

591. S. Zeisel und J. Wittmann:
Zur Kenntniss des Solanins.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. der k. k. Hochschule f. Bodencultur in Wien.]
(Eingeg. am 9. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Seit zwei Jahren — allerdings mit Unterbrechungen — mit der Untersuchung des Solanins beschäftigt, fühlen wir uns mitberufen und verpflichtet, einige Irrthümer zu berichtigen, mit welchen A. Hilger und W. Merkens in ihrer kürzlich erschienenen¹⁾ Mittheilung die Chemie dieses noch ungenügend erforschten Alkaloid-Glucosids belastet haben.

Die genannten Forscher wollen unter den Producten der Säurespaltung des Solanins Crotonaldehyd gefunden haben. Auf Grund unserer Erfahrungen erklären wir mit voller Bestimmtheit, dass bei der Zersetzung des Solanins mit 2-procentiger Schwefelsäure absolut kein Crotonaldehyd gebildet wird.

Wir haben im Ganzen in vier Antheilen 115 g Solaninum kryst. puriss. von Merck der Behandlung mit 2-procentiger Schwefelsäure unterworfen und hierbei niemals den nicht leicht zu übersehenden Geruch des Crotonaldehyds wahrgenommen. Dabei mag bemerkt werden, dass S. Zeisel seiner Zeit sehr viel mit der genannten Verbindung gearbeitet hat und daher mit ihren Eigenschaften wohlvertraut ist. Auch frühere Forscher wissen über das Auftreten einer stechend riechenden Substanz bei der Spaltung des Solanins nichts zu berichten. Insbesondere scheint uns die Arbeit von Firbas²⁾ in dieser Richtung beweisend zu sein. Dieser ist dem vorhin Genannten von uns als guter und verlässlicher Beobachter bekannt. Ueberdies hat Firbas keine einzige präparative Wahrnehmung veröffentlicht, von deren Richtigkeit sich Zeisel, damals Assistent an dem betreffenden Laboratorium, nicht durch eigenen Augenschein überzeugt hätte. Es ist mehr als unwahrscheinlich, dass unter diesen Umständen die Bildung des Crotonaldehyds der Beobachtung entgangen sein sollte.

Um dem immerhin denkbaren Einwände zu begegnen, dass eine selbst auffällig geartete, flüchtige Substanz sich der Wahrnehmung entziehen könne, sobald die bezüglichen Versuche nicht von vorn herein für deren Nachweis eingerichtet seien, haben wir sofort, nachdem wir die Mittheilung von Hilger und Merkens gelesen hatten, einen

¹⁾ Diese Berichte 36, 3204 [1903].

²⁾ Monatsh. f. Chem. 1889, 543. Wir können bei dieser Gelegenheit den von Firbas angegebenen Schmelzpunkt des Solanins bestätigen. Das von uns verwendete käufliche Präparat schmolz bei 242°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 244°.

neuen Versuch in zweckentsprechender Anordnung durchgeführt. Sein Ergebniss zeigt die vollständige Haltlosigkeit der in Rede stehenden Angabe von Hilger und Merckens.

15 g Solanin^{um} kryst. pariss. von Merck, von dessen genügender Reinheit wir uns schon früher überzeugt hatten, wurden am Abflusskühler mit 150 ccm zweiprocentiger Schwefelsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre unter continuirlichem Ersatz des abdestillirenden Wassers vier Stunden lang gekocht. Die im Destillate etwa vorhandene flüchtige Substanz wurde — immer in Kohlensäure-Atmosphäre — durch eine Reihe von Halbdestillationen bis schliesslich auf 8 ccm concentrirt. Das letzte Destillat roch ganz schwach furfurolähnlich, durchaus nicht stechend. Nach der von Hilger und Merckens aufgestellten Spaltungsgleichung hätte aus 15 g Solanin 0.9 g Crotonaldehyd entstehen und unser letztes Destillat etwa 11 pCt. davon enthalten müssen. Eine derart concentrirte Crotonaldehydlösung müsste einen geradezu penetranten Geruch aufweisen. Etwa 1 ccm unseres farblosen Destillates wurde bereits durch einen Tropfen gesättigten Bromwassers, etwa 1.5 mg Brom enthaltend, deutlich gelb gefärbt. Auch dieses Verhalten beweist die vollständige Abwesenheit des ungesättigten Aldehyds. Wie zu erwarten, liess sich aus unserem Destillat durch wasserfreies Natriumsulfat bei 35° kein Oel aussalen.

