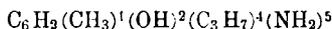


Die erhaltene Masse reinigt man leicht durch Behandlung derselben mit siedendem Benzin oder Ligroin; sogleich krystallisirt das Reactionsproduct aus, und es bedarf nur einer zweiten Krystallisation zur Reinigung. Es zeigt alle Eigenschaften des Amino-carvacrols, das von Paternò und Canzoneri¹⁾ durch Reduction von Nitrosocarvacrol erhalten und beschrieben worden ist. Rothe Nadeln vom Schmp. 134°, veränderlich an der Luft, löslich in Säuren und verdünnten Alkalien. Die Stellung 5 der NH₂-Gruppe



ergiebt sich aus der der Azo-Gruppe im Benzolazocarvacrol, von dem es sich ableitet.

4. Benzolazo-phenol und Phenylhydrazin.

Wir haben das Benzolazo-phenol in der Weise gewonnen, dass wir 10 g Anilin in 22 ccm 38-proc. Salzsäure mit 50 ccm einer 20-proc. Natriumnitritlösung diazotirten und das gebildete Diazoniumsalz in die mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Phenol in 45 ccm 20-proc. Natronlauge gossen. Die Reaction tritt sofort mit theoretischer Ausbeute ein. Die von Mazzara²⁾ beschriebene Methode ist langwieriger und liefert weniger befriedigende Resultate. Das Product schmilzt bei 150°. Verfährt man unter den oben angegebenen Bedingungen, so beginnt die Reaction gegen 100°. Das nach dem Abkühlen festgewordene Reactionsproduct reinigt man durch Lösen in siedendem Benzin. Nach einer zweiten Krystallisation erhält man es in fast farblosen Krystallen, die sich am Licht rasch verändern, bei 184° schmelzen und sich in Säuren und verdünnten Alkalien lösen. Die salzsaure Lösung färbt sich bei der Behandlung mit Eisenchlorid intensiv rothbraun. Es ist also das bekannte *p*-Amino-phenol. Die Ausbeute ist eine fast theoretische.

486. Giuseppe Oddo und Amedeo Colombano: Ueber die Producte, die man aus *Solanum sodomaeum* Linn. extrahirt.

[Mittheilung aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Wir haben vor kurzem in einer Veröffentlichung³⁾ gezeigt, wie die Beeren von *Solanum sodomaeum* Linn. das erste Material sind, das grössere Mengen Solanin enthält, und haben das von uns benutzte Extractionsverfahren beschrieben, bei dem wir Alkohol als Lösungsmittel verwandten. Wir haben diesem Verfahren bei unserer ersten Arbeit den Vorzug geben wollen, um so jede Möglichkeit der Hydrolyse während der Extraction des Alkaloidglukosids zu vermeiden. Das Verfahren ist jedoch langwierig und sehr kostspielig und daher haben

¹⁾ Gazz. chim. ital. 8, 501 [1878]. ²⁾ Gazz. chim. ital. 9, 424 [1879].

³⁾ Gazz. chim. ital. 35, I, 27 [1905].

wir bei der Fortführung unserer Untersuchungen, die sich auf die Constitution des Solanidins und Solanins erstreckten, uns nach einem anderen praktischeren umsehen zu müssen geglaubt. Da wir bei den verschiedenen Versuchen bemerkten, dass unser Solanin eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber verdünnten Lösungen selbst energischer Säuren bei gewöhnlicher Temperatur zeigte, dachten wir, es in der Weise extrahiren zu können, dass wir die gut zerriebenen Beeren in ein Wasserbad eintauchten, das 2.5 pCt. gewöhnlicher Schwefelsäure enthält. In dieser Weise gelang es uns, nicht nur sehr schnell das Solanin auf billigem Wege und mit weit besserer Ausbeute als mit dem Alkoholverfahren zu erhalten, sondern wir konnten auch eine neue Säure isoliren und dieses interessante Solanum weit vollständiger in seinen Bestandtheilen und in seinen Beziehungen zum Vegetationsprocess erforschen.

