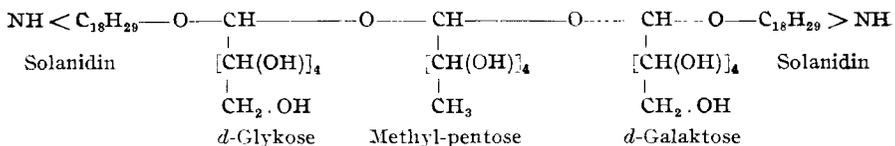


354. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Beiträge zur Konstitution des Solanins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]
(Eingegangen am 24. September 1928.)

Bereits viele Forscher haben sich mit der Erforschung der Konstitution des Solanins beschäftigt¹⁾, mit dem Resultat, daß das Solanin bei der Säure-Hydrolyse in Solanidin und in ein Gemisch von drei Monosen: Glykose, Galaktose und Rhamnose zerfällt. Über die Verknüpfungsart der drei Monosen mit dem Solanidin-Rest, sowie untereinander konnten aber nur Vermutungen geäußert werden, die meistens ohne annehmbare Begründung erfolgten.

Ein Versuch dieser Art findet sich in einer Arbeit von G. Oddo und M. Cesaris²⁾, wobei für Solanin folgendes Symbol aufgestellt wird:



Abgesehen davon, daß in dieser Arbeit von dem Vorgang der Hydrolyse des Solanins ein ganz falsches Bild gegeben wird, ist die Reihenfolge der drei Monosen, sowie ihre Verknüpfung mit zwei Solanidin-Resten nicht begründet.

Um hier Klarheit zu schaffen, nahmen wir das Solanin-Problem wieder auf und versuchten dessen Lösung nach einer Methode, die der eine von uns schon vor Jahren zur Spaltung der acetylierten Glykoside mit Erfolg angewendet hat, und die in der Behandlung der acetylierten Glykoside mit Bromwasserstoff in Eisessig besteht³⁾.

Entgegen den Angaben von A. Heiduschka und H. Sieger (a. a. O.) läßt sich Solanin ohne Schwierigkeit acetylieren. Das Acetylprodukt wird schon nach kurzer Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig-Lösung gespalten. Dabei entstehen zwei Spaltstücke: das eine ist ein acetyliertes Solanidin-glykosid und das andere die Bromacetylverbindung einer Biose, die aus Galaktose und Rhamnose aufgebaut ist. Obschon die Komponenten nicht kristallisiert sind, konnten ihre Eigenschaften doch mit Sicherheit festgestellt werden. Das Solanidin-glykosid ergab bei der Säure-Hydrolyse Solanidin und Glykose, und bei der Biose konnte der Nachweis erbracht werden, daß sie bei der jodometrischen Oxydation eine Rhamnosido-galaktonsäure liefert, da dieses Oxydationsprodukt bei der Salzsäure-Destillation große Mengen Methyl-furfurol entstehen läßt. Daraus ist zu folgern, daß im Solanin ursprünglich der Solanidin-Rest an ein Trisaccharid gebunden ist. Bei der Hydrolyse entsteht aus letzterem die Rhamnosido-galaktose. Die Reihenfolge der Monosen in dem Trisaccharid ist demnach: Glykose-Galaktose-Rhamnose, wobei die Glykose mit dem Solanidin direkt verknüpft ist.

¹⁾ Eine Literatur-Zusammenstellung von A. Heiduschka und H. Sieger findet sich im Arch. Pharmaz. **255**, 19 [1917].

²⁾ G. Oddo und M. Cesaris, Gazz. chim. Ital. **44**, II 181 [1914]; C. **1915**, I 144.

³⁾ G. Zemplén, B. **53**, 996 [1920].

Gleichzeitig benutzten wir die Gelegenheit, um das Solanin und das Solanidin wiederholt einer Analyse zu unterwerfen und dadurch die bisher in der Literatur sehr auseinander gehenden Daten zu kontrollieren. Als Mittelwert mehrerer Analysen erhielten wir für Solanin die Formel $C_{44}H_{71}O_{15}N$. Daraus folgt — unter der Annahme, daß die drei Zuckerreste in dem Solanin als Trisaccharid gebunden vorhanden sind — für das Solanidin die Formel $C_{26}H_{41}ON$, während die direkten Analysen des salzsauren Solanidins ebenfalls auf die Formel $C_{26}H_{41}ON$ für Solanidin hinweisen.