Der von uns wahrgenommene, schwache furfurolähnliche Geruch hat uns veranlasst, einen Theil der Flüssigkeit auf Furfurol beziehentlich Methylfurfurol zu prüfen, umsomehr, als schon Firbas eine nach dieser Richtung deutende Wahrnehmung gemacht und E. Votoček an später zu citirender Stelle die Bildung von Methylfurfurol bei der Destillation von Solanin mit zwölfprocentiger Salzsäure nachgewiesen hat. Unser Object gab nun mit essigsaurem Phenylhydrazin eine sich allmählich entwickelnde, beträchtliche Trübung, mit Anilinacetat nach Zusatz von concentrirter Essigsäure, Erwärmen und Abkühlen eine gelbrothe Färbung, mit Phloroglucin und dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure beim Stehen in der Kälte anfangs eine gelbe Färbung, welche sich allmählich bis zur Farbe einer gesättigten Kaliumbichromat-Lösung vertiefte, später nach etwa einstündigem Stehen einen geringfügigen, lichtbraunen, etwas gelbstichigen Niederschlag. Das Destillat zeigte somit das etwas modificirte Verhalten einer stark verdünnten Lösung von Methylfurfurol. Die geringen Abweichungen dürften durch Spuren von Furfurol hervorgerufen sein. Das Auftreten des Methylfurfurols erklärt sich aus der weiter unten zu besprechenden Bildung von Rhamnose bei der Säurespaltung des Solanins.

Eigenartig muss es jeden Kenner des Crotonaldehyds berühren, wenn er von Hilger und Merckens erfährt, dass es ihnen gelungen ist, ihren durch scharf¹⁾ stimmende Elementaranalysen, den Siede-

¹⁾ Nach den Erfahrungen von Lieben und Zeisel, sowie von Anderen ist es wegen ihrer besonders grossen Oxydabilität recht schwer, die Aldehyde der Acroleinreihe analysenrein zu gewinnen, selbst wenn man über grössere Substanzmengen verfügt.

punkt, ein »Osazon« (?) u. s. w. identificirten Crotonaldehyd durch Chromsäuremischung zu Propionsäure zu oxydiren. Um dieses Befremden zu begründen, genügt es auf die classische Untersuchung von Kekulé, »Ueber einige Condensationsproducte des Acetaldehyds«¹⁾, und auf die zahlreichen anderweitigen Erfahrungen über die Beziehungen des chemischen Ortes der mehrfachen Kohlenstoffbindungen zur Art der Oxydationsproducte der zugehörigen Stoffe hinzuweisen.

Nach dem bisher Vorgebrachten darf füglich von der Besprechung anderer Bedenken erregender Umstände, welche Hilger und Merkens im Zusammenhange mit dem Nachweise des Crotonaldehyds vorbringen, Umgang genommen werden.

Einen anderen Anlass zur Richtigstellung bieten uns Hilger und Merkens durch jenen Theil ihrer Abhandlung, welcher sich auf die Auffindung der Dextrose unter den Spaltungsproducten des Solanin bezieht. Wir und wohl alle Leser können diesen Passus nicht anders verstehen, als dass das Solanin als einzige Zuckerart krystallisirbare Dextrose liefert. Dem ist aber nicht so. Wenn Hilger und Merkens die neuere Solanin-Literatur gekannt hätten, so würden sie aus dieser ersehen haben, dass E. Votoček²⁾, F. Schulz³⁾, sowie Votoček und Wondraček⁴⁾ die Gegenwart einer Methylpentose neben einer Hexose unter den Spaltproducten des Solanin einwandfrei nachgewiesen haben. Allerdings vermochten sie weder jene noch diese zu isoliren. Auf indirectem Wege glauben sie in dem amorphen Zuckergemenge die Gegenwart der Rhamnose und Dextrose wahrscheinlich gemacht zu haben⁵⁾.

Unsere Beobachtungen bestätigen nun zwar den Befund der böhmischen Forscher, aber sie überholen ihn auch. Es ist uns gelungen, einen Antheil des Zuckersyrups zum Krystallisiren zu bringen. Den krystallisirten Zucker haben wir vollkommen rein dargestellt und durch die Elementaranalyse, den Schmelzpunkt, das optische Drehungsvermögen, Krystallmessung, sowie durch den Schmelzpunkt und den Stickstoffgehalt des zugehörigen Osazon in ganz eindeutiger Weise mit Rhamnose identificirt. Trotz eines ansehnlichen Verlustes, welcher bei der Verarbeitung einer der Solaninparthien eintrat, vermochten wir doch aus 100 g des Alkaloïds 8.5 g Rhamnose zu gewinnen. Ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 162, 309 bezw. 313.

²⁾ Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 24, 247.

³⁾ Ibid. 25, 89.

⁴⁾ Ibid. 27, 269.

⁵⁾ Hilger und Merkens führen in ihrer Literaturübersicht auch die Publicationen von Cazeneuve und Breteau, Compt. rend. 128, 337 und Bull. Soc. Chim. 21, 428 nicht an, welche wir heute noch nicht in unsere Erörterung einbeziehen wollen.

anderer, der Menge nach unbestimmter Antheil verblieb in jenem Reste des Zuckergemenges, welcher auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ausserdem konnte darin zwar indirect, aber genügend sicher die Gegenwart der Dextrose nachgewiesen werden. Es geschah dies durch quantitativ durchgeführte Gährung mit Froberg-Hefe im Zusammenhange mit der polarimetrischen Untersuchung des Gährgutes und des unvergohrenen Zuckerrestes.

