

232. Paul Schorigin, W. Issaguljanz, W. Below und S. Alexandrowa: Über die Zusammensetzung von hochsiedenden Anteilen des Fuselöls.

(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Beim Destillieren des Fuselöls zwecks Gewinnung von *n*-Propyl-, *i*-Butyl- und Amylalkohol behält man im Destillationsapparat einen beträchtlichen Rückstand, etwa 3–4 % von dem Gewicht des Fuselöls. In der Literatur findet man keine genauen Angaben über die Zusammensetzung dieses Rückstandes, und die einzelnen Untersuchungen haben sehr oft zu widersprechenden Ergebnissen geführt. Im allgemeinen hat man in den hochsiedenden Anteilen der Fuselöle verschiedener Herkunft die Repräsentanten von 4 verschiedenen Klassen organischer Verbindungen aufgefunden: 1) Alkohole (außer niederen Alkoholen): Hexylalkohol^{1) 2) 3) 4) 5)}, Heptylalkohol^{1) 2) 3) 5)}, Octylalkohol⁵⁾, Nonylalkohol^{5) 6)}, Decylalkohol⁵⁾ (einige Forscher konnten gar keine höheren Alkohole isolieren⁷⁾); 2) gesättigte Fettsäuren: Essigsäure³⁾, Buttersäure³⁾, Valeriansäure¹¹⁾, Capronsäure³⁾, Önanthensäure^{2) 6) 11)}, Caprylsäure^{3) 4) 8) 9) 10) 11) 15)}, Pelargonsäure^{2) 3) 11) 12)}, Caprinsäure^{3) 4) 6) 8) 9) 10) 12) 13)}, Undecansäure¹²⁾, Laurinsäure^{6) 12) 15)}, Palmitinsäure^{6) 15)} (die Anwesenheit von Säuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen bleibt allerdings sehr zweifelhaft¹⁶⁾); 3) organische Basen: Pyridin^{2) 17) 21)}, 2.5-Dimethyl-pyrazin, C₆H₈N₂¹⁷⁾, Trimethyl-pyrazin, C₇H₁₀N₂^{18) 19) 20)}, Tetramethyl-pyrazin, C₈H₁₂N₂²⁰⁾, 2.5-Diäthyl-pyrazin, C₈H₁₂N₂²⁰⁾; unverseifbare neutrale Bestandteile: Vielleicht Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe^{2) 3) 15)}.

Aus den angeführten Ergebnissen kann man schließen, daß verschiedene Forscher in den hochsiedenden Anteilen der Fuselöle nicht immer dieselben Produkte aufgefunden haben; die Widersprüche stehen wahrscheinlich im Zusammenhang mit der verschiedenen Herkunft der angewandten Fuselöle (bezüglich der Ausgangsmaterialien, Gärungs-Bedingungen, Hefe-Rassen usw.); außerdem hatte man für diese schwierigen Untersuchungen fast ausnahmslos nur kleine Mengen von hochsiedenden Anteilen des Fuselöls angewandt

¹⁾ Faget, *Compt. rend. Acad. Sciences* **37**, 730 [1853]; **A. 124**, 355 [1862].

²⁾ Ordonnot, *Compt. rend. Acad. Sciences* **102**, 217 [1886]; *Bull. Soc. chim. France* [2] **45**, 333 [1886].

³⁾ Windisch, *Beilstein-Handbuch*, IV. Aufl., Bd. I, 398.

⁴⁾ Kruis, *Rayman*, C. **1895**, II 312.

⁵⁾ Swenarton, *Science* **70**, 554 [1929]. ⁶⁾ Hilger, C. **1894**, I 981.

⁷⁾ z. B. Perrot, **A. 105**, 64 [1858]; Schrötter, **B. 12**, 1431 [1879].

⁸⁾ Grimm, **A. 157**, 264 [1871].

⁹⁾ Müller, *Journ. prakt. Chem.* [1] **56**, 103 [1852].

¹⁰⁾ Wetherill, *Journ. prakt. Chem.* [1] **60**, 202 [1853].

