

## 56. Clemens Schöpf und Roland Herrmann: Zur Kenntnis des Solanidins.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule in Darmstadt.]  
(Eingegangen am 13. Januar 1933.)

Die Ankündigung einer Arbeit über das Solanidin, das Aglucon des Gluco-alkaloids Solanin der Kartoffel, durch H. Dieterle und K. Schaffnit<sup>1)</sup> veranlaßt uns, einige Umwandlungen des Solanidins, die in der Dissertation des einen von uns beschrieben sind<sup>2)</sup>, schon jetzt mitzuteilen. Das von uns verwandte Solanidin wurde durch Hydrolyse des Solanins von E. Merck (Solanin puriss. cryst.) dargestellt. Es ist nach Oddo<sup>3)</sup> genauer als „Solanidin t“ zu bezeichnen, da das Solanin nach einer freundlichen Mitteilung der Firma E. Merck aus *Solanum tuberosum* dargestellt worden war.

Die Summenformel des Solanidins ist von G. Zemplén und A. Gerecs<sup>4)</sup>, die sich speziell mit der Frage der Bindungsart der Zuckerreste im Solanin befaßt haben, und von Dieterle und Schaffnit zu  $C_{26}H_{41}ON$  angegeben worden<sup>5)</sup>. Unsere Analysen<sup>6)</sup> des Solanidins und der daraus gewonnenen Derivate und Umwandlungsprodukte stimmen aber im ganzen so viel besser auf die homologe Formel  $C_{27}H_{43}ON$  für das Solanidin, daß wir diese im folgenden benutzen. Zum Vergleich sind im experimentellen Teil jeweils auch die theoretischen Werte für die Solanidin-Formeln  $C_{28}H_{41}ON$  und  $C_{28}H_{45}ON$  angegeben.

Solanidin ist eine gesättigte tertiäre Base, in der wir ebensowenig wie Dieterle und Schaffnit eine *N*-Methyl-Gruppe nachweisen konnten. Das einzige Sauerstoffatom der Base liegt in Form eines alkoholischen Hydroxyls vor, das im Solanin die Bindung des Solanidins an die Rhamnosido-galaktosidoglucose vermittelt. Das alkoholische Hydroxyl läßt sich leicht verestern; wir haben eine kristallisierte basische Mono-formyl-, Mono-acetyl- und Monopalmityl-Verbindung des Solanidins dargestellt. Beim trocknen Erhitzen des Solanidin-Chlorhydrats, besser beim Destillieren von Palmityl-solanidin oder dessen Chlorhydrat im Vakuum, wird das alkoholische Hydroxyl als Wasser abgespalten, wobei das schön kristallisierte Solaniden,  $C_{27}H_{41}N$ , vom Schmp. 166–167<sup>o</sup> erhalten wird. Es geht bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff glatt in das gesättigte Solanidan vom Schmp. 161–162<sup>o</sup> über.

Das von uns dargestellte Solaniden zeigt nach Schmelzpunkt und Analyse Ähnlichkeit mit dem von Dieterle und Schaffnit aus Kartoffelkeimen isolierten Solanthren vom Schmp. 172<sup>o</sup> <sup>7)</sup>, sodaß die Identität der beiden Verbindungen nicht ausgeschlossen erscheint. Vielleicht sind sie aber auch Isomere, die sich möglicherweise nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden. Das Solanidan könnte andererseits vielleicht

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. **270**, 550 [1932].

<sup>2)</sup> Dissertat. R. Herrmann „Über die Konstitution des Solanidins“, Univers. München, Dezember 1932. <sup>3)</sup> vergl. B. **62**, 267 [1929]. <sup>4)</sup> B. **61**, 2294 [1928].

<sup>5)</sup> Diese Summenformel kommt der von C. Zweniger u. A. Kind, A. **118**, 129 [1861], errechneten sehr nahe.

<sup>6)</sup> Sie sind von Hru. Dr. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf ausgeführt worden.

<sup>7)</sup> a. a. O.; Dieterle u. Schaffnit schreiben dem Solanthren auf Grund ihrer Analysen die Formel  $C_{26}H_{39}N$  bzw.  $C_{27}H_{41}N$ . Ihre Analysen-Zahlen stimmen aber noch besser auf die Formel  $C_{26}H_{39}N$  bzw.  $C_{27}H_{41}N$ . Ihre Werte für Dihydro-solanthrenen passen dagegen wieder besser auf  $C_{26}H_{43}N$ , d. h. also auf die Formel  $C_{26}H_{41}N$  für Solanthren.

identisch sein mit dem von Dieterle und Schaffnit durch Hydrieren von Solanthren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff dargestellten Dihydro-solanthren vom Schmp. 163°. Diese Fragen werden sich nur durch den direkten Vergleich der Verbindungen beantworten lassen.