Beschreibung der Versuche.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir ein Präparat von E. Merck, das als Solanin puriss. cryst. (frei von Solanidin und amorphen Basen) bezeichnet war und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

10.548 mg Sbst.: 22.74 mg CO_2 , 8.18 mg H_2O . — 11.095 mg Sbst.: 23.86 mg CO_2 , 8.57 mg H_2O . — 11.559 mg Sbst.: 24.92 mg CO_2 , 8.90 mg H_2O . — 1.6840 g verloren bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd 0.0904 g H_2O , 1.4826 g verloren 0.0792 g H_2O . — 14.002 mg Sbst.: 0.198 ccm N (19.5° , 767 mm). — 11.716 mg Sbst.: 1.321 ccm n_{100} -HCl (Kjeldahl). — 12.982 mg Sbst.: 1.42 ccm n_{100} -HCl. — 12.380 mg Sbst.: 1.32 ccm n_{100} -HCl.

Gef. C 58.79, 58.66, 58.78, H 8.68, 8.64, 8.62, N 1.66, 1.58, 1.53, 1.49.

Mittelwerte für die 5.35 % Wasser enthaltende Substanz: 58.74 % C, 8.64 % H und 1.56 % N, für die wasser-freie Substanz: 62.06 % C, 8.50 % H und 1.65 % N.

Aus den gefundenen Zahlen läßt sich für Solanin die Formel $C_{44}H_{71}O_{15}N$ berechnen.

Das Präparat zeigte in Pyridin $[\alpha]_D = -59.45^\circ$.

Acetyl-solanin.

50 g Solanin werden mit 50 g wasser-freiem Natriumacetat und 250 ccm Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung erfolgt; dann wird 1 Stde. weiter erwärmt, in 750 ccm Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Hierbei scheidet sich ein helles Öl ab, welches nach Zusatz von verd. Kochsalz-Lösung zunächst zu einem Teig erstarrt, der aber nach wiederholtem Wechseln der Mutterlauge mit Kochsalz-Lösung und Zerstampfen zu einem farblosen Pulver zerfällt. Letzteres wird abgesaugt und mit verd. Kochsalz-Lösung gewaschen, dann in Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Kalk getrocknet. Erhalten 62 g Rohprodukt.

Die Reinigung geschieht, indem man 12 g der Substanz in 40 ccm Chloroform löst, das Filtrat unter vermindertem Druck auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eindampft und das so gewonnene Öl in 150 ccm trocknen Äther einrührt, wobei sich die Acetylverbindung als farbloses Pulver ausscheidet. Nach tüchtigem Zerreiben der Substanz unter Äther wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, dann im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, Paraffin und gebranntem Kalk getrocknet. An so gereinigter Substanz erhält man 9 g.

11.506 mg Sbst.: 23.81 mg CO_2 , 7.51 mg H_2O . — 11.301 mg Sbst.: 23.36 mg CO_2 , 7.30 mg H_2O . — 15.360 mg Sbst.: 1.19 ccm n_{100} -HCl (Kjeldahl). — 16.180 mg Sbst.: 1.42 ccm n_{100} -HCl (Kjeldahl).

Gef. C 56.44, 56.37, H 7.30, 7.23, N 1.10, 1.23.

Ber. für Tridekaacetyl-solanin, $C_{70}H_{97}O_{28}N$ (1399.71): 59.97 % C, 7.05 % H, 1.0 % N.

Die Differenzen im Kohlenstoffgehalt sind recht erheblich, doch muß berücksichtigt werden, daß die berechnete Formel sich auf die oben erhaltene Solanin-Formel $C_{44}H_{71}O_{15}N$ stützt, außerdem können bei der Einwirkung des Essigsäure-anhydrids eventuell noch unbekannte Umwandlungen im Solanidin-Rest eintreten.

Optische Bestimmung in absol. Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = -2.15^{\circ} \times 8.7180/0.8194 \times 0.6544 = -34.96^{\circ}.$$

Die Substanz sintert beim Erhitzen in der Capillare bei 190° und schmilzt bei $204-205^{\circ}$ ohne sichtbare Zersetzung. Sie löst sich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Äthylacetat, ist aber unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Acetyliertes Solanidin-glykosid.