¹¹⁾ Perrot, *loc. cit.* ¹²⁾ Luce, C. **1920**, IV 589. ¹³⁾ Rowney, **A. 79**, 236 [1851].

¹⁴⁾ Johnson, *Journ. prakt. Chem.* [1] **62**, 262 [1854].

¹⁵⁾ Marvel, Hager, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 726 [1924].

¹⁶⁾ vergl. z. B. A. Fischer, **A. 118**, 307 [1861].

¹⁷⁾ Bamberger, *Einhorn*, **B. 30**, 224 [1897].

¹⁸⁾ Morin, *Compt. rend. Acad. Sciences* **106**, 360 [1888].

¹⁹⁾ Stoehr, Brandes, *Journ. prakt. Chem.* [2] **54**, 481 [1896].

²⁰⁾ Chapman u. Hatch, *Journ. Soc. chem. Ind.*, Mai **1929**, 98.

²¹⁾ Chapman u. Hatch (*loc. cit.*) konnten die Anwesenheit von Pyridin nicht bestätigen.

und die Forschung meist nur in einer bestimmten Richtung, z. B. speziell zwecks Auffindung von Alkoholen bzw. von Säuren oder Basen, durchgeführt; dabei sind die erhaltenen Produkte oft nicht genügend genau mit den bereits bekannten Verbindungen identifiziert worden. Wir haben deshalb eine systematische Untersuchung der Fuselöl-Rückstände (hauptsächlich von Kartoffel-Fuselöl) vorgenommen; um die nur in kleinen Mengen anwesenden Bestandteile nicht zu übersehen, haben wir ziemlich große Mengen von Fuselöl-Rückständen, und zwar Mengen von 5 kg, 100 kg, 200 kg und 500 kg, nacheinander verarbeitet und dabei die unten kurz angeführten Resultate erhalten²²⁾.

Die von uns verarbeiteten Fuselöl-Rückstände stellten eine dunkle, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die einen sehr unangenehmen und anhaftenden Geruch besaß; $d_4^{20} = 0.873$, Wasser-Gehalt 1.6 %, Aschen-Gehalt 0.32 %, Säure-Zahl (S.-Z.) 10.7, Verseifungs-Zahl (V.-Z.) 247.6. Die fraktionierte Destillation einer Probe nach Engler ergab folgende Resultate (Tabelle 1).

Tabelle 1.

| Sdp. | Menge in % | Sdp. | Menge in % | Sdp. | Menge in % |
|----------|------------|----------|------------|-----------|------------|
| bis 110° | 1 | 160—170° | 2 | 220—230° | 5 |
| 110—120° | 2 | 170—180° | 2 | 230—240° | 4 |
| 120—130° | 2 | 180—190° | 4 | 240—250° | 6 |
| 130—140° | 17 | 190—200° | 4 | 250—260° | 5 |
| 140—150° | 16 | 200—210° | 4 | Rückstand | 18 |
| 150—160° | 4 | 210—220° | 4 | | |

Bei der Verarbeitung unserer Fuselöl-Rückstände haben wir sie zunächst mit alkohol. KOH-Lösung verseift, um die darin enthaltenen Ester zu spalten, da deren Isolierung kein großes Interesse für uns bot. Durch darauf folgende zweckmäßige Behandlung gelang es uns, das Material in 4 Anteile zu zerlegen: 1) gesättigte Fettsäuren (die Menge der freien Säuren in den Fuselöl-Rückständen ist ziemlich klein: sie beträgt nur etwa 1.4 % des Gewichtes, während ihre Gesamtmenge etwa 13 % erreicht); 2) Alkohole (etwa 36 %); 3) organische Basen (etwa 4.5 %); 4) neutrale unverseifbare Stoffe (etwa 9.6 %). In der Tabelle 2 sind die Resultate einer solchen Verarbeitung von 5 kg Fuselöl-Rückständen angeführt (ähnliche Resultate erhielten wir auch mit größeren Portionen von 100 kg, 200 kg und 500 kg).