Um die Natur der alkoholischen Hydroxygruppe des Solanidins festzustellen, haben wir es der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Dabei wird jedoch bei Anwendung von 2 Sauerstoff-Äquivalenten der größte Teil des Solanidins unverändert zurückgewonnen. Eine annähernd quantitative Verfolgung der Oxydation zeigte, daß sowohl in schwefelsaurer als in Eisessig-Lösung nicht weniger als 10 Sauerstoffatome mit ungefähr gleichbleibender Geschwindigkeit verbraucht werden. Solanidin enthält demnach offenbar leicht oxydierbare, an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome. Das Oxydationsprodukt, anscheinend eine Amino-säure, haben wir noch nicht kristallisiert erhalten können. Die Überführung des Solanidins in ein Keton und damit der Nachweis, daß das alkoholische Hydroxyl des Solanidins ein sekundäres ist, gelang schließlich durch Dehydrierung mit Kupfer nach dem Verfahren, das W. A. Sexton zur Überführung von Cholesterin in Cholestenon gedient hat<sup>8)</sup>. Das so in guter Ausbeute gewinnbare Solanidon vom Schmp. 218° wurde durch ein Oxim und Semicarbazon charakterisiert.

Bei der Kondensation von Solanidon mit Benzaldehyd oder Piperonal haben wir nur amorphe, gelbe Kondensationsprodukte erhalten. Mit Amylnitrit wird aus Solanidon in Eisessig-Salzsäure in schlechter Ausbeute eine Verbindung erhalten, deren Analyse darauf hindeutet, daß zwei Isonitroso-reste eingetreten sind, und daß weiter noch ein Wasserstoffatom des Solanidons durch  $-O.CO.CH_3$  ersetzt worden ist. Glatt und übersichtlich reagiert Solanidon mit Amylnitrit und Natriumalkoholat, wobei ein schön kristallisiertes Di-isonitroso-solanidon erhalten wird. Damit ist der Nachweis erbracht, daß im Solanidon die Atomgruppierung  $.CH_2.CO.CH_2.$  und im Solanidin entsprechend die Gruppierung  $.CH_2.CH(OH).CH_2.$  vorliegt.

Einen glatten Ersatz des alkoholischen Hydroxyls durch Halogen haben wir noch nicht erreichen können. Mit überschüssigen Phosphor-pentachlorid wurde eine kristallisierte Verbindung von der Formel eines Trichlor-solanidans erhalten, deren Bildung durch die Annahme verständlich wird, daß nicht nur das alkoholische Hydroxyl durch Chlor ersetzt worden ist, sondern daß außerdem noch zwei an Kohlenstoff gebundene, besonders reaktionsfähige Wasserstoffatome gegen Chlor ausgetauscht worden sind.

Der Hofmannsche Abbau des aus den Komponenten bei 130° in quantitativer Ausbeute entstehenden Solanidin-Jodmethylats zu einer *des*-Base ist uns nicht gelungen. Mit und ohne Alkali-Zusatz wurde aus dem Methylhydroxyd unter Methanol-Abspaltung Solanidin zurückgebildet.

Der Bromcyan-Abbau des Acetyl-solanidins und Solanidans, der erst bei etwa 130° einsetzt, führt bei beiden Verbindungen in nicht sehr guter Ausbeute zu kristallisierten Neutralkörpern, die aber beide mehr Brom enthalten als der Formel eines einfachen Bromcyan-Einlagerungsproduktes entspricht. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Unter der Voraussetzung, daß Solanidin keinen aromatischen Ring hat, ergibt sich aus seiner Formel, daß es nicht weniger als 7 Ringe einschließlich etwaiger stickstoff-haltiger Ringe enthält. Außerdem müssen noch Seiten-

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2825.

ketten vorhanden sein. Eine Bestimmung der an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen nach dem Verfahren von R. Kuhn und F. l'Orsa<sup>9)</sup> ergab nämlich 2.2 Mol. flüchtige Säure, was auf die Gegenwart von mindestens 3 C-Methylgruppen im Solanidin hinweist. Es bleiben demnach für die 7 Ringe des Solanidins nur höchstens 24 Kohlenstoffatome und 1 Stickstoffatom übrig, was einem sehr kondensierten Ringsystem entsprechen würde. Die energische Dehydrierung des Solanidins oder seiner Umwandlungsprodukte, die wir beabsichtigen, könnte hier weiterführen.