Die Solanumbeeren werden in einem grossen Marmormörser sorgfältig zerrieben und 24 Stunden in einem grossen Gefäss zur Maceration mit einer solchen Menge gewöhnlicher 2.5-proc. Schwefelsäure stehen gelassen, dass sie vollständig davon bedeckt sind. Von Zeit zu Zeit schüttelt man die Masse durch, die alsbald schleimig wird. Nach der angegebenen Zeit filtrirt man durch Wollsäckchen, drückt den Rückstand mittels einer Presse aus, wäscht gut mit Wasser und unterwirft ihn dann einer zweiten Maceration mit einer neuen 2.5-proc. Säurelösung. Das Filtrat, das eine fast klare, gelbgefärbte Flüssigkeit darstellt, macht man mit Natron- oder Kali-Lauge stark alkalisch. Wird die Reaction alkalisch, so nimmt die ganze Masse eine intensive, blutrothe Färbung an, und auf noch weiteren Zusatz von Alkali bildet sich sogleich beim Schütteln ein reichlicher, dichter, voluminöser Niederschlag, der sich auch gut auf Sack-Filtern aus Wollgewebe sammeln lässt; nach dem Waschen mit Wasser, bis dieses fast farblos abläuft, breitet man den Niederschlag auf grossen Bogen Filtrirpapier aus und lässt ihn an der Sonne oder auch auf dem Ofen trocknen. Das so erhaltene Product wird gepulvert und mit viel gewöhnlichem Alkohol kochen gelassen. Aus der filtrirten Lösung destillirt man etwa die Hälfte des Lösungsmittels ab, fügt zum Rückstand Wasser, bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, lässt von neuem kochen und filtrirt durch Papier. Beim Abkühlen setzt sich sogleich das Solanin in laugen, flockigen, schönen, schmutzigweissen Nadeln ab, die man auf dem Filter sammelt und gut mit Alkohol und Wasser wäscht; man erhält sie so alsbald nur noch wenig gefärbt. Man reinigt sie in der von uns in unserer früheren Arbeit angegebenen Weise durch wiederholte Krystallisation aus etwa 80-proc. Alkohol.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Solanins gegenüber der Wärme, je nachdem, ob man eine starke oder kleine Flamme anwendet. Bei hoher Flamme bräunt es sich gegen 260° und schmilzt zwischen 275—280° (unter Zersetzung). Bei kleiner Flamme dagegen erniedrigt sich der Schmelzpunkt bis fast auf 245—250° (unter Zersetzung), wie wir in unserer früheren Arbeit angegeben haben.

In dieser Weise sind auch die verschiedenen Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Solanins anderer Herkunft zu erklären.

Wendete man bei einem im Uebrigen identischen Verfahren statt Schwefelsäure 5-proc. Essigsäure an, so schmolz das erhaltene Product nach der ersten Krystallisation aus Alkohol bei 275—280° und bildete dann an Stelle von Krystallnadeln ein weissliches Krystallpulver.

Die Ausbente ist sehr bedeutend: bei andauernder, etwa vierwöchentlicher Arbeit konnten wir fast 250 g des Products gewinnen. Allerdings schwankt der Solanin Gehalt bei den in verschiedenen Gegenden gesammelten Solanumberen. Er ist weit reicher bei den reingelben Beeren, die auf den schon fast verwelkten Pflanzen längs dem Gestade der sogenannten Scaffa di Cagliari — eine enge Landzunge von wenigen Metern, die in einer Länge von etwa 10 km das Meer von stehendem Gewässer trennt — gesammelt wurden. Bei ihnen erreicht man die Höchstausbente an Solanin von etwa 10 pro Mille. Bei anderen Solanumberen dagegen, die entlang von Bächen auf freiem Felde (Monserrato, Sinnai etc.) gesammelt wurden, gewinnt man in demselben Reifestadium nur 2.5—6 pro Mille Solanin (Sinnai).