Tabelle 2.

| | Menge in g | Menge in % von dem Gewicht des Fuselöl-Rückstandes |
|---|---------------|--|
| Gesättigte Fettsäuren | 650 | 13.0 |
| Organische Basen | 225 | 4.5 |
| Alkohole: Sdp. unterhalb 135° | 1400 | 27.9 |
| „ Sdp. 135—145° | 177 | 3.54 |
| „ Sdp. oberhalb 145° | 251 | 5.01 |
| (gereinigt über die Phthalate) | | |
| Unverseifbare neutrale Stoffe | 480 | 9.6 |
| | <u>3183</u> | <u>63.55</u> |

Die Gesamtmenge der erhaltenen Produkte ist also kleiner als 100 % und beträgt ungefähr nur $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des angewandten Fuselöl-Rück-

²²⁾ Die ausführliche Publikation wird a. a. O. erfolgen.

standes. Diese Tatsache ist wahrscheinlich nicht nur durch unvermeidliche Verluste bei den zahlreichen Operationen der Verarbeitung, sondern auch durch die Anwesenheit in Wasser löslicher Substanzen in den Rückständen, bzw. von der Bildung solcher Substanzen, z. B. bei der Abspaltung von Äthylalkohol und wasser-löslichen Fettsäuren bei der Verseifung der Rückstände, bedingt.

Die weitere Verarbeitung der Fuselöl-Rückstände wurde von uns in folgender Weise durchgeführt: Nach dem Verseifen wurde zunächst der Äthylalkohol aus der alkalischen Flüssigkeit abgetrieben; dann wurden alle anderen flüchtigen Substanzen (Alkohole, Basen, unverseifbare Stoffe) mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand — eine dicke, beim Abkühlen rasch erstarrende Masse — besteht aus K-Salzen der Fettsäuren, die durch teer-artige Beimengungen verunreinigt sind.

Durch Zusatz von Schwefelsäure wurden nunmehr die freien Fettsäuren ausgeschieden, dann abgetrennt und im Vakuum destilliert. Zwecks besserer Zerlegung des gewonnenen Säure-Gemisches in die einzelnen Komponenten wurden sie mit Äthylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure esterifiziert und die Ester einer mehrmaligen sorgfältigen Destillation unterworfen. Die ausgezogene Kurve in der Fig. 1 stellt die Resultate der Fraktionierung

