_{28}ON_2$ entsprechen. Wir konnten bestätigen, daß das Produkt auch in diesem getrockneten Zustand die Liebermannsche Nitroso-Reaktion nicht gibt, daß es in Chloroform-Lösung Bromwasser sofort entfärbt und bei der Behandlung mit Salzsäure in der oben angegebenen Weise das von Oddo und Cesaris aufgefundene Chlor-solanidin liefert. Außerdem fanden wir, daß man aus Azosolanidin bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure das unveränderte Solanidin zurück erhält.

Alle diese Resultate finden ihre völlige Erklärung in folgendem Reaktionsschema:



Die Bildung des durch Addition eines Moleküls Wasser an Solanidin entstandenen ersten Zwischenproduktes konnten wir durch Acetylierung dieser Base mit einem Gemisch von Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelsäure, wie es zur Acetylierung von Cellulose angewandt wird, beweisen. Wir erhielten das Acetat des Tetraacetyl-solanidins, offenbar der Formel:



Nachdem so die Konstitution der von G. Oddo und Cesaris erhaltenen Substanzen geklärt war, haben wir versucht, unsere Untersuchungen über die Konstitution des Solanidins s weiter zu führen, indem wir mit dem Chlor-solanidin Versuche anstellten.

Wir versuchten vor allem, das Chlor abzuspalten, um Selen auf den entsprechenden Kohlenwasserstoff einwirken zu lassen, zwecks Dehydrierung und Untersuchung der drei Kohlenstoffringe des noch unauf-

geklärten Restes $C_{17}H_{28}$. Dieser aromatische Kohlenwasserstoff hätte vielleicht dazu beigetragen, die Konstitution schnell aufzuklären. Aber trotz vieler Versuche sind wir nicht zum Ziel gelangt, weil das Chlor-solaniden bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure, mit Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol, sowie bei der katalytischen Methode mit Palladium³⁾ unverändert bleibt. Wir versuchten auch, die Magnesiumverbindung darzustellen, die dann bei Einwirkung von Wasser den Kohlenwasserstoff ergeben haben würde, aber ohne Erfolg. Zwar konnte keiner dieser Prozesse unter geeigneteren Bedingungen wiederholt werden, weil die beim ersten und letzten erhaltene Menge des neuen Produktes zu gering war.

Wir wandten uns deshalb den Oxydationsmitteln zu und bemerkten, daß der Angriff sowohl mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, wie mit $KMnO_4$ in Aceton und außerdem bei der Kalischmelze glatt erfolgt. Mit letzterem Prozeß haben wir eine Monocarbonsäure und ein in Alkali unlösliches Produkt von hellgelber Farbe abscheiden können, das gut krystallisiert, Schmp. 145° , im Aussehen an das Anthrachinon erinnert, sehr schwer verbrennt und noch weiter untersucht wird; wir werden darüber in einer späteren Abhandlung berichten.

Da in unseren beiden vorangehenden Arbeiten⁴⁾ gezeigt wurde, daß das Solanidin tuberosum (t) sich von dem Solanidin s um C_7H_7 unterscheidet, außerdem ein tertiäres Stickstoffatom besitzt, so sei zum Schluß erwähnt, daß nunmehr die Frage auftaucht, ob es das *N*-Benzyl-solanidin s sein könnte,

$C_{17}H_{29} \begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, und ob man infolgedessen das Solanidin s als Muttersubstanz der anderen Solanidine betrachten könnte, die sich durch am Stickstoff oder an die carbocyclischen Ringe gebundene Alkyle (oder Aryle) von ihm unterscheiden. Doch sind die wenigen Versuche, die wir bisher ausführen konnten, das Benzyl durch trockne Destillation des Solanidins t (Hofmannsche Methode) zu entfernen, oder Benzyl in das Solanidin s einzuführen, erfolglos geblieben. Sie werden ebenfalls fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Solanidin s.