Bemerkenswert ist schließlich noch eine Farbreaktion des Solanidins, nämlich die Violettfärbung, die es in konz. Salzsäure beim Stehen an der Luft zeigt. Sie ähnelt sehr der Violettfärbung, die das Samandarin, das Alkaloid des Feuer-Salamanders unter denselben Bedingungen gibt, und könnte darauf hindeuten, daß das Samandarin der Formel  $C_{19}H_{31}O_2N$ , das mehrere hydrierte Ringe enthält, dem Solanidin wenigstens teilweise in seiner Konstitution analog ist.

Die Untersuchung des Solanidins wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Gewährung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Firma E. Merck für ihr Entgegenkommen bei der Überlassung von Solanin.

### Beschreibung der Versuche.

Solanidin: 100 g Solanin puriss. cryst. von E. Merck werden mit 330 ccm vergälltem Alkohol, 550 ccm Wasser und 100 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. im Wasserbade zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen können 45.4 g (93 % d. Th.) Solanidin-Chlorhydrat vom Schmp. 335<sup>0</sup> (unkorr.) durch Absaugen gewonnen werden. Es läßt sich aus Äthylalkohol-Wasser (1:2) umkrystallisieren.

3.369 mg Sbst. (bei 100<sup>0</sup> im Vak. keine Abnahme): 9.33 mg CO<sub>2</sub>, 3.19 mg H<sub>2</sub>O,  
 $C_{26}H_{42}ONCl$  (419.8). Ber. C 74.32, H 10.09.  
 $C_{27}H_{44}ONCl$  (433.8). „ „ 74.69, „ 10.22.  
 $C_{28}H_{46}ONCl$  (447.8). „ „ 75.03, „ 10.35.  
 Gef. „ 74.72, „ 10.59<sup>10)</sup>.

Zur Darstellung der freien Base werden 45 g des bei der Hydrolyse ausfallenden Chlorhydrats in 1820 ccm Methanol heiß gelöst und mit 120 ccm 1-n. methylalkohol. Natronlauge versetzt. Man kühlt auf 0<sup>0</sup> ab, saugt a<sup>3</sup> (33.6 g vom Schmp. 200—212<sup>0</sup>) und reinigt das Solanidin durch Extraktion mit absol. Äther aus der Hülse oder durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmp. der reinen Base 218—219<sup>0</sup>.

5.051, 3.373 mg Sbst. (bei 100<sup>0</sup> im Vak. keine Abnahme): 15.08, 10.09 mg CO<sub>2</sub>, 4.93, 3.30 mg H<sub>2</sub>O. — 3.142, 3.669 mg Sbst.: 0.096, 0.115 ccm N (21<sup>0</sup>, 20<sup>0</sup>, 749 mm, 749 mm).

$C_{26}H_{41}ON$ (383.3).	Ber. C 81.39,	H 10.78,	N 3.65.
$C_{27}H_{43}ON$ (397.3).	„ „ 81.54,	„ 10.91,	„ 3.53.
$C_{28}H_{45}ON$ (411.4).	„ „ 81.68,	„ 11.03,	„ 3.41.
	Gef. „ 81.42, 81.58,	„ 10.92, 10.95,	„ 3.50, 3.60.

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 847 [1931].

<sup>10)</sup> R. Firbas fand für umkrystallisiertes Solanidin-Chlorhydrat 74.40, 74.62, 74.57 C und 10.19, 10.03, 10.31 H (Monatsh. Chem. 10, 549, 553 [1889]).

Solanidin löst sich in viel konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe. Eine konzentriertere Lösung erscheint orangerot.

Solanidin-Jodmethylat wird in quantitativer Ausbeute durch 5-stdg. Erhitzen von 1.0 g Solanidin mit 2 ccm Jodmethyl und 2 ccm Xylol auf 130–140°, Fälln mit Äther und Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol erhalten. Schmp. 285–286°.

