

154. Arnulf Soltys: Über das Solanidin.

[Aus d. Medizin.-chem. Institute d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 10. April 1933.)

In der letzten Zeit sind zwei Arbeiten über das Solanidin¹⁾ aus Kartoffeln erschienen, welche die ersten weiteren Kenntnisse über die Eigenschaften dieses Alkaloides lieferten. Ich bin seit einiger Zeit²⁾ mit dem Studium dieser Substanz beschäftigt und gebe im folgenden meine Ergebnisse bekannt.

Meine Analysen des Solanidins und die seiner Derivate stehen in vollster Übereinstimmung mit denen von Schöpf und Herrmann. Auf Grund dieser Analysen ist die Formel $C_{27}H_{43}ON$ der beste Ausdruck für die Zusammensetzung des Solanidins. Gleichwohl kann aber die um eine Methylengruppe ärmere Formel von Zemplén und Gerecs³⁾ noch nicht völlig ausgeschlossen werden. Eine Methylimidgruppe konnte auch ich im Solanidin nicht nachweisen. In Übereinstimmung mit Schöpf und Herrmann erhielt ich beim Hofmannschen Abbau des Solanidin-Methyl-ammonium-hydroxyds durch Erhitzen auf 130° unter Abspaltung von Methanol Solanidin zurück. Erhitzt man aber rasch auf 280° , so erhält man eine bei 169° (unkorr.) schmelzende Substanz von der Zusammensetzung des Solanidins, die ich Iso-solanidin nenne.

Solanidin gibt zwar nicht die Permanganat-Reaktion auf doppelte Bindungen, vermag aber bei energischer katalytischer Reduktion 2 Mol. Wasserstoff aufzunehmen. Das dabei entstehende Tetrahydro-solanidin schmilzt bei 222° (unkorr.) und gibt mit Solanidin (Schmp. 219°) eine Depression von 23° . In seinen Löslichkeits-Eigenschaften gleicht es dem Solanidin; es bildet Salze mit Säuren und liefert ein Monojodmethylat.

Solanidin ist demnach eine doppelt ungesättigte, tertiäre Base mit einer sekundären Hydroxylgruppe von der Zusammensetzung $C_{27}H_{43}ON$. Durch den Nachweis von zwei Doppelbindungen reduziert sich die unwahrscheinlich hohe Zahl von 7 Ringen im Molekül⁴⁾ auf 4, oder unter Berücksichtigung des Stickstoffatoms auf höchstens 5.

In den Mutterlaugen des aus Solanin „Merck“ durch Verseifung mit Salzsäure dargestellten Solanidins fanden wir in einer Menge von 25% des isolierten reinen Solanidins eine sauerstoff-freie Base vom Schmp. 170° (unkorr.). Diese ist ebenfalls tertiär und hat die Zusammensetzung $C_{25}H_{39}N$. Sie ist ohne Zweifel identisch mit dem von Dieterle und Schaffnit aus Kartoffel-Keimen direkt isolierten Solanthren. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die Analysen des Solanthrens, zusammen mit denen seiner Derivate auf die Formel mit 25 C-Atomen deuten, während die Solanidin-Analysen der Formel mit 27 C-Atomen entsprechen. Dieterle und Schaffnit haben sich für die Formel $C_{26}H_{41}N$ entschieden. Ihre Analysen-Ergebnisse lassen aber ohne weiteres auch die Formel $C_{25}H_{39}N$ zu. Solanthren nimmt nach Dieterle und Schaffnit durch katalytische Hydrierung mit kolloidalem Palladium 1 Mol. Wasserstoff auf. Wir fanden, daß durch energische kataly-

¹⁾ Schöpf u. Herrmann, B. **66**, 298 [1933]; Dieterle u. Schaffnit, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmazeut. Ges. **270**, 550 [1932].

²⁾ Es sei hier erwähnt, daß ich beim Erscheinen der Arbeit von Schöpf u. Herrmann im wesentlichen bei denselben Resultaten angelangt war, und daß mir die Arbeit von Dieterle u. Schaffnit auch erst um diese Zeit bekannt geworden ist.