50 g acetyliertes Solanin werden in 100 ccm Chloroform gelöst, 100 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugegeben und 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Das zur Anwendung gelangte Säure-Gemisch enthielt auf 100 g Eisessig 70 g Bromwasserstoff. Die hellgelbe Lösung wird dann mit 200 ccm Chloroform verdünnt, in 500 ccm Eiswasser gegossen, die Chloroform-Lösung säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck auf 30 ccm eingeengt und schließlich unter fortwährendem Rühren in 400 ccm trocknen Äther eingetropfelt. Das acetylierte Solanidin-glykosid scheidet sich dabei in Form einer gelblichen Paste ab, die beim Stehen unter Äther sich leicht zu einem Pulver zerstampfen läßt. Letzteres wird abgesaugt, dann mit 150 ccm trockenem Äther verrührt, wiederum abgesaugt, zur Reinigung in 70 ccm Chloroform gelöst, das Filtrat eingeengt, in 300 ccm Äther eingerührt, durchgearbeitet, abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, Paraffin und Kalk getrocknet. Erhalten 22 g. Aus den Mutterlaugen dieser (noch etwas brom-haltigen) Substanz läßt sich, wie unten beschrieben, die acetylierte Rhamnosido-galaktose isolieren.

0.3052, 0.0808 g Sbst.: 9.04, 2.35 ccm n_{10}° -AgNO₃ = 2.37, 2.35 % Br.

Nach 2-maligem Umfällen aus der Chloroform-Lösung mit Äther sinkt der Brom-Gehalt auf 1.70 %; er kann durch $\frac{1}{2}$ -tägige kontinuierliche Äther-Extraktion nicht mehr erniedrigt werden.

11.847 mg Sbst.: 25.85 mg CO₂, 8.50 mg H₂O. — 12.041 mg Sbst.: 26.38 mg CO₂, 8.51 mg H₂O.

Gef. C 59.51, 59.75, H 8.03, 7.91.

Optische Bestimmung in absol. Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.57^{\circ} \times 8.3816/0.8304 \times 0.7182 = -8.01^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt beim Erhitzen in der Capillare zwischen 115° und 120° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

Reduktionsvermögen: Reduziert vor der Hydrolyse nicht; nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure ergaben 0.2016 g Sbst. 10.63 ccm n_{10}° -KMnO₄ entsprechenden Zucker = 17.16 %, ber. für Glykose.

Die Substanz ist löslich in Methylalkohol, Alkohol, Chloroform, ziemlich löslich in Äthylacetat, unlöslich in Wasser, Äther und Benzin; sie löst sich ziemlich leicht in warmem, schwer in kaltem Aceton; in warmem Benzol ist sie schwer löslich, in kaltem nahezu unlöslich.

Verseifung und Hydrolyse des acetylierten Solanidin-glykosids.

I. 5 g des acetylierten Solanidin-glykosids werden in 10 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise konz. Natronlauge zugegeben. Setzt man dann in kleinen Portionen 40 ccm Wasser und 50 ccm 10-proz. Salzsäure zu, so erfolgt beim Erwärmen Lösung. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen am Rückflußkühler muß man die Hydrolyse wegen der Ausscheidung des Solanidin-Chlorhydrates unterbrechen. Man saugt die Ausscheidung ab und kocht das Filtrat $1\frac{1}{2}$ Stdn. weiter am Rückflußkühler. Die zweite Ausscheidung wird wieder abgesaugt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisiert, das Halogen im Filtrat mit Silbercarbonat entfernt, mit Schwefelwasserstoff das in Lösung gebliebene Metall ausgefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck konzentriert und auf 50 ccm aufgefüllt.

Auf Grund des Reduktionsvermögens der Substanz enthielt diese Lösung 0.5958 g Glykose; sie diente nach dem Konzentrieren unter vermindertem Druck zu der optischen Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{20} = + 2.22^0 \times 13.7040 / 1.0607 \times 0.5958 = + 48.14^0 \text{ in Wasser.}$$

Dieselbe Lösung wurde dann unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, mit 0.6 g wasser-freiem Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert, in 7 ccm Wasser gegossen und die krystallinische Ausscheidung 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten β -Pentaacetyl-glykose vom Schmp. 131^o.