5.003 mg Sbst. (bei 150° im Vak. Abnahme 0.3%): 11.45 mg CO<sub>2</sub>, 3.85 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>ONJ (525.3). Ber. C 61.68, H 8.44.  
 C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>ONJ (539.3). „ „ 62.30, „ 8.60.  
 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>ONJ (553.3). „ „ 62.89, „ 8.74.  
 Gef. „ 62.22, „ 8.61.

Formyl-solanidin: 1 g Solanidin wird 3 Stdn. mit der 10-fachen Menge 85-proz. Ameisensäure zum Sieden erhitzt. Eindampfen im Vakuum, Lösen in Wasser, Fälln mit Soda, Ausäthern. Äther-Rückstand mit Methanol anreiben, aus absol. Aceton umkrystallisieren. Schmp. 168–169°.

4.582 mg Sbst. (bei 100° im Vak. keine Abnahme): 13.33 mg CO<sub>2</sub>, 4.24 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N (411.3). Ber. C 78.77, H 10.05.  
 C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N (425.3). „ „ 78.99, „ 10.19.  
 C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N (439.4). „ „ 79.20, „ 10.32.  
 Gef. „ 79.34, „ 10.35.

Acetyl-solanidin: 10 g Solanidin werden in der 10-fachen Menge Pyridin mit 40 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Man gießt in viel Wasser, macht ammoniakalisch, saugt die krystallisierte Acetylverbindung ab und krystallisiert aus Alkohol um. Schmp. 206–208°<sup>11)</sup>.

4.222 mg Sbst. (bei 100° im Vak. keine Abnahme): 12.32 mg CO<sub>2</sub>, 3.80 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N (425.3). Ber. C 78.99, H 10.19.  
 C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N (439.4). „ „ 79.20, „ 10.32.  
 C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N (453.4). „ „ 79.40, „ 10.45.  
 Gef. „ 79.58, „ 10.07.

Palmityl-solanidin: 16.5 g Solanidin werden in 36 g, im Hochvakuum destilliertes Palmitylchlorid<sup>12)</sup> eingetragen, die Mischung 2–3 Stdn. auf 150° erhitzt. Man fällt mit absol. Äther 27 g des Chlorhydrats der Palmitylverbindung, das aus Aceton umkrystallisiert werden kann. Schmp. 225–226°.

4.770 mg Sbst. (bei 100° im Vak. keine Abnahme): 13.395 mg CO<sub>2</sub>, 4.72 mg H<sub>2</sub>O. — 3.205 mg Sbst.: 0.170 mg Cl.

C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub>NCl (658.0). Ber. C 76.59, H 11.03, Cl 5.38.  
 C<sub>43</sub>H<sub>74</sub>O<sub>2</sub>NCl (672.1). „ „ 76.78, „ 11.10, „ 5.28.  
 C<sub>44</sub>H<sub>76</sub>O<sub>2</sub>NCl (686.1). „ „ 76.96, „ 11.17, „ 5.17.  
 Gef. „ 76.58, „ 11.07, „ 5.30.

Die freie Base läßt sich aus Äthylalkohol umkrystallisieren; Schmp. 83°.

5.020 mg Sbst. (bei 15° im Vak. keine Abnahme): 14.90 mg CO<sub>2</sub>, 5.19 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>42</sub>H<sub>71</sub>O<sub>2</sub>N (621.6). Ber. C 81.08, H 11.51.  
 C<sub>43</sub>H<sub>73</sub>O<sub>2</sub>N (635.6). „ „ 81.19, „ 11.57.  
 C<sub>44</sub>H<sub>75</sub>O<sub>2</sub>N (649.6). „ „ 81.28, „ 11.64.  
 Gef. „ 80.95, „ 11.57.

Solaniden: Beim Erhitzen von trockenem Solanidin-Chlorhydrat auf 360° beobachtet man Wasser- und Salzsäure-Abspaltung; zugleich subli-

<sup>11)</sup> Die Verbindung dürfte Firbas, *Monatsh. Chem.* **10**, 559 [1889], schon in Händen gehabt haben: er beschreibt sie als „Diacetyl-solanidin“ und gibt ihr die Formel C<sub>40</sub>H<sub>59</sub>O<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N. <sup>12)</sup> Dargestellt nach Krafft, *B.* **17**, 1379 [1884].