So liess sich für den vergohrenen Zucker $[\alpha]_D^{20} = +46.5^\circ$ berechnen. Für Dextrosehydrat in entsprechend verdünnter Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = +47.7^\circ$. In dem noch nicht gegohrenen Zuckergemenge musste die Dextrose, wenn überhaupt, als Hydrat vorhanden sein, da es vacuumtrocken gewogen worden war. In Anbetracht der Methode des Dextrose-Nachweises, zu welcher wir gezwungen waren, darf die Uebereinstimmung obiger Werthe als befriedigend und auch als beweiskräftig angesehen werden.

Ausser Dextrose und Rhamnose ist, wie wir wieder durch die polarimetrische Methode und durch Beobachtung des Kupfer-Reductionsvermögens im Vereine mit der Hefegährung feststellen konnten, noch ein drittes Kohlenhydrat in dem durch Säuren zersetzten Solanin zugegen, welches alkalische Kupferlösung relativ wenig, vielleicht im reinen Zustande garnicht, reducirt, dessen optisches Drehungsvermögen grösser als das der Rhamnose ist, und welches sich in Alkohol relativ schwer löst. Im Augenblicke haben wir diese Substanz noch nicht rein dargestellt. Aber wir sehen einen gangbaren Weg zu ihrer Isolirung vor uns.

Wir glauben berechtigt zu sein, uns die genauere Untersuchung dieses dritten Kohlenhydrates aus Solanin vorbehalten zu dürfen.

Wir möchten diesen Theil unserer Ausführungen nicht schliessen, ohne darauf hinzuweisen, dass unser Befund bezüglich des Solaninzuckers nicht bloss die Beobachtungen von Votoček, Schulz und Wondraček, sondern auch die von Firbas bestätigen, so weit Letztere eben reichen.

Mit der Analyse des Solanins und Solanidins haben wir uns vorläufig nur wenig befasst. Doch erklären wir, gestützt auf unsere analytischen Werthe, unumwunden, dass wir zu den von Firbas gefundenen Zahlen unvergleichlich mehr Vertrauen haben, als zu den Werthen von Hilger und Merkens. Die Relation Solanein = Solanin — $5\text{H}_2\text{O}$ geht schon aus den Analysen von Firbas hervor. Er hat bloss vermieden, sie ernstlich und ausschliesslich in Betracht zu ziehen, weil seine Solaneinzahlen zu einer anderen Formel, welche diese Beziehung nicht aufweist, etwas besser passen.

Eine ausführlichere Mittheilung über unsere Solanin-Untersuchung wird an anderer Stelle erscheinen.

Zusammenfassung: 1. Solanin liefert beim Kochen mit 2-procentiger Schwefelsäure keinen Crotonaldehyd. 2. Der Solaninzucker besteht nicht ausschliesslich aus Dextrose, sondern enthält neben dieser auch Rhamnose und ein drittes, noch nicht genauer untersuchtes Kohlenhydrat. 3. Die Rhamnose lässt sich im krystallisirten Zustande gewinnen. 4. Es ist uns nicht gelungen, aus dem Solanin-Zucker krystallisirte Dextrose zu erhalten.

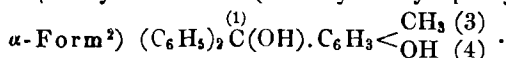
Wien, 6. October 1903.

592. A. Bistrzycki und B. Zurbriggen: Ueber ein *o*-Kresyldiphenylcarbinol und sein chinoides Anhydrid.

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Im Anschluss an die Arbeiten von Bistrzycki und Herbst¹⁾ über das *p*-Oxytriphenylcarbinol, das durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der *p*-Oxytriphenylelessigsäure, dem Condensationsproduct von Benzilsäure und Phenol, dargestellt worden war, haben wir die analog zu erhaltenden *o*- und *m*-Kresyldiphenylcarbinole studirt, um festzustellen, ob das in mancher Hinsicht auffallende Verhalten des Phenolderivates sich bei den Kresolabkömmlingen wiederfinden würde.

o-Kresyldiphenylcarbinol (3-Methyl-4-oxytriphenylcarbinol),



Die Darstellung des *p*-Oxytriphenylcarbinols erfolgte durch Auflösen der *p*-Oxytriphenylelessigsäure in concentrirter Schwefelsäure. Ganz analog spaltet auch die *o*-Kresyldiphenylelessigsäure²⁾ (10 g), mit destillirter Schwefelsäure (400 ccm) übergossen, Kohlenoxyd ab, indem sie im Laufe von 3–4 Stunden mit tief rother Farbe in Lösung geht. Wird Letztere langsam in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein flockiger, bräunlich-gelber Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser aus 50-procentiger Essig-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3073 [1901]; 35, 3133 [1902]; 36, 2333 [1903].

²⁾ Ueber die β -Form und eine mögliche Structurverschiedenheit beider Modificationen vergl. die nachstehende Abhandlung.

³⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte 34, 3072 [1901].