II. 5 g acetyliertes Solanidin-glykosid werden in 30 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 30 ccm 10-proz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Dann verdampft man unter vermindertem Druck ungefähr 10 ccm des Alkohols, ersetzt ihn durch 5-proz. Salzsäure und kocht die Lösung 1 Stde. weiter. Dieselbe Operation wird noch 2-mal nach je $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wiederholt. Das nach jeder Kochung ausgeschiedene Solanidin-Chlorhydrat wird abgesaugt. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat, das zweite Filtrat mit Silbercarbonat, enthalogeniert; dann werden — wie später bei der Reinigung der Rhamnosido-galaktose beschrieben — die Solanidin-Verunreinigungen mit basischem Bleiacetat und schließlich das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die farblose Lösung wird unter vermindertem Druck konzentriert und der Glykose-Gehalt aus der Reduktions-Wirkung ermittelt.

Die Lösung enthielt 0.3051 g Glykose und diente zur Ausführung der optischen Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{21} = + 1.47^0 \times 11.1926 / 1.0390 \times 0.3051 = + 51.90^0.$$

Dieselbe Lösung diente zur Ausführung der Osazon-Probe: 0.4 g salzsaures Phenyl-hydrazin, 0.8 g krystallisiertes Natriumacetat und 5 ccm Wasser wurden mit obiger Glykose-Lösung im Wasserbade $1\frac{1}{4}$ Stde. erwärmt. Das ausgeschiedene Produkt wurde 3-mal aus 50-proz. und das vierte Mal aus 60-proz. Alkohol umgelöst, wobei es in reiner Form erhalten wurde und sämtliche Eigenschaften des Phenyl-glykosazons zeigte.

Rhamnosido-galaktose.

Zur Isolierung des Disaccharides dienen die ersten ätherischen Mutterlaugen, aus welchen sich das acetylierte Solanidin-glykosid ausgeschieden hatte. Wenn man diese Lösungen unter vermindertem Druck konzentriert, so weist der Rückstand einen Bromgehalt zwischen 22 und 25% auf. Dieser hohe Bromgehalt wird durch Verunreinigungen verursacht, die aus der

Solanidin-Komponente gebildet werden. Die Äther-Lösungen werden unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, das zurückbleibende Öl wird in 70 ccm Aceton gelöst, mit 10 ccm Wasser vermischt und mit einem Überschuß an Silbercarbonat auf der Schüttelmaschine enthalogeniert. Nach 1 Stde. ist das Filtrat brom-frei. Es wird filtriert, der Silber-Niederschlag mit Methylalkohol gewaschen, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, durch wiederholtes Abdampfen mit absol. Alkohol entwässert und dann in Chloroform-Lösung mit Natriummethylat⁴⁾ verseift.

20 g der entwässerten Substanz werden in 40 ccm Chloroform gelöst und mit einer stark gekühlten Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm absol. Methylalkohol unter starker Kühlung mittels einer Kältemischung geschüttelt. Nach 5 Min. wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter übergegossen und nach Zusatz von 100 ccm Wasser tüchtig durchgeschüttelt. Beim Zufügen von Wasser erstarrt die Chloroform-Schicht zu einer Gallerte, weil beim Schütteln die Solanidin-Verunreinigungen aus der alkalischen Lösung sich in der Chloroform-Schicht ansammeln. Nach Abtrennung der Chloroform-Schicht wird die wäßrige Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und, um weitere, aus dem Solanidin stammende Verunreinigungen zu entfernen, mit basischem Bleiacetat behandelt. Dieses fällt das Solanidin und seine Zersetzungsprodukte aus der wäßrigen Lösung aus; die entstehenden Niederschläge sind aber in überschüssigem basischen Bleiacetat löslich, weshalb ein solcher Überschuß peinlich zu vermeiden ist. Das Filtrat von der Bleifällung wird über Nacht stehen gelassen, wobei wiederum eine kleine Menge Ausscheidung sich ansammelt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann die nochmals filtrierte, farblose Lösung unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol entwässert und dann mit 100 ccm warmem Alkohol ausgelaugt. Beim Abkühlen in Eiswasser scheidet sich der Zucker in Form eines rasch erstarrenden Sirups aus; die Mutterlauge, welche die Hauptmenge des Natriumacetats enthält und mit A bezeichnet sei, wird abgegossen.

