

## 547. A. Hilger und W. Merckens: Ueber Solanin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chem. d. Universität München.]

(Eingegangen am 12. August 1903.)

Das von Desfosses (1820) entdeckte Solanin, das in den Kartoffelkeimen den wirksamen, toxischen Bestandtheil bildet, hat von zahlreichen Forschern <sup>1)</sup> eine Bearbeitung erfahren. Vor allem war es Firbas, welcher uns in seinen Arbeiten Ausführliches über die Spaltung des Solanins, Solanidinsalze, Acetylverbindung und dergl. mittheilte. Die aber dennoch sehr auseinander gehenden Anschauungen der Forscher über die Formel des Solanins sowie Solanidins, sowie sonstige Unsicherheiten gaben Veranlassung zu weiteren Studien über diesen interessanten Körper, deren Resultate (ein ausführlicher Bericht soll erst nach Abschluss der Arbeiten erstattet werden) in kurzer Uebersicht folgen.

Das zu den Versuchen benutzte Solanin wurde aus sogen. Rohsolanin (von E. Merk in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt) in der Weise dargestellt, dass das Rohsolanin (eingedampftes, essigsäures Solanin) mit siedendem, absolutem Alkohol wiederholt extrahirt und aus dieser Lösung unter Zusatz von Essigsäure, Wasser und Ammoniak das Solanin gefällt wurde, dessen Befreiung von Chlorophyll und sonstigen färbenden Bestandtheilen leicht mittels Essigsäureäthylester und auch Petroleumäther gelang. Das so gereinigte Solanin, ein Gemenge von amorphem und krystallinischem Solanin, konnte sehr schön dadurch in das krystallisirte Solanin umgewandelt werden, dass mit 96-proc. Alkohol (1 g Solanin auf 150 g Alkohol) bei 65° längere Zeit erwärmt wurde. Die alkoholische Lösung lieferte 2—3 Mal schön krystallisirtes Solanin, später erstarrte dieselbe unter Ausscheidung von gelatinösem Solanin (amorph).

Das Hauptaugenmerk war bei unseren Arbeiten auf die Spaltung des Solanins mittels Säure gerichtet, wobei die Beobachtungen folgenden Weg zur Zerlegung feststellten. Anstatt Salzsäure wurde 2-proc. Schwefelsäure verwendet. Der Apparat, in welchem der Spaltungsversuch durchgeführt wurde, bestand aus einer Retorte, in deren Tubus eine Trichterröhre, mit Wasser gefüllt, eingepasst war, um wäh-

<sup>1)</sup> Reuling, Ann. d. Chem. 33, 59; Zwenger und Kinot, Ann. d. Chem. 109, 244; 118, 129; 133, 34; Otto, deagl. 150, 26; Wakenroder, Arch. Pharmac. 33, 59; Blanchet, Ann. chim. et phys. 53, 414; O. Gmelin, Ann. d. Chem. 111, 167; Dolffs, N. Jahrb. d. Pharm. 11, 956; Moitessier, Compt. rend. 43, 978; Kletzinsky, Zeitschr. für Chem. 1866, 127. A. Hilger, Ann. d. Chem. 195, 317. Firbas, Monatsh. für Chem. 1889, 543.

rend des Versuches, welcher 3–4 Stunden dauerte, stets dieselbe Concentration der Säure zu erhalten.

Der Hals der Retorte war mit einem Kühler verbunden, dessen Ende in eine mit Aether gefüllte Vorlage mündete.

Der Aether zeigte nach Beendigung des Versuches beim Verdunsten einen stark die Schleimbäute reizenden, an frische Aepfel erinnernden Geruch, ferner starke Reduction gegen Silbernitrat und Fehling'sche Lösung; ausserdem röthete derselbe fuchsinschweiflige Säure. Beim Schütteln mit Natriumbisulfitlauge wurde der vorhandene Aldehyd aufgenommen, mit Alkohol als Sulfitadditionsproduct ausgeschieden, das sich mit verdünnten Säuren zerlegen liess. Nach wiederholter Fractionirung gelang es, den Aldehyd, der auch mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Osazon bildete, als gelbliche Flüssigkeit mit dem Sdp. 104° zu erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Flüssigkeit ergab folgende Werthe:

0.247 g Sbst.: 0.6195 g CO<sub>2</sub>, 0.1925 g H<sub>2</sub>O. — 0.321 g Sbst.: 0.8147 g CO<sub>2</sub>, 0.2468 g H<sub>2</sub>O.

Daraus lässt sich für Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen:

C 68.4, 68.6, H 8.66, 8.54.