Bei Wiederholung der Versuche von Oddo und Cesaris haben wir 1 g Solanidin s in der geringstmöglichen Menge Äthylalkohol, der 0.5 g Essigsäure enthielt, was die Lösung erleichterte, aufgenommen und dann eine Lösung von 0.26 g Natriumnitrit in sehr wenig Wasser hinzugefügt. Wir beobachteten ebenfalls die sofortige Bildung eines farblosen, krystallinen Niederschlages, der, aus gewöhnlichem Alkohol, in dem er wenig löslich ist, umgelöst und gereinigt, die Eigenschaften des von seinen Entdeckern beschriebenen Azosolanidins zeigte. Aus den gelben Mutterlaugen fiel bei Zusatz von Wasser ein gelbes Produkt aus, das wir durch Lösen in warmem verd. Alkohol reinigten. Beim Erkalten schied sich ein gelbes, mikrokryстал-

³⁾ Busch u. Stöve, B. **49**, 1063 [1916].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **62**, 1108 [1932], **64**, 175 [1934]; B. **67**, 446 [1934].

lines Pulver ab, das nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin bei 120° schmolz.

0.2621 g Sbst.: 0.7306 g CO₂, 0.2408 g H₂O. — 0.2214 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 761.2 mm).

C₁₈H₂₈O₂N, C₁₈H₃₁ON. Ber. C 76.17, H 10.38, N 4.93.

Gef. „ 76.00, „ 10.28, „ 5.02.

Dieses Produkt gab beim Erhitzen in wenig gewöhnlichem Alkohol unter tropfenweisem Zusatz von konz. Salzsäure keine Gas-Entwicklung, sondern sofort einen schönen Niederschlag, der nach dem Umlösen die Krystallform, den Schmp. und die Analysendaten des Solanidin-s-Hydrochlorids zeigte. Die aus ihm mit Alkali in Freiheit gesetzte Base zeigte alle Eigenschaften des Solanidins. Die sauren, alkohol., rötlichgelben, etwas eingeeengten Mutterlaugen gaben auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, der das Chinon C₁₆H₂₈N(CO)₂ sein müßte, dessen Konstitution untersucht wird.

Azosolanidin.

Aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose, prismatische Nadeln mit grünlichen Reflexen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin schmilzt es unt. Zers. bei 260°; bei der Analyse wurden die von G. Oddo und Buzio erhaltenen Werte bestätigt. Nach dem Trocknen bei 105° bis zum konstantem Gewicht beobachteten wir die folgenden, von den vorhergehenden verschiedenen Resultate:

0.2113 g Sbst.: 0.5798 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 11.3 ccm N (10°, 760.9 mm).

C₁₈H₂₈ON₂. Ber. C 75.00, H 9.72, N 9.72.

Gef. „ 74.83, „ 9.66, „ 9.82.

Auch das so getrocknete Produkt gibt nicht die Liebermannsche Nitroso-Reaktion mit Schwefelsäure und Phenol. Die Chloroform-Lösung entfärbt schnell Bromwasser. In der Einleitung haben wir den Vorgang der Bildung und die Konstitution erläutert.

Tetraacetyl-solanidin.

Wir haben die Verbindung auf folgende Weise erhalten: 1 g Solanidin wird in eine Lösung von 3 g Acetanhydrid, 4 g Eisessig und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure geschüttet. Die Lösung färbt sich sofort gelb und dann rotviolett. Nach 24 Stdn. wird unter Kühlung Ammoniak zugesetzt, um einen Teil des Säure-Überschusses zu neutralisieren. Aus der noch sauren Lösung scheidet sich ein Öl ab, das beim Erkalten leicht erstarrt. Gelbes Pulver, das sich in Benzol löst und mit Petroläther wieder ausfällt. Schmp. 253°.

0.2012 g Sbst.: 0.4460 g CO₂, 0.1643 g H₂O.

C₁₇H₂₈ < $\begin{matrix} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{matrix}$, CH₃ · CO₂H. Ber. C 60.63, H 9.47.