miert in den Hals des Gefäßes eine Base, die, aus Aceton umkrystallisiert, bei 166–167° schmilzt. Sie wird in besserer Ausbeute durch Erhitzen des Palmityl-solanidin-Chlorhydrats erhalten. 5.4 g des rohen Chlorhydrats werden im Säbelkolben im Metallbade geschmolzen. Man erhitzt im Laufe von  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Stde. auf 265–270° Badtemperatur in einem Vakuum von 50 mm, verbessert dann das Vakuum auf 11 mm und destilliert die abgespaltene Palmitinsäure (2.0 g = 95 % d. Th. vom Schmp. 60–61°) durch Erhitzen bis auf 290–300° über. Die Destillation der zurückbleibenden Solaniden-Base erfolgt anschließend im Hochvakuum von 0.02 mm. Solaniden destilliert bei 206–210° bei einer Badtemperatur von 250–260° über (2.1 g = 70 % d. Th.), wird durch Anreiben mit Aceton zur Krystallisation gebracht und aus Aceton umkrystallisiert.

Das mit Aceton angeriebene Rohprodukt schmilzt im allgemeinen bereits bei etwa 150–160°. Das könnte darauf hindeuten, daß es aus einem Gemisch zweier isomerer Solanidene besteht, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden. Wir möchten es auch dahingestellt sein lassen, ob der von uns beobachtete höchste Schmelzpunkt für Solaniden (166–167°) nicht durch häufiges Umkrystallisieren noch weiter erhöht werden kann.

Die Destillation des freien Palmityl-solanidins führt in 60-proz. Ausbeute zu derselben Base vom Schmp. 167°.

5.168 mg Subst. (bei 100° im Vak. Abnahme 0.6 %): 16.11 mg CO<sub>2</sub>, 5.03 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>N (365.3). Ber. C 85.40, H 10.76.  
 C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>N (379.3). „ „ 85.41, „ 10.90.  
 C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>N (393.3). „ „ 85.42, „ 11.02.  
 Gef. „ 85.02, „ 10.89.

Das Chlorhydrat des Solanidens schmilzt, aus Aceton umkrystallisiert, über 300°. 4.639 mg Subst. (bei 100° im Vak. Abnahme 4.7 %; ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.9 %): 13.225 mg CO<sub>2</sub>, 4.09 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>NCl (401.7). Ber. C 77.65, H 10.03.  
 C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>NCl (415.8). „ „ 77.92, „ 10.18.  
 C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>NCl (429.8). „ „ 78.17, „ 10.32.  
 Gef. „ 77.75, „ 9.86.

Solaniden-Jodmethylat bildet sich in absol. Benzol schon in der Kälte aus den Komponenten. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Essigester 270°.

Solaniden entfärbt im Gegensatz zu Solanidin in schwefelsaurer Lösung Permanganat sofort. In viel konz. Schwefelsäure löst es sich mit rötlich-gelber Farbe. Oxydationsversuche mit Permanganat und Ozon führten nicht zu krystallisierten Verbindungen.

Solanidan: 1.2 g Solaniden in 125 ccm Alkohol werden mit einigen Kubikzentimetern 2-n. Essigsäure und Natriumacetat, 0.19 g Palladium auf Bariumsulfat und 2 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung versetzt und unter Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung kommt nach Aufnahme von 68 ccm Wasserstoff (korr.; ber. für 1 H<sub>2</sub> 67.2 ccm) zum Stillstand. Die Aufarbeitung lieferte in quantitativer Ausbeute Solanidan vom Schmp. 157–158°, der beim Umkrystallisieren aus Aceton auf 161–162° stieg.

4.635 mg Subst. (bei 100° im Vak. Abnahme 5.0 %; ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.7 %): 14.485 mg CO<sub>2</sub>, 4.82 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>N (367.3). Ber. C 84.94, H 11.25.  
 C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>N (381.3). „ „ 84.96, „ 11.36.  
 C<sub>28</sub>H<sub>45</sub>N (395.4). „ „ 84.98, „ 11.47.  
 Gef. „ 85.23, „ 11.64.

Solanidan ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat in der Kälte beständig. Es löst sich im Gegensatz zu Solanidin und Solaniden farblos in viel konz. Schwefelsäure. Es gibt mit Solaniden keine Schmelzpunkts-Depression.