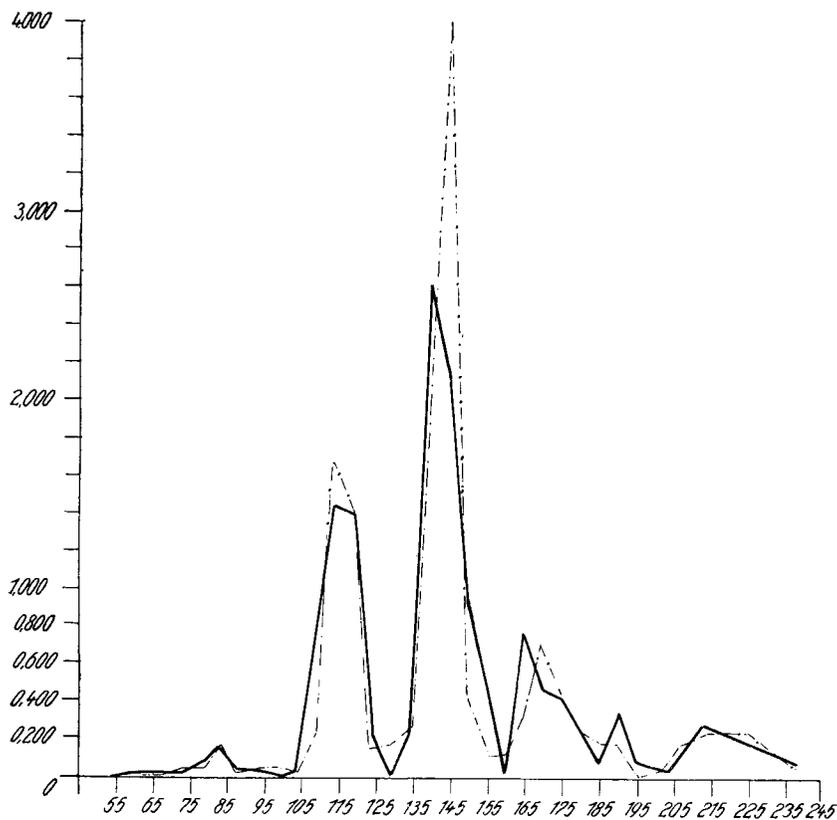


Fig. 1.

Ta-

| Ester der aus Fuselöl-Rückständen | | | |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| Ester | Schmp. | Sdp. | Dichte |
| $C_5H_{11} \cdot COOC_2H_5$ | — | 166—167 ⁰ | 0.8759 (15 ⁰) |
| $C_7H_{15} \cdot COOC_2H_5$ | — | 206.5—207.5 ⁰ | 0.8720 (17 ⁰) |
| $C_9H_{19} \cdot COOC_2H_5$ | — | 244—245 ⁰ | 0.8654 (20 ⁰) |
| $C_{11}H_{23} \cdot COOC_2H_5$ | —8 ⁰ | 270—272 ⁰ | 0.8665 (20 ⁰) |
| $C_{15}H_{31} \cdot COOC_2H_5$ | 22—23 ⁰ | — | — |

Ta-

| Säuren aus den Fuselöl- | | | |
|--|------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Säure | Schmp. | Sdp. | Dichte |
| $C_6H_{12}O_2$ | — | 202—203 ⁰ | 0.9300 (20 ⁰) |
| $C_8H_{16}O_2$ | 15—16 ⁰ | 237—238 ⁰ | 0.9108 (20 ⁰) |
| $C_{10}H_{20}O_2$ | 30—31 ⁰ | 267.5—268.5 ⁰ | 0.8936 (30 ⁰) |
| $C_{12}H_{24}O_2$ | 44.5—45.5 ⁰ | 226—227 ⁰ (bei 100 mm) | 0.8672 (60 ⁰) |
| $C_{14}H_{28}O_2$ ²³⁾ | 53—54 ⁰ | — | — |
| $C_{16}H_{32}O_2$ | 62—63 ⁰ | — | — |

unter vermindertem Drucke (35 mm) dar; als Abszissen sind dabei die Siedepunkte, als Ordinaten die Gewichte (in kg) der betreffenden Fraktionen aufgetragen. Die zweite (punktierter) Kurve wurde bei der weiteren Fraktionierung erhalten. In beiden Kurven bemerkt man scharf ausgeprägte Spitzen, die den Äthylestern der normalen gesättigten Fettsäuren mit gerader Anzahl von C-Atomen entsprechen; die erste Spitze (Sdp. 82⁰) gehört zum Ester der Capronsäure, die zweite (110⁰) zum Caprylsäure-, die dritte (140⁰) zum Caprinsäure-, die vierte (165⁰) zum Laurinsäure-, die fünfte (190⁰) zum Myristinsäure-, die sechste (215⁰) zum Palmitinsäure-ester. Nach der Höhe der Spitzen kann man leicht die relativen Mengen der einzelnen Säuren beurteilen. In der Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften der von uns isolierten Äthylester mit den Literatur-Angaben ²⁴⁾ bezüglich der Ester der normalen gesättigten Fettsäuren zusammengestellt.

Tabelle 4 enthält die entsprechende Zusammenstellung für die durch Verseifung der Ester erhaltenen freien Säuren.

Die Reinheit unserer Säuren wurde durch die Analyse ihrer Silbersalze und die Bestimmung ihrer Säure-Zahl bestätigt. Weder Säuren von höherem Molekulargewicht, noch Säuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen wurden in unseren Fuselöl-Rückständen, trotz sorgfältigen Suchens, aufgefunden.