Beim erneuten Eintauchen der zurückbleibenden Beeren in die Säurelösung erhält man noch geringe Mengen Solanin. Manchmal beobachtet man dabei die Bildung einer dichten Gelatine; aber trotz der vielfachen Extractionen bemerkten wir solche nur dreimal. Diese gelatinöse Masse hat uns bei der üblichen Weiterbehandlung nur sehr wenig Solanin geliefert. Hält man die Beeren statt 24 Stunden 6—7 Tage in der Säurelösung eingetaucht, so gewinnt man ganz dasselbe Product; die alkalisch gemachte filtrirte Flüssigkeit reducirt nicht Fehling'sche Lösung: ein Zeichen, dass Solanin der Eiwirkung so verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur widersteht.

Die alkalischen Mutterlaugen, aus denen man das Solanin abgetrennt hat, sind, wie schon gesagt, stark blutroth gefärbt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entfärben sie sich, bezw. behalten nur eine schwache Gelbfärbung und geben einen gelatinösen Niederschlag; nach dem Filtriren färbt sich die saure Lösung bei der Behandlung mit Eisenchlorid schön grün; alkalisch gemacht, nimmt sie wieder die blutrothe Färbung an. Die Mutterlaugen enthalten darnach eine Substanz, die sich wie ein Indicator verhält und die wir in folgender Weise abscheiden konnten: Wir säuerten die ganze Masse der Flüssigkeit an, filtrirten den sich bildenden, reichlichen, gelatinösen Niederschlag über Papier ab, sättigten das Filtrat mit Salz und extrahirten mit Aether in der Wärme unter Benutzung eines Extractors, den Dr. Mameli in allernächster Zeit beschreiben wird. Das Lösungsmittel färbt sich alsbald gelb, und nach Verjagen desselben

hinterbleibt im Kolben ein Rückstand, der aus siedendem Wasser leicht in kleinen, gelbröthlichen, gruppenförmig angeordneten Prismen erhalten wird, die nach einer einzigen Krystallisation zwischen 195—215° unter Zersetzung schmelzen. Wir haben sie noch nicht weiter gereinigt; die wässrige, fast farblose Lösung zeigt das Verhalten der Mutterlaugen, die uns diese Substanz geliefert haben; sie färbt sich in der That mit Eisenchlorid schön grün und nach dem Alkalischmachen blutroth, und diese Färbung verschwindet beim Ansäuern. Wir haben von dieser Substanz bis jetzt 5 g isolirt.

Der oben erwähnte, gelatinöse Niederschlag, den wir auf dem Filter sammelten, krystallisirt weder aus siedendem Wasser noch aus Alkohol; beim Verbrennen hinterlässt er etwas Rückstand; aber auch, wenn man ihn mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochen lässt, krystallisirt nichts heraus. Auf Filtrirpapier der Luft ausgesetzt, bedeckt sich der Niederschlag alsbald mit grossen Mengen von Schimmelpilzen, die dort sich leicht entwickeln können, eine Erscheinung, die wir beim Solanin niemals beobachten konnten.

Dies sind die Producte, die wir bei der Behandlung der Solanumberen mit verdünnter Schwefelsäurelösung isolirt haben. Binnen kurzem werden wir das Ergebniss unserer Untersuchungen über ihre Constitution veröffentlichen. Wir wollen nur noch bemerken, dass die Beerea von *Solanum sodomaeum*, wenn sie die an der auftretenden Gelbfärbung erkennbare Reife erreicht haben, entweder austrocknen — dann wird das Gewebe der Beeren runzlich und schwärzlich — oder aber in Zersetzung gerathen — in diesem Falle wird das Gewebe der Beeren schlaff und mürbe. Manchmal kann man bei ein- und derselben Pflanze nebeneinander Proben dieser drei verschiedenen Zustände neben noch ganz grünen Solanumberen beobachten.

Bezüglich dieser Letzteren sind unsere Untersuchungen noch im Gange; die anderen (trocknen oder zersetzten) Beeren haben uns, als sie ebenso wie die reifen, gelben Beeren mit einer 2.5-proc. Schwefelsäurelösung behandelt wurden, dieselben Producte wie diese geliefert, nämlich Solanin und die Säure.