Solanidon: 3.0 g Solanidin werden mit 4.5 g Naturkupfer C (Kahlbaum) innigst verrieben und im Schwertkolben bei 11 mm im Laufe von  $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{4}$  Stde. von 160—170° bis auf 290—300° (Badtemperatur; Metallbad) erhitzt. Sobald bei etwa 300° die Base überzudestillieren beginnt, wird unterbrochen und die Destillation im Hochvakuum von 0.1 mm fortgesetzt. Von einer Badtemperatur von 230—235° an, die zum Schluß bis auf etwa 270° gesteigert werden muß, destilliert Solanidon mit dem Sdp. 206—210° über. Das harzige Destillat (2.55 g = 85 % d. Th.) krystallisiert beim Anreiben mit Aceton. Aus Alkohol Prismen vom Schmp. 218°. Mit Solanidin, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisiert, tritt eine Depression um 20—25° ein.

4.951 mg (bei 100° im Vak. Abnahme 1 %), 4.756 mg (exsiccator-trockne) Sbst.:  
14.94, 14.31 mg CO<sub>2</sub>, 4.68, 4.31 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>26</sub> H <sub>39</sub> ON (381.3).	Ber. C 81.82,	H 10.31.
C <sub>27</sub> H <sub>41</sub> ON (395.3).	„ „ 81.96,	„ 10.45.
C <sub>28</sub> H <sub>43</sub> ON (409.3).	„ „ 82.08,	„ 10.59.
	Gef. „ 82.30, 82.06,	„ 10.58, 10.14.

Solanidon-oxim wird erhalten, wenn man Solanidon in Wasser und etwas Eisessig löst und mit einer kalt gesättigten, mit Natriumacetat versetzten Hydroxylamin-Chlorhydrat-Lösung mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur stehen läßt. Das auskrystallisierte Oxim-Chlorhydrat wird abgesaugt, in Wasser mit Ammoniak zersetzt, die Base in Äther aufgenommen, der Äther-Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 228°.

3.265, 3.189 mg Sbst. (bei 100° im Vak. keine Abnahme): 0.183, 0.182 ccm N (19.5°, 21°, 766 mm, 755 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> ON <sub>2</sub> (396.3).	Ber. N 7.07.
C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> ON <sub>2</sub> (410.3).	„ „ 6.83.
C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> ON <sub>2</sub> (424.4).	„ „ 6.60.
	Gef. „ 6.60, 6.58.

Solanidon-semicarbazon: 0.1 g Solanidon in 96-proz. Alkohol werden mit 0.1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in 50-proz. Alkohol 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Man fällt mit Soda, äthert aus und erhält als Äther-Rückstand 0.09 g des Semicarbazons vom Schmp. 235°, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 237° steigt.

3.154, 2.889 mg Sbst. (bei 100° im Vak. keine Abnahme): 0.317, 0.305 ccm N (22°, 22°, 766 mm, 755 mm).

C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> ON <sub>4</sub> (438.3).	Ber. N 12.78.
C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> ON <sub>4</sub> (452.4).	„ „ 12.40.
C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> ON <sub>4</sub> (466.4).	„ „ 12.01.
	Gef. „ 11.72, 12.13.

Bei der Einwirkung von Brom auf Solanidon wurden keine krystallisierten Derivate erhalten.

Amylnitrit wurde auf Solanidon zuerst in der Weise zur Einwirkung gebracht, nach der Willstätter Di-isonitroso-tropinon aus Tropinon dargestellt hat<sup>13)</sup>. 0.4 g Solanidon und 0.4 g Amylnitrit werden in 3 ccm Eisessig gelöst, dazu bei 0° weiter 3.5 ccm eines bei 0° mit Salzsäure-Gas gesättigten Eisessigs gegeben. Nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei 0° wird mit viel Äther ein Chlorhydrat gefällt, das aus Methanol beim Einengen einheitlich krystallisiert mit dem Schmp. 330—335° erhalten wird. Die Analyse deutet

<sup>13)</sup> B. 30, 2699 [1897].

darauf hin, daß zwei Isonitrosoester eingetreten sind und ein Wasserstoffatom, offenbar durch eine oxydierende Einwirkung der salpetrigen Säure, durch den Rest  $-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ersetzt worden ist.

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$  (547.8). Ber. C 63.53, H 7.73, N 7.67. Gef. C 63.32, H 7.67, N 7.89.

Versuche, durch Verseifen mit Alkali oder durch Beckmannsche Umlagerung die Verbindung weiter umzuwandeln, ergaben keine kristallisierten Substanzen.