Die von den Verseifungsprodukten der Fuselöl-Rückstände mit Wasserdampf abgetriebenen Alkohole (s. oben) wurden von beigemengten Basen durch mehrfache Behandlung mit 25-proz. Schwefelsäure befreit, vom Wasser

²³⁾ Da die Hauptfraktion des Myristinsäure-äthylesters infolge eines Unfalles verloren ging, haben wir die Myristinsäure durch Verseifung der Nebenfraktionen und darauffolgende mehrfache Krystallisation aus Äthylalkohol isoliert.

²⁴⁾ Nach International Critical Tables [1926], Bd. I; nur die Brechungsindices der 3 ersten Ester sind nach Kao und Shao-yan-Ma (C. 1932, II 3076) angeführt.

belle 3.

| isolierten Säuren | Literatur-Angaben | | | |
|---------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Brechungsindex | Schmp. | Sdp. | Dichte |
| 1.4099 (20 ⁰) | — | 166.6 ⁰ | 0.875 (15 ⁰) | 1.40727 (20 ⁰) |
| 1.4225 (20 ⁰) | — | 205.8 ⁰ | 0.878 (17 ⁰) | 1.41775 (20 ⁰) |
| 1.4273 (20 ⁰) | — | 245 ⁰ | 0.862 (20 ⁰) | 1.42575 (20 ⁰) |
| 1.4321 (20 ⁰) | — 10.7 ⁰ | 269 ⁰ | 0.868 (13 ⁰) | 1.4321 (20 ⁰) |
| — | 24 ⁰ | — | — | — |

belle 4.

| Rückständen | Literatur-Angaben | | | |
|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Brechungsindex | Schmp. | Sdp. | Dichte |
| 1.4198 (20 ⁰) | — | 202 ⁰ | 0.929 | 1.4138 (20 ⁰) |
| 1.4295 (20 ⁰) | 16 ⁰ | 237.5 ⁰ | 0.910 | 1.4268 (20 ⁰) |
| — | 31 ⁰ | 268.4 ⁰ | 0.895 (30 ⁰) | — |
| — | 48 ⁰ | 225 ⁰ (bei 100 mm) | 0.883 | — |
| — | 58 ⁰ ²⁵⁾ | — | — | — |
| — | 64 ⁰ | — | — | — |

getrennt, getrocknet und einer mehrfachen, sorgfältigen, fraktionierten Destillation unterworfen. Es zeigte sich aber, daß alle oberhalb 135⁰ siedenden Fraktionen fremde Stoffe, die durch Fraktionieren nicht zu beseitigen waren, enthielten. Diese Beimengungen besitzen jenen scharfen, unangenehmen und anhaftenden Geruch, der für die Fuselöl-Rückstände so charakteristisch ist. Um die Alkohole von diesen Verunreinigungen zu befreien, haben wir verschiedene Methoden angewandt: Die Abscheidung mit Hilfe von CaCl₂, die Überführung in die Ester der Phthalsäure, Borsäure, Benzoesäure und Salicylsäure; am besten bewährte sich die Reinigung mit Hilfe von Borsäure und Phthalsäure²⁶⁾. Durch darauffolgende, mehrfache, fraktionierte Destillation ist es uns schließlich gelungen, die betreffenden Alkohole in ziemlich reinem Zustande und mit angenehmem Geruch zu erhalten. In der Tabelle 5 sind die physikalischen Eigenschaften der Alkohole aus den Fuselöl-Rückständen mit den Literatur-Angaben²⁷⁾ über die entsprechenden normalen primären Alkohole zusammengestellt.

²⁵⁾ Nach den Angaben von Krafft, B. **16**, 1719 [1883], soll die *norm.* Myristinsäure bei 53.8⁰ schmelzen.