Die Biöse wird wiederum mit 80 ccm absol. Alkohol ausgekocht und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Die Ausscheidung kann leicht zu einem farblosen Pulver zerrieben und nach raschem Absaugen über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Ausbeute 1.5 g. Die dabei erhaltene zweite Mutterlauge B wird zu verschiedenen Versuchen verwendet.

Das farblose Pulver der Biöse ist hygroskopisch. Mit demselben wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Optische Bestimmung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ \times 10.3846 / 1.0261 \times 0.5230 = 0^\circ \text{ in Wasser.}$$

Optische Bestimmung nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure:

$$[\alpha]_D^{20} = +1.05^\circ \times 10 / 0.2584 = +40.64^\circ \text{ in Wasser.}$$

Das Drehungsvermögen einer äquinolekularen Lösung von Galaktose + Rhamnose beträgt: $[\alpha]_D = +46.2^\circ$.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0.10336 g Sbst.: 14.33 ccm n_{10} -KMnO₄ = 46.06 % der Glykose. — Nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 0.05168 g Sbst.: 11.70 ccm n_{10} -KMnO₄ = 74.12 % Glykose entsprechend.

⁴⁾ G. Zemplén, B. 59, 1258 [1926].

Die Mutterlauge B enthält nach den Daten der Reduktion vor der Hydrolyse 1.84 g der Biöse.

Acetylierung: Etwa $\frac{1}{3}$ der Lösung B wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, mit absol. Alkohol wiederholt entwässert, dann mit 0.8 g wasser-freiem Natriumacetat und 4 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. acetyliert und schließlich in 10 ccm Wasser gegossen. Nach dem Stehen über Nacht wird das Wasser gewechselt, wobei das Öl langsam erstarrt und sich zerpulvern läßt. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Erhalten 0.28 g.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0.1464 g Sbst.: 11.90 ccm n_{10} -KMnO₄ = 26.64 %, berechnet für Glykose. — Nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 0.0884 g Sbst.: 11.24 ccm n_{10} -KMnO₄ = 41.52 % der Glykose.

Rechnet man diese Zahlen um, so erhält man für die freie Rhamnosido-galaktose: 50.66 %, nach der Hydrolyse 78.95 % des Reduktionsvermögens der Glykose.

Die Ermittlung der gebundenen bzw. freien Zucker-Komponente in der Rhamnosido-galaktose

erfolgte durch eine Kombination der Willstätterschen jodometrischen Oxydation und der Methyl-furfurol-Destillation nach Tollens.

Die Oxydation wurde wie folgt ausgeführt: Zu 30 ccm der etwa 2-proz. Lösung der Biöse wurden 68 ccm n_{10} -Jodlösung zugesetzt und unter ständigem Umschütteln 105 ccm n_{10} -Natronlauge zugetropft. Man läßt 15 Min. stehen, säuert dann mit 10-proz. Schwefelsäure schwach an und schüttelt das freierwende Jod mit Chloroform aus. Dazu braucht man etwa 600—700 ccm Chloroform. Die wäßrige Lösung, die etwas mehr als 200 ccm beträgt, wird mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und der Methyl-furfurol-Destillation unterworfen. Die ersten 30 ccm des Destillats, die wenig Chloroform und etwas Jod enthalten, werden nicht mit dem Hauptdestillat vereinigt. Hierauf ersetzt man die abdestillierte Salzsäure mit 50 ccm 12-proz. Salzsäure und sammelt 300 ccm Destillat an.

Vorversuche: I. 0.28 g Galaktose werden unter den oben angeführten Bedingungen oxydiert, das ausgeschiedene Jod mit Chloroform extrahiert, dann 0.28 g Rhamnose zugesetzt und der Salzsäure-Destillation unterworfen. Das Destillat gibt mit Phloroglucin, sowie mit Barbitursäure die für Methyl-furfurol charakteristischen Fällungen.

II. 0.28 g Rhamnose werden jodometrisch oxydiert. Die nachfolgende Salzsäure-Destillation ergibt ein Destillat, das weder mit Phloroglucin, noch mit Barbitursäure einen Niederschlag bildet.