Di-isonitroso-solanidon: In einer Druckflasche werden 1.0 g fein gepulvertes Solanidon in 20 ccm absol. Alkohol suspendiert, mit 1.0 g frisch destilliertem Amylnitrit und dann mit 0.3 g Natrium in 15 ccm absol. Alkohol versetzt, im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $80^\circ$  erhitzt und 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen. Das Solanidon geht dabei in Lösung. Man saugt von einer geringen Menge Bodenkörper ab, versetzt mit Wasser, dampft den Alkohol im Vakuum ab, fällt aus der alkalischen wäßrigen Lösung die Base mit Ammoniumchlorid und äthert aus. Der Äther hinterläßt 0.7 g der Di-isonitroso-verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $238^\circ$  unt. Zers. schmilzt. Da sie noch schwach gelb gefärbt ist und bei der Analyse nicht ganz stimmende Zahlen, sowie einen Asche-Rückstand gibt (gef. nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  im Vak. 72.1 C, 8.9 H, 8.75 N), wird sie mit absol. Äther aus der Hülse extrahiert, wobei ein kleiner, unlöslicher Rückstand (Na-Salz?) bleibt, und durch Einengen des Äthers auf ein kleines Volumen nochmals umkrystallisiert. Schmp. jetzt  $242^\circ$ .

4.980, 3.227, 1.850 mg Sbst. verloren bei  $100^\circ$  im Vak. 0.190, 0.059, 0.058 mg.

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  3.93. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  3.8, 1.8<sup>14)</sup>, 3.1.

4.790 mg getr. Sbst.: 12.58 mg  $\text{CO}_2$ , 3.61 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.168, 1.792 mg getr. Sbst.: 0.238, 0.142 ccm N ( $20^\circ$ , 21<sup>0</sup>, 758 mm, 749 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{N}_3$  (439.3). Ber. C 71.02, H 8.48, N 9.56.

$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{N}_3$  (453.3). „ „ 71.47, „ 8.67, „ 9.27.

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{N}_3$  (467.3). „ „ 71.90, „ 8.84, „ 8.99.

Gef. „ 71.62, „ 8.43, „ 8.73<sup>14)</sup>, 9.07.

In Alkali löst sich die farblose Di-isonitroso-verbindung mit intensiv citronengelber Farbe.

Trichlor-solanidan: 2.8 g Solanidin (im Vak. getrocknet) werden in 10 ccm destilliertes Phosphoroxychlorid eingetragen, wobei unter Selbsterwärmung Lösung der Base erfolgt. Nach dem Eintragen von 1.7 g Phosphorpentachlorid (1.1 Mol.) wird  $1\frac{1}{2}$  Stdn. im Wasserbade erwärmt. Eine Probe ergab beim Aufarbeiten noch unverändertes Solanidin. Daher wurde nochmals die gleiche Menge Phosphorpentachlorid zugesetzt, nochmals 1 Stde. erwärmt und schließlich nach Zusatz eines dritten Mols Pentachlorid noch weitere  $\frac{3}{4}$  Stdn. erhitzt. Man dampft im Vakuum ein, zersetzt mit Wasser, äthert ammoniakalisch aus und kristallisiert den Äther-Rückstand aus Aceton um. Schmp.  $188-190^\circ$ ; bei  $200^\circ$  wird die Schmelze wieder fest (HCl-Abspaltung und Bildung eines Chlorhydrats?), um bei etwa  $270^\circ$  endgültig zu schmelzen.

5.331 mg Sbst. (bei  $100^\circ$  im Vak. getr.): 13.02 mg  $\text{CO}_2$ , 4.08 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.286 mg Sbst.: 0.721 mg Cl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NCl}_3$  (470.7). Ber. C 66.29, H 8.14, Cl 22.60.

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{NCl}_3$  (484.7). „ „ 66.85, „ 8.32, „ 21.95.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{NCl}_3$  (498.7). „ „ 67.37, „ 8.49, „ 21.33.

Gef. „ 66.61, „ 8.56, „ 22.01.

<sup>14)</sup> Bei dieser Analyse scheint nicht ganz zu Ende getrocknet worden zu sein. In Übereinstimmung damit ist der Stickstoff-Wert dieser Analyse niedriger.

Mit Phosphortribromid haben wir aus Solanidin nur eine geringe Menge eines nicht einheitlichen, krystallisierten Umwandlungsproduktes erhalten.

