

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 <sup>0</sup>	140—141 <sup>0</sup>	—	171—172 <sup>0 19)</sup>	140—141 <sup>0 20)</sup>
189—190 <sup>0</sup>	194,5—195 <sup>0</sup>	85 <sup>0 20)</sup>	—	193 <sup>0 20)</sup>
—	97—98 <sup>0</sup>	—	—	97 <sup>0 20)</sup>
232 <sup>0</sup>	101—102 <sup>0</sup>	—	—	—

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 Schaffnit<sup>1)</sup>. 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 Zemplén<sup>2)</sup> 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 Herrmann<sup>3)</sup> wird bereits eine Reihe von Substanzen beschrieben, die für eine Konstitutions-Aufklärung des

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

<sup>2)</sup> B. **61**, 2294 [1928].

<sup>3)</sup> B. **66**, 298 [1933].

Solanidins in Frage kommen. Nach diesen Autoren besitzt das Solanidin die Formel  $C_{27}H_{43}ON$ . Es ist eine gesättigte tertiäre Base ohne *N*-Methyl und besitzt eine sekundäre Hydroxylgruppe, die sich leicht verestern läßt. Ferner erhalten sie durch thermische Zersetzung des Palmitylesters eine um ein Mol. Wasser ärmere Verbindung  $C_{27}H_{41}N$ , die sie Solaniden nennen und die sie zum Solanidan,  $C_{27}H_{43}N$ , hydrieren können. Die Frage nach der Identität des Solanthrens mit dem Solaniden und der des Dihydro-solanthrens mit dem Solanthan wird offen gelassen.

In der Arbeit von Soltys<sup>4)</sup> wird angegeben, daß auch das Mercksche Solanin puriss. kryst. bei der Säure-Hydrolyse, neben dem Solanidin von der Formel  $C_{27}H_{43}ON$ , Solanthen liefert. Letzterem erteilt Soltys ausdrücklich die kohlenstoff-ärmere Formel  $C_{25}H_{39}N$ . Sowohl das Solanidin als auch sein Solanthen läßt sich zu einem Tetrahydroprodukt hydrieren.

Bereits vor der Veröffentlichung von Dieterle war es uns gelungen, aus den Mutterlaugen der Solanidin-Reinigung zu etwa 25% des gewonnenen Solanidins eine sauerstoff-lose Base zu isolieren, der wir jedoch auf Grund der Analyse die Formel  $C_{27}H_{41}N$  zuschreiben. Die Formel  $C_{27}H_{43}ON$  für das Solanidin konnte durch Analyse des Acetats und des Benzoats bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Angaben von Soltys und in Übereinstimmung mit den Angaben der Dissertation von Schaffnit, nahm unser Solanidin bei der Hydrierung nur ein Mol. Wasserstoff auf. Von dem Dihydroprodukt ließ sich ein Acetat herstellen. Wenn das Solanthen aus dem Solanidin (wie es nach unseren Bruttoformeln naheliegt) durch Wasser-Abspaltung entstanden sein sollte, mußte das Solanthen eine weitere Doppelbindung enthalten. Diese Ansicht wurde dadurch bestätigt, daß das Solanthen bei der Hydrierung, wie schon von Soltys beschrieben, zwei Mol. Wasserstoff aufnimmt. Die Analyse des Tetrahydro-solanthrens stimmt auf  $C_{27}H_{45}N$ . Um die Identität des Solanthrens mit dem Solaniden von Schöpf nachzuprüfen, wurde nach seinen Angaben Solaniden hergestellt. Die Schmelzpunkte lagen nahe beieinander, die Misch-Schmelzpunkte zeigten keine Depression, ebensowenig wie die der Jodmethylate. Daher ist die Identität des Solanthrens mit Solaniden als gegeben anzusehen, zumal da sich auch Solaniden zu einem Tetrahydroprodukt mit Platinoxid hydrieren läßt, das dieselben Eigenschaften wie das Tetrahydro-solanthen besitzt. Ob das „Solanidan“ von Schöpf mit dem Dihydro-solanthen von Dieterle identisch ist, konnte deshalb nicht nachgeprüft werden, weil wir, wie gerade erwähnt, durch Hydrierung im Gegensatz zu den Angaben von Dieterle und in Übereinstimmung mit Soltys Tetrahydro-solanthen erhalten haben. Zwar haben wir durch thermische Zersetzung des Palmityl-dihydro-solanidin-Chlorhydrats ein Dihydro-solaniden herstellen können, jedoch ist es mit dem „Solanidan“ nicht identisch. Es dürfte sich um Isomere handeln, denn nach einer persönlichen Mitteilung von Schöpf hält er die von ihm nicht hydrierbare Doppelbindung des Solanidens für weniger aktiv als die durch Wasser-Abspaltung im Solaniden neu entstandene, so daß sein Solanidan noch die ursprüngliche Doppelbindung des Solanidins enthält, während bei unserem Dihydro-solaniden die ursprüngliche Doppelbindung des Solanidins abgesättigt ist. Durch die verschiedene Lage der Doppelbindung