²⁶⁾ Die Borsäure-ester haben wir durch Kochen der betreffenden Alkohole mit Borsäure (mit 10% Überschuß gegenüber der theoretischen Menge, berechnet auf Grund der Resultate bei der Acetylierung des Alkohols) und Toluol, durch Abdestillieren des gebildeten Wassers, des Toluols und der fremden Stoffe (zuletzt im Vakuum) dargestellt; die erhaltenen Borate wurden mit Wasserdampf, oder durch Behandlung mit Alkalien, verseift und die freien Alkohole unter vermindertem Druck abdestilliert. Bei der Benutzung von Phthalsäure haben wir das von Flatau und Labié, Bull. Soc. chim. France [3] **19**, 633 [1898]; Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 1725 [1898], für die Reinigung von Geraniol und Citronellol angegebene Verfahren angewandt.

²⁷⁾ International Critical Tables [1926], Bd. I.

Tabelle 5.

| Fuselöl-Alkohole | | | | Literatur-Angaben | | |
|------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Alkohol | Sdp. | Dichte (d_4^{20}) | Brechungsindex (n_D^{20}) | Sdp. | Dichte (d_4^{20}) | Brechungsindex (n_D^{20}) |
| $C_6H_{13}OH$ | 156.3—156.6 ⁰ | 0.8226 | 1.4190 | 155.8 ⁰ | 0.820 | 1.4133 |
| $C_8H_{15}OH$ | 174.5—175.5 ⁰ | 0.8340 | 1.4315 | 175.8 ⁰ | 0.817(22 ⁰) | 1.425 |
| $C_8H_{17}OH$ | 194—195 ⁰ | 0.8451 | 1.4386 | 194 ⁰ | 0.827 | 1.430 |
| $C_9H_{19}OH$ | 211—212 ⁰ | 0.8783 | 1.4612 | 215 ⁰ | 0.828 | 1.4338 |

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, daß der Nonylalkohol nicht genügend rein war. Zwecks besserer Identifizierung wurden alle Alkohole durch Behandlung mit kalter 5-proz. $KMnO_4$ -Lösung zu den entsprechenden Car-

Ta-

| Basen aus | | |
|-------------------------------|-------------------|------------------------|
| Die Base | Formel | Schmp. |
| Trimethyl-pyrazin | $C_7H_{10}N_2$ | — |
| Tetramethyl-pyrazin | $C_8H_{12}N_2$ | 84.5—85.5 ⁰ |
| Diäthyl-pyrazin | $C_8H_{12}N_2$ | — |
| Triäthyl-methyl-pyrazin | $C_{11}H_{18}N_2$ | — |

bonsäuren oxydiert und die so erhaltenen Säuren durch ihre Siedepunkte und die Zusammensetzung ihrer Silbersalze charakterisiert. Außerdem haben wir unsere Alkohole mit Hilfe von 3,5-Dinitro-benzoylchlorid esterifiziert und die Schmelzpunkte der erhaltenen Ester mit den Literatur-Angaben verglichen (in den Klammern sind die Angaben von Reichstein²⁸⁾ angeführt): der Ester des Hexylalkohols schmolz bei 57—58⁰ (60—61⁰), der des Heptylalkohols bei 44—45⁰ (61—62⁰) und des Octylalkohols bei 59.5—60.5⁰ (61—62⁰); die große Verschiedenheit der Schmelzpunkte im Falle des Heptylalkohols bleibt vorläufig unaufgeklärt. Die oberhalb 212⁰ siedenden Alkohol-Fractionen sind von uns noch nicht untersucht worden.

Die durch 25-proz. Schwefelsäure gebundenen Basen (s. oben) wurden mit Hilfe von NaOH in Freiheit gesetzt und ebenfalls einer systematischen fraktionierten Destillation unterworfen; dabei haben wir unsere Aufmerksamkeit im besonderen auf die höheren (oberhalb 170⁰ siedenden) Fractionen gelenkt. Es ist uns schließlich gelungen, folgende Basen der Pyrazin-Reihe in reinem Zustande zu isolieren: Trimethyl-pyrazin, $C_7H_{10}N_2$, Tetramethyl-pyrazin, $C_8H_{12}N_2$, 2,5-Diäthyl-pyrazin, $C_8H_{12}N_2$, Triäthyl-methyl-pyrazin, $C_{11}H_{18}N_2$. In der Tabelle 6 sind die Eigenschaften dieser Basen, bzw. ihrer Pikrate, zusammengestellt und mit den vorhandenen Literatur-Angaben verglichen; die Base $C_{11}H_{18}N_2$ ist unseres Wissens noch nicht beschrieben.