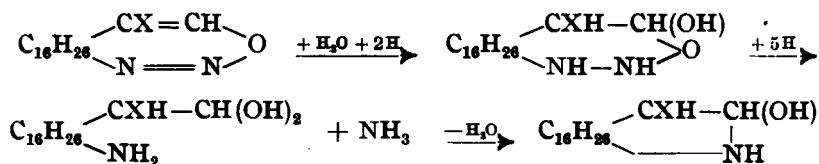
Gef. „ 60.45, „ 9.14.

Als wir die Darstellung dieses Produktes wiederholen wollten, bemerkten wir, daß geringe, fast unmerkliche Veränderungen des Verfahrens ein Mißlingen bewirken.

Reduktion des Azosolanidins mit Zink und Essigsäure.

0.5 g Azosolanidin in wenig Äthylalkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure und Zinkpulver behandelt. Nach 1 Stde. wird 1/2 Stde.

auf dem Wasserbade erhitzt. Die zur Entfernung des überschüssigen Zinks filtrierte Lösung läßt man erkalten und filtriert abermals zur Entfernung der glänzenden Nadeln von Zinkacetat. Mit einem Überschuß von Kalilauge fällt ein farbloses, flockiges Produkt aus, das gesammelt und getrocknet, aus Alkohol krystallisiert. Nach Schmp. und Analysen-Daten wurde das Produkt als Solanidin identifiziert.



In den alkalischen Mutterlaugen der Reduktion erkennt man die Gegenwart von Ammoniak beim Erhitzen an der Blaufärbung von den Dämpfen ausgesetztem Lackmus-Papier, das an der Luft wieder rot wird, und mit Hilfe von Neßlers Reagens.

Einwirkung von Salzsäure auf Azosolanidin: Chlor-solaniden.

Wir wiederholten die Reaktion unter den von G. Oddo und Cesaris beschriebenen Bedingungen und bestätigten im ganzen ihre Resultate. Wir haben ihre Analysendaten durch Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff vervollständigt.

0.2502 g Sbst.: 0.7030 g CO₂, 0.2404 g H₂O. — 0.3121 g Sbst.: 0.1580 g AgCl.
 C₁₆H₂₆Cl. Ber. C 77.01, H 10.69, Cl 12.64.
 Gef. „ 76.62, „ 10.75, „ 12.52.

Wir stellten fest, daß auch dieser Kohlenwasserstoff ein ungesättigtes Produkt ist; denn er entfärbt eine Brom-Lösung in Chloroform. Beim Einengen des Lösungsmittels liefert der Rückstand, in Benzol gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt, ein dunkelgelbes Pulver, das bei 152° schmilzt.

Palermo, 28. Oktober 1935.

54. Giuseppe Oddo und Erasmo Deleo: Neue Methoden zur Darstellung von Hydroxamsäuren.

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

(Eingegangen am 15. November 1935.)

Zahlreiche Methoden zur Darstellung von Hydroxamsäuren sind beschrieben worden: Einführung eines Acyls in das Hydroxylamin¹⁾, Oxydation der Oxime oder der primären Amine mit Sulfomonopersäure²⁾, ferner Behandlung der Aldehyde mit der Dinatriumverbindung der Nitro-hydroxylamin-

¹⁾ H. Lossen, A. **150**, 314 [1869], **161**, 374 [1872]; A. Hantzsch, B. **27**, 799 [1894]; A. Angeli, Gazz. chim. Ital. **27** II, 357 [1897]; A. Miolati, B. **25**, 699 [1892]; C. Hoffmann, B. **22**, 2854 [1889]; Francesconi u. Bastianini, Gazz. chim. Ital. **27** II, 357 [1897]; Jones u. Desper, Amer. chem. Journ. **42**, 515 [1909].

²⁾ E. Bamberger, B. **33**, 1781, **34**, 2023 (mit Scheutz), **35**, 3884 [1902] (mit Seligman), **36**, 817 [1903].