<sup>4)</sup> B. 66, 762 [1933].

in den eben beschriebenen Verbindungen ist es in Zukunft möglich, das Molekül des Solanidins durch Oxydation in verschiedener Richtung abzubauen. Hier sei noch angedeutet, daß die Zinkstaub-Destillation des Solanidins im Vakuum in Übereinstimmung mit Schaffnit leicht flüchtige, flüssige Produkte ergab, deren Identifizierung noch aussteht.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Solanidin und Solanthren.

50 g Mercksches Solanin puriss. kryst. werden mit etwa 2.5 l 2-proz. Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Es tritt allmähliche Abscheidung des salzsauren Solanidins ein, das nach dem Erkalten abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute 25 g = 85 %. Das trockne Produkt wird mit alkohol. Kali gespalten, wobei sich das Solanidin als Gallerte abscheidet, die während des Absaugens krystallin wird. Das Krystallisat wird aus Aceton fraktioniert. An Solanidin werden etwa 14 g erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren liegt der Schmelzpunkt bei 219° (unkorr.).

4.67 mg Sbst.: 13.935 mg CO<sub>2</sub>, 4.51 mg H<sub>2</sub>O. — 3.402 mg Sbst.: 0.109 ccm N (23°, 762 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>NO. Ber. C 81.54, H 10.91, N 3.53.  
Gef. „ 81.38, „ 10.8, „ 3.67.

Die Aceton-Mutterlaugen des Solanidins liefern etwa 4 g Solanthren, das, mehrmals aus Aceton umkrystallisiert, den Schmp. 167° besitzt. Der Misch-Schmp. mit nach Schöpf dargestelltem Solaniden vom Schmp. 164° liegt bei 165°.

3.008 mg Sbst.: 9.4 mg CO<sub>2</sub>, 2.97 mg H<sub>2</sub>O. — 4.418 mg Sbst.: 0.149 ccm N (19.5°, 746 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>N. Ber. C 85.41, H 10.9, N 3.7.  
Gef. „ 85.23, „ 11.05, „ 3.86.

Das Jodmethylat des Solanthrens, dargestellt durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 80° mit überschüssigem Jodmethyl, zeigte mit dem des Solanidens im Misch-Schmp. keine Depression (Schmp. 257—258°, Misch-Schmp. 260°). Das Jodmethylat des Solanidens wurde uns in freundlicher Weise von Hrn. Prof. Schöpf zur Verfügung gestellt.

Solanidin-benzoat: 0.3 g Solanidin werden in Pyridin und wenig Chloroform gelöst; dazu läßt man die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfen und kocht 3 Stdn. am Rückfluß. Nach dem Erkalten wird in verd. Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert. Der Äther wird gründlich mit Säure, Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Äther-Rückstand läßt sich aus Aceton umkrystallisieren. Blättchen, Schmp. 214°.

3.03 mg Sbst.: 9.03 mg CO<sub>2</sub>, 2.55 mg H<sub>2</sub>O. — 3.211 mg Sbst.: 0.083 ccm N (21°, 764 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ber. C 81.44, H 9.38, N 2.79.  
Gef. „ 81.28, „ 9.42, „ 2.99.