Es zeigte sich, daß das Pikrat des Trimethyl-pyrazins ein Monopikrat ist, entsprechend den Angaben von Chapman und Hatch²⁰⁾ und entgegen denen von Stoehr und Brandes¹⁹⁾, die es für ein Dipikrat hielten. Das Chloraurat derselben Base erhielten wir ohne Krystallwasser, während

²⁸⁾ Reichstein, Helv. chim. Acta 9, 799 [1926].

Stoehr und Brandes ihm die Formel $C_7H_{10}N_2, HCl, AuCl_3 + H_2O$ zu schreiben.

Die von uns isolierten Basen, ihre Pikrate und Chloraurate haben wir analysiert (C-, H-, N-, gegebenenfalls auch Au-Bestimmungen) und dabei genau stimmende Resultate erhalten, die wir aber, der Kürze wegen, hier nicht anführen. Erwähnt sei nur, daß die neue Base $C_{11}H_{18}N_2$ eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem, angenehmem Geruch darstellt; ihr Pikrat hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}N_2, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ihr Chloraurat besitzt die Formel $C_{11}H_{18}N_2, HCl, AuCl_3 + H_2O$ (bei 6-tägigem Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 wird das Krystallwasser abgespalten). In Analogie mit den anderen Basen des Fuselöls kann man vorläufig annehmen, daß diese Base Triäthyl-methyl-pyrazin ist.

belle 6.

| Fuselöl | | Literatur-Angaben | | |
|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| Sdp. | Schmp. des Pikrats | Schmp. | Sdp. | Schmp. d. Pikrats |
| 172—172,5 ⁰ | 140—141 ⁰ | — | 171—172 ^{0 19)} | 140—141 ^{0 20)} |
| 189—190 ⁰ | 194,5—195 ⁰ | 85 ^{0 20)} | — | 193 ^{0 20)} |
| — | 97—98 ⁰ | — | — | 97 ^{0 20)} |
| 232 ⁰ | 101—102 ⁰ | — | — | — |

Die unverseifbaren neutralen Stoffe der Fuselöl-Rückstände blieben vorläufig noch ununtersucht.

233. F. Bergel und R. Wagner: Einige Beiträge zur Kenntnis des Solanidins und Solanthrens.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laboratorium Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 24. Juni 1933.)

In letzter Zeit sind drei Arbeiten über das Solanidin, das Aglucon des Solanins aus *Solanum tuberosum*, erschienen, die uns veranlassen, auch unsere Untersuchungs-Ergebnisse, die wir seit Ende letzten Jahres erzielt haben, zu veröffentlichen, umso mehr als wir glauben, daß durch sie eine gewisse Klärung, vor allem in Beziehung auf den Zusammenhang zwischen Solanidin und seinem Begleiter, dem Solanthren, erfolgt ist.

Die erste Arbeit ist die von Dieterle und Schaffnit¹⁾. In ihr wird beschrieben, daß das aus Solanin durch Säure-Hydrolyse gewonnene Solanidin einen Begleiter enthält, den sie Solanthren nennen. Dem Solanidin geben sie die schon von Zemplén²⁾ vorgeschlagene Formel $C_{26}H_{41}ON$, während die Formel des Solanthrens zu $C_{26}H_{41}N$ angegeben wird. Beide Substanzen vermögen sie zu einem Dihydroprodukt zu hydrieren.

In der Arbeit von Schöpf und Herrmann³⁾ wird bereits eine Reihe von Substanzen beschrieben, die für eine Konstitutions-Aufklärung des

¹⁾ Arch. Pharmaz. **270**, 550; vergl. ferner Dissertat. Schaffnit, Frankfurt a. M., 1932.

²⁾ B. **61**, 2294 [1928].

³⁾ B. **66**, 298 [1933].