III. 0.28 g Galaktose werden oxydiert. Die Salzsäure-Destillation ergibt ein Destillat, das mit Phloroglucin und mit Barbitursäure keine Fällung erzeugt.

IV. 0.28 g Galaktose werden ohne vorherige Oxydation der Salzsäure-Destillation unterworfen. Das Destillat verhält sich gegen Phloroglucin und Barbitursäure negativ.

V. 0.28 g Rhamnose werden oxydiert, dann nach Entfernung des Jods 0.28 g Galaktose zugesetzt und der Salzsäure-Destillation unterworfen. Phloroglucin erzeugt keinen Niederschlag, die Lösung nimmt nur eine grünliche Farbe an.

VI. 0.28 g Galaktose werden oxydiert, das Jod entfernt, 0.28 g Rhamnose zugegeben und das Salzsäure-Destillat mit Phloroglucin versetzt. Es erscheint ein rotbrauner Niederschlag, der, im Gooch-Tiegel abgesaugt und 4 Stdn. bei 97° getrocknet, 0.1296 g wiegt.

Hauptversuche: 16 ccm der Lösung B (zweite Mutterlauge vom Umlösen der Biose), entspr. 0.56 g der Biose, werden auf 30 ccm verdünnt; dann wird wie oben angegeben oxydiert, das Jod entfernt und das Salzsäure-Destillat gewonnen. Mit Phloroglucin entsteht ein rotbrauner Niederschlag, seine Menge beträgt 0.0778 g.

10 ccm obiger Lösung werden mit Jodlösung oxydiert und der Jodüberschuß mit Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. In der Lösung sind ursprünglich 0.35 g der Biose vorhanden. Verbraucht wurden 18.20 ccm n_{100} -Jodlösung, entspr. 0.297 g der Rhamnosido-galaktose.

Die Versuche beweisen, daß, trotz erfolgter Oxydation der Biose, die gewonnene Bionsäure den Rhamnose-Komplex intakt enthält, mithin die Galaktose-Komponente freiliegen muß.

Nachweis der Galaktose: 10 ccm der Lösung B, entspr. 0.35 g Biose, werden mit 6.2 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade eingengt. Nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure von derselben Konzentration wird mit 1.5 ccm Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Die entstehende Schleimsäure wird auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und mit 2 ccm Wasser gewaschen. Erhalten 0.0841 g Schleimsäure.

Analysen des salzsauren Solanidins.

Die zur Analyse verwendete, exsiccator-trockne Substanz enthielt noch 0.26% Feuchtigkeit. Eine schärfere Trocknung verhinderte das genaue Abwägen auf der Mikrowage.

8.589 mg Sbst.: 24.10 mg CO₂, 7.94 mg H₂O. — 9.018 mg Sbst.: 25.29 mg CO₂, 8.36 mg H₂O. — 8.523 mg Sbst.: 23.94 mg CO₂, 7.88 mg H₂O.

Gef. C 76.53, 76.50, 76.60, H 10.34, 10.37, 10.34;

Mittelwert: 76.54% C, 10.35% H.

3.747 mg Sbst.: 0.91 ccm n_{100} -HCl (Kjeldahl). — 4.078 mg Sbst.: 1.03 ccm n_{100} -HCl. — 5.044 mg Sbst.: 1.25 ccm n_{100} -HCl.

Gef. N 3.40, 3.54, 3.47; Mittelwert: 3.47% N.

Auf die getrocknete Substanz umgerechnet, erhält man folgende Zahlen: 76.74% C, 10.35% H, 3.48% N, 8.81% Cl; dies entspricht einer Formel C₂₆H₄₂ONCl für das Chlorhydrat und C₂₆H₄₁ON für das Solanidin.

355. Adolf Sonn: Über die Phloracetophenon-monomethyläther und das vermeintliche Oxy-päonol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Den vor einiger Zeit beschriebenen Phloracetophenon-monomethyläthern¹⁾ mit den Schmp. 136—137⁰ und 205—207⁰ wurden damals vorläufig die Formeln I und II gegeben²⁾. Die Richtigkeit dieser Formeln habe ich jetzt durch Reaktionen, die folgendes Schema wiedergibt, bewiesen:

¹⁾ Sonn und Bülow, B. 58, 1691 [1925].

²⁾ Es ist hier nur die Stellung des Methyl-Restes berücksichtigt.