Das Acetat, nach Schöpf dargestellt, schmolz bei 207°. Die Verbrennung stimmt wieder gut auf C<sub>27</sub>.

4.523 mg Sbst.: 13.085 mg CO<sub>2</sub>, 4.22 mg H<sub>2</sub>O. — 3.086 mg Sbst.: 0.089 ccm N (25°, 764 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N(O.CO.CH<sub>3</sub>). Ber. C 79.2, H 10.32, N 3.2.  
Gef. „ 78.9, „ 10.44, „ 3.29.

## Dihydro-solanidin.

2 g Solanidin werden in Eisessig „Merck“ und mit 0.2 g PtO<sub>2</sub> als Katalysator hydriert; ber. für eine Doppelbindung inkl. Katalysator 175 ccm H<sub>2</sub>, aufgenommen wurden innerhalb 1 Stde. 190<sup>0</sup> ccm. Der Eisessig wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, der Äther mit Soda ausgeschüttelt, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wird 2-mal aus Aceton umkrystallisiert und schmilzt dann bei 222<sup>0</sup>.

2.306 mg Sbst.: 6.85 mg CO<sub>2</sub>, 2.35 mg H<sub>2</sub>O. — 4.864 mg Sbst.: 0.158 ccm N (20°, 741 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>ON. Ber. C 81.2, H 11.28, N 3.59.

Gef. „ 81.01, „ 11.4, „ 3.69.

Dihydro-solanidin-acetat: 1 g Dihydro-solanidin wird mit 10 g Pyridin und 5 g Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird in viel Wasser gegossen, der entstehende Niederschlag abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 195<sup>0</sup>.

3.021 mg Sbst.: 8.73 mg CO<sub>2</sub>, 2.9 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>N(O.CO.CH<sub>3</sub>). Ber. C 78.91, H 10.66.

Gef. „ 78.81, „ 10.74.

## Tetrahydro-solanthren.

2 g Solanthren werden in Eisessig „Merck“ und mit 0.2 g PtO<sub>2</sub> als Katalysator hydriert; ber. für 2 Doppelbindungen inkl. Katalysator 300 ccm H<sub>2</sub>, aufgenommen 300 ccm. Aufarbeitung wie beim Dihydro-solanidin beschrieben. Aus Aceton mehrere Male umkrystallisiert. Schmp. 164<sup>0</sup>; der Misch-Schmp. mit Solanthren ergab starke Depression.

3.06 mg Sbst.: 9.48 mg CO<sub>2</sub>, 3.26 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>N. Ber. C 84.6, H 11.75. Gef. C 84.49, H 11.92.

## Dihydro-solaniden.

1 g Dihydro-solanidin wird mit 3 g Palmitylchlorid im Metallbade 4 Stdn. auf 160<sup>0</sup> erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird unter Äther fein zerrieben und abgesaugt. Schmelzpunkt des Palmityl-dihydro-solanidin-Chlorhydrats nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 225<sup>0</sup>. 1.5 g dieses Produktes werden 5 Stdn. bei 50 mm Druck auf 270<sup>0</sup> erhitzt. Dann wird bei 11 mm die abgespaltene Palmitinsäure abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0.1 mm destilliert. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Aceton 165<sup>0</sup>. Misch-Schmp. mit Solanidan unter 140<sup>0</sup>.

3.036 mg Sbst.: 9.48 mg CO<sub>2</sub>, 3.10 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>N. Ber. C 85.04, H 11.28. Gef. C 85.16, H 11.42.

## Tetrahydro-solaniden.

0.7 g Solaniden werden in Eisessig „Merck“ mit 0.1 g Platinoxid als Katalysator hydriert; ber. für 2 Doppelbindungen inkl. Katalysator 112 ccm, aufgenommen innerhalb 10 Min. 120 ccm H<sub>2</sub>. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmilzt die Verbindung bei 163<sup>0</sup>; Misch-Schmp. mit Solanidan 155—156<sup>0</sup>.

2.979 mg Sbst.: 9.24 mg CO<sub>2</sub>, 3.13 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>N. Ber. C 84.6, H 11.75. Gef. C 84.59, H 11.75.