³⁾ B. **61**, 2294 [1928].

⁴⁾ Schöpf u. Herrmann, l. c.

lytische Reduktion mit Platinoxid zwei Mol. Wasserstoff, wie beim Solanidin, aufgenommen werden. Dieses Tetrahydro-solanthren schmilzt bei 165° (unkorr.) und gibt mit dem beinahe gleich hoch schmelzenden Solanthren eine Depression von 20° . Die beiden Doppelbindungen im Solanthren unterscheiden sich deutlich durch ihre Reduktionsfähigkeit. Das Solanthren-Methyl-ammoniumhydroxyd verhält sich beim Hofmannschen Abbau genau so wie das Solanidin-Methyl-ammoniumhydroxyd, indem es unter Abspaltung von Methanol wieder in Solanthren übergeht.

Um zu entscheiden, ob das Solanthren im käuflichen Solanin als solches vorhanden ist, extrahierten wir dieses mit Äther, in welchem sich dieses leicht löst. Wir konnten auf diese Weise keine Spur davon aus dem Solanin gewinnen, weshalb Solanthren im Solanin nicht als solches enthalten sein kann. Es wäre auch daran zu denken, daß es durch die Behandlung mit verd. Salzsäure aus Solanidin entsteht (während der Verseifung des Solanins). Diese Möglichkeit steht im Widerspruche zur Beobachtung, daß sich aus reinem Solanidin kein Solanthren bildet, wenn jenes derselben Behandlung mit Salzsäure unterworfen wird wie bei der Verseifung des Solanins. Es bleibt nur die Möglichkeit, daß das Solanthren im Solanin und demgemäß in der Kartoffel so wie das Solanidin in glykosidischer Form enthalten ist und erst bei der Verseifung frei wird. Da das Solanthren nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht, müßte es über dem Stickstoff an die Zucker-Komponente gebunden sein. Die Untersuchung zur Klärung dieser Frage ist im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Solanidin und Solanthren.

Zur Darstellung wurde Solanin „Merck“, frei von amorphen Basen, verwendet. 40 g Solanin werden in 80 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Solanidin-Hydrochlorid fällt aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 19.4 g. Das Solanidin-Hydrochlorid wird aus 80-proz. Alkohol 1-mal umkrystallisiert, wobei der größte Teil des salzsauren Solanthrens in der Mutterlauge bleibt. Für die Zwecke der Analyse wurde das Solanidin-Hydrochlorid nochmals aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert; es schmolz dann bei 345° (unkorr.) unter gleichzeitiger Zersetzung. Das 1-mal umkrystallisierte salzsaure Solanidin wird mit etwas Alkohol befeuchtet, in Wasser aufgeschwemmt, mit Natronlauge versetzt und mit 1.5 l Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung wird abdestilliert, bis sich Solanidin auszuschcheiden beginnt, abgekühlt und abgesaugt. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man die reine Substanz vom Schmp. 219° (unkorr.); schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, wenig löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die Mutterlauge enthalten noch etwa $\frac{1}{3}$ des Solanidins, welches durch Abdestillieren und Umkrystallisieren aus Äther gewonnen wird. Zur Abtrennung des Solanthrens benützt man seine gegenüber Solanidin leichtere Löslichkeit in Äther und schwerere Löslichkeit in Alkohol: Die Mutterlauge vom Solanidin wird mit Natronlauge versetzt, mit 1.5 l Äther ausgeschüttelt und wie oben das Solanidin daraus isoliert. Sobald man bei Fraktionen angelangt ist mit einem Schmp. von 180° , destilliert man den Äther nur so weit ab, daß noch keine Substanz ausfällt, und fügt 100 ccm heißen Alkohol zu, worauf sich sofort Solanthren auszuschcheiden beginnt. Sollte sich das Solanthren nicht abscheiden, so

destilliert man noch den Äther aus dem Gemisch ab. Durch Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol erhält man es mit einem Schmp. von 170^o (unkorr.). Ausbeute an reinem Solanidin 12.0 g, an reinem Solanthren 3.0 g.