Der Versuch, mittels der Chromsäuremischung eine Oxydation herbeizuführen, gelang, indem im Destillat eine flüchtige Säure erhalten wurde, deren Baryumsalz in 2 Proben bei Baryumbestimmungen folgende Werthe für Baryum lieferte:

Ba 48.01, 48.51.

Baryumpropionat verlangt:

Ba 48.41.

Es gelang ferner noch, mittels Brom aus dem Aldehyd Dibrombuttersäurealdehyd herzustellen. Die vorstehenden Thatsachen berechtigten zweifellos zur Annahme, dass bei der Spaltung des Solanins mittels 2-proc. Schwefelsäure Crotonaldehyd abgespalten wird.

CH<sub>3</sub>.CH:CH.CHO. Ber. C 68.57, H 8.6,

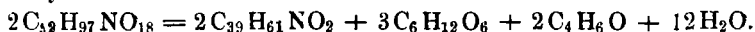
Gefunden im Mittel: » 68.5, » 8.6.

Die bei der Spaltung mittels 2-procentiger Schwefelsäure erhaltene, in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit diente zur Abscheidung des Zuckers und Trennung des gebildeten Solanidins. Dieselbe wurde, mit frisch gefälltem Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, zur Trockne eingedampft. Dieser Rückstand, mit Wasser behandelt, gab den Zucker ab, welcher sich als Dextrose charakterisiren liess, indem derselbe den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkte, ein Osazon mit Schmp. 203.5° lieferte, auch krystallisirt mit dem Schmp. 146° hergestellt werden konnte. Der Rückstand der wässrigen Lösung wurde wiederholt mit Aether behandelt, welcher, fast farblos, reichlich

Solanidin lieferte, das chemisch rein in schönen, bis 2 cm langen Nadeln erhalten werden konnte.

Es war nun noch nothwendig, zu versuchen, die Spaltung des Solanins quantitativ durchzuführen, wobei die gebildete Dextrose und das gebildete Solanidin quantitativ bestimmt wurden. Es wurden 4 Versuche mit Anwendung von 0.63—1.2 g Solanin unter der oben beschriebenen Bedingung durchgeführt, wobei die gebildete Dextrose in wässriger Lösung, das Solanidin in ätherischer Lösung isolirt wurden. Die Dextrose wurde nach Fehling-Allihn gewichtsanalytisch, das Solanidin volumetrisch bestimmt, indem aus der ätherischen Lösung das Solanidin mittels  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure (1 ccm = 0.0384 g Solanidin) ausgeschüttelt wurde und diese  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure bei Verwendung von Jodeosin als Indicator mittels  $\frac{1}{10}$ -Normalkalii neutralisirt wurde.

Die Resultate dieser Arbeiten ergaben, dass 100 Th. Solanin bei der Spaltung 56.3 pCt. Solanidin und 26.06 pCt. Dextrose liefern, mithin ausgesprochen werden darf, dass 2 Mol. Solanin bei der Spaltung zerfallen in 2 Mol. Solanidin, 3 Mol. Zucker (Dextrose), 2 Mol. Crotonaldehyd und 12 Mol. Wasser:



Wir theilen noch die Resultate der Verbrennungen von Solanin, krystallisirt und amorph, sowie von Solanidin mit:

Solanin, krystallisirt: C 61.66, 61.64, H 9.74, 9.77, N 1.6, 1.58.

Daraus die Formel:  $\text{C}_{52}\text{H}_{97}\text{NO}_{18}$ .

Solanin, amorph, sog. Solanein: C 66.81, 66.94, H 8.65, 8.86, N 1.5, 1.58.

Daraus:  $\text{C}_{52}\text{H}_{97}\text{NO}_{13}$ .

Die Beziehungen des sog. Solaneins zu Solanin dürfen daher dahin zusammengefasst werden, dass das amorphe Solanin (Solanein) als Anhydrid, als Solanin —  $5\text{H}_2\text{O}$ , zu betrachten ist. Es gelang, die Umwandlung von amorphem Solanin in krystallisirtes innerhalb 8 Monaten in wasserhaltiger Acetonlösung zu beobachten.

#### Solanidin:

Es wurden sechs Verbrennungen von chemisch reinem Solanidin durchgeführt, welche folgende Schwankungen im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalt ergaben:

C 79.79—79.86, H 10.28—10.41, N 2.41—2.47.

Hieraus darf wohl die Formel abgeleitet werden, welche wir bei der Entwicklung der Spaltungsgleichung angenommen haben:  $\text{C}_{39}\text{H}_{61}\text{NO}_2$ .

München, August 1903.