Die Bestimmung von *C*-Methylgruppen im Solanidin wurde nach dem Verfahren B von R. Kuhn und F. l'Orsa<sup>15)</sup> durch Hrn. Dr. H. Roth im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung in Heidelberg durchgeführt<sup>16)</sup>. 0,3381 g im Vak. getr. Solanidin wurden mit 25 ccm Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) und 100 ccm 5-*n*. Chromsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann auf 250 ccm verdünnt. Die Bestimmung der Essigsäure in 150 ccm ergab, daß, auf die gesamte Einwage umgerechnet, 19,38 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure entstanden waren. Das entspricht 2,25 Mol. Essigsäure aus 1 Mol. Solanidin.

### 57. M. H. Palomaa und T. O. Herna: Studien über äther-artige Verbindungen, VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Hydrolyse der Alkyl-formyl-formale.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 28. Dezember 1932.)

Die Hydrolysen-Geschwindigkeit der Alkyl-acyl-formale, d. h. der Äther-ester des Methylenglykols,  $R.O.CH_2.O.CO.R'$ , ist in den Fällen, in welchen die Acylgruppe ein Acetyl<sup>2)</sup>, <sup>3)</sup>, Propionyl<sup>2)</sup> oder Alkoxyacetyl<sup>4)</sup> war, schon früher untersucht worden. Ein auffallender Befund dabei war, daß das Radikal R der Alkoxymethylgruppe die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse in hohem Maße beeinflusste, da das Methyl eine mehr als 3-mal geringere Geschwindigkeit bewirkt, als die übrigen primärgelassenen Alkyle. Dieselbe Ordnungsfolge ist bei der Hydrolyse der Dialkyl-formale  $R.O.CH_2.O.R$  gefunden worden<sup>5)</sup>, doch war hier die Differenz, den zwei Alkylgruppen entsprechend, ca. 2-mal so hoch. Auf Grund verschiedener Befunde wurde geschlossen, daß die Alkyl-acyl-formale sowohl eine Ester-, als auch eine Acetal-Hydrolyse erleiden<sup>3)</sup>. Aus den Temperatur-Koeffizienten wurde dagegen der Schluß gezogen, daß die Hydrolyse dieser Verbindungen durchaus nicht eine Ester-Hydrolyse, sondern die Hydrolyse eines besonderen Typus ist<sup>4)</sup>. Wir haben nunmehr eine Lösung dieser Frage auf dem Wege angestrebt, daß die Ester-Hydrolyse durch Einführung der Formylgruppe  $-CHO$ , also  $R' = H$ , die Acetal-Hydrolyse dagegen durch Variieren des Radikals R gemäß der Folge  $Cl.CH_2.CH_2- < CH_3- < C_nH_{2n+1}.CH_2- < (CH_3)_2CH-$  weitgehend verändert werden soll<sup>6)</sup>.

In nachstehender Zusammenstellung bedeuten  $k_{15}$ ,  $k_{25}$  und  $k_{35}$  die auf 1-*n*. Salzsäure reduzierten Konstanten der Hydrolysen-Geschwindigkeit in

<sup>15)</sup> Ztschr. angew. Chem. **44**, 847 [1931].

<sup>16)</sup> Für die Ausföhrung der Analyse sind wir Hrn. Dr. Roth zu großem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: Palomaa u. Kantola, B. **65**, 1593 [1932].

<sup>2)</sup> Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae A IV, Nr. 2 [1913]; vergl. auch V, Nr. 4 [1914], und X, Nr. 16 [1917].

<sup>3)</sup> Skrabal u. Belavić, Ztschr. physikal. Chem. **103**, 451 [1923]; Skrabal, Brunner u. Airoldi, *ibid.* **111**, 109 [1924].

<sup>4)</sup> Einar J. Salmi, Dissertat. (finnisch), Turku 1932.

<sup>5)</sup> Skrabal u. Schiffrer, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 312 [1921]; Skrabal u. Eger, *ibid.* **122**, 354 [1926].

<sup>6)</sup> Es war vorauszusehen, daß das  $\beta$ -Chloräthyl in der Kombination  $Cl.CH_2.CH_2.O-$ , in welcher es ein Reaktionsminimum der Reihe  $Cl.[CH_2]_n.O-$  hervorruft, die Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu den Alkylen herabsetzen würde; vergl. Palomaa, Dissertat., Helsinki 1908, und Annal. Acad. Scient. Fennicae A IV, Nr. 2 [1913]; Karvonen, B. **42**, 687 [1909]; Conant u. Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 235 [1924] u. a. m. — Über den Einfluß des Isopropyls vergl. Skrabal u. Eger, l. c.