Solanidin: 5.629, 5.427, 5.566 mg Sbst.: 16.84, 16.24, 16.68 mg CO₂, 5.53, 5.42, 5.54 mg H₂O. — 15.116 mg Sbst.: 0.480 ccm N (22^o, 737 mm). — 0.368 mg Sbst. in 2.33 mg Campher (C = 38): Δ = 15.6^o.

C₂₇H₄₃ON. Ber. C 81.54, H 10.91, N 3.53, Mol.-Gew. 397.3.
Gef. „ 81.59, 81.61, 81.73, „ 11.00, 11.17, 11.13, „ 3.56, „ 385.

17.69 mg Sbst. in 2.067 g Chloroform (1-dm-Rohr): α_D²⁰ = -0.34^o; [α]_D²⁰ = -27.3^o.

Solanidin-Chlorhydrat 5.368, 4.343 mg Sbst.: 14.61, 11.85 mg CO₂, 4.97, 3.94 mg H₂O.

C₂₇H₄₄ONCl (433.8). Ber. C 74.67, H 10.22. Gef. C 74.23, 74.41, H 10.34, 10.15.

Solanthren. 5.090, 3.646 mg Sbst.: 15.82, 11.35 mg CO₂, 4.93, 3.52 mg H₂O.

C₂₅H₃₉N (353.4). Ber. C 84.91, H 11.12. Gef. C 84.76, 84.90, H 10.84, 10.80.

59.30 mg Sbst. in 1.771 g Chloroform (d = 1.435, l = 1 dm): α_D²⁰ = -4.29^o; [α]_D²⁰ = -92.3^o.

Solanidin-Jodmethylat: Solanidin wird mit einem Überschuß von Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt, das Produkt mit Äther gewaschen und aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute theoretisch. Schmp. 280^o (unkorr.) unt. Zers.

7.361, 4.854 mg Sbst.: 16.78, 11.08 mg CO₂, 5.80, 3.79 mg H₂O.

C₂₈H₄₆ONJ (539.3). Ber. C 62.30, H 8.60. Gef. C 62.17, 62.31, H 8.82, 8.74.

Acetyl-solanidin: 1 g Solanidin wird in 10 ccm Pyridin durch schwaches Erwärmen gelöst und 1 ccm Essigsäure-anhydrid zugefügt. Nach 24-stdg. Stehen hat sich das Acetat in langen Nadeln abgeschieden; es wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 0.8 g. Schmp. 204^o (unkorr.); schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform.

4.459, 5.657 mg Sbst.: 12.96, 16.49 mg CO₂, 4.00, 5.08 mg H₂O. — 5.668 mg Sbst.: 1.27 ccm n₁₀₀-NaOH.

C₂₉H₄₅O₂N (439.4). Ber. C 79.20, H 10.32, CO.CH₃ 9.79.
Gef. „ 79.27, 79.50, „ 10.04, 10.05, „ 9.64.

Tetrahydro-solanidin.

1 g Solanidin wird in Eisessig gelöst und mit 0.2 g Platinoxyd⁵⁾ als Katalysator hydriert. Es wurden innerhalb von 15 Min. 127 ccm Wasserstoff verbraucht (124 ccm ber. für 2 H₂). Der Katalysator wird abgesaugt, der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und mit Äther und Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers, bis sich die Substanz gerade auszuschcheiden beginnt, wird abgekühlt. Ausbeute theoretisch. Schmp. 222^o (unkorr.). Weiße Nadeln, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform.

5.010, 4.419 mg Sbst.: 14.88, 13.17 mg CO₂, 5.18, 4.61 mg H₂O.

C₂₇H₄₇ON (401.0). Ber. C 80.80, H 11.82. Gef. C 81.00, 81.28, H 11.57, 11.67.

47.48 mg Sbst. in 2.623 g Chloroform (d = 1.445, l = 1 dm): α_D²⁰ = +0.74^o; [α]_D²⁰ = +28.8^o.

⁵⁾ 1 g Platinchlorid wird in wenig Wasser gelöst, mit 30 g Natronsalpeter gut vermischt und in einem Porzellan-Tiegel auf 500^o erhitzt. Nach dem Auslaugen mit Wasser, Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird im Exsiccator getrocknet.

Tetrahydro-solanidin-Chlorhydrat. Hergestellt aus den Komponenten. 4.994, 5.156 mg Sbst.: 13.57, 13.95 mg CO₂, 4.80, 4.94 mg H₂O.

C₂₇H₄₉ONCl (437.9). Ber. C 73.99, H 11.05. Gef. C 74.11, 73.79, H 10.76, 10.72.

Tetrahydro-solanidin-Jodmethylat. Wurde hergestellt und gereinigt wie das Solanidin-Jodmethylat. Ausbeute quantitativ. Schmp. 280° (unkorr.) unt. Zers.

5.654, 5.261 mg Sbst.: 12.81, 11.93 mg CO₂, 4.57, 4.25 mg H₂O.

C₂₈H₅₀ONJ (543.3). Ber. C 61.84, H 9.28. Gef. C 61.79, 61.84, H 9.05, 9.04.

Solanthren-Chlorhydrat, hergestellt aus den Komponenten. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in wasser-haltigem Alkohol.

5.046, 4.388 mg Sbst.: 14.32, 12.47 mg CO₂, 4.59, 3.89 mg H₂O.

C₂₅H₄₆NCl. Gef. C 77.40, 77.50, H 10.18, 9.92.

Solanthren-Jodmethylat: Hergestellt wie das Solanidin-Jodmethylat. Schmp. 260° (unkorr.) unt. Zers.

5.873, 5.664, 5.177 mg Sbst.: 13.54, 13.10, 11.94 mg CO₂, 4.57, 4.34, 3.93 mg H₂O.

C₂₆H₄₂NJ (495.3). Ber. C 63.01, H 8.55.

Gef. „, 62.88, 63.08, 62.90, „, 8.71, 8.57, 8.50.

Tetrahydro-solanthren.

0.2 g Solanthren werden mit 0.1 g Platinoxyd als Katalysator in Eisessig-Lösung hydriert. Es wurden in 20 Min. 29 ccm Wasserstoff verbraucht (26 ccm ber. für 2 H₂). Die Aufarbeitung geschieht wie beim Tetrahydro-solanidin. Ausbeute theoretisch. Schmp. 165° (unkorr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform.

5.419, 4.507 mg Sbst.: 16.73, 13.94 mg CO₂, 5.74, 4.79 mg H₂O.

C₅H₄₃N (357.3). Ber. C 83.98, H 12.13. Gef. C 84.20, 84.35, H 11.85, 11.89.

53.67 mg Sbst. in 3.042 g Chloroform ($d = 1.440$, $l = 1$ dm): $\alpha_D^{20} = + 0.76^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = + 30.4^{\circ}$.

Tetrahydro-solanthren-Jodmethylat: Hergestellt wie das Solanidin-Jodmethylat. Schmp. 285° (unkorr.) unt. Zers.

4.066 mg Sbst.: 9.32 mg CO₂, 3.39 mg H₂O.

C₂₆H₄₆NJ (499.3). Ber. C 62.50, H 9.29. Gef. C 62.51, H 9.31.

Iso-solanidin.

1 g Solanidin-Jodmethylat werden in 70-proz. Alkohol gelöst und mit feuchtem Silberoxyd in das Hydroxyd übergeführt. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade wird im Vakuum bei 280° destilliert. Das gelb gefärbte, kristallisierte Destillat wird 2-mal aus Alkohol umkristallisiert (bei starker Braunfärbung behandelt man einmal mit Tierkohle). Rein weiße Substanz, Schmp. 169° (unkorr.).

4.273, 4.043 mg Sbst.: 12.77, 12.07 mg CO₂, 4.14, 3.88 mg H₂O.

C₂₇H₄₉ON (397.3). Ber. C 81.54, H 10.91. Gef. C 81.51, 81.44, H 10.84, 10.74.