

211. Richard Kuhn, Irmentraut Löw und Heinrich Trischmann: Die Konstitution des Solanins

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg]
(Eingegangen am 25. Juni 1955)

Durch chromatographische Methoden ließ sich Solanin in 6 Komponenten zerlegen, die als α -, β -, γ -Solanin und als α -, β -, γ -Chaconin bezeichnet werden. α -Solanin, die Hauptkomponente, wurde in Dimethylformamid mit Silberoxyd und Methyljodid umgesetzt. Als Spaltstücke des permethylierten Glykosids wurden 4.6-Dimethyl-D-galaktose, 2.3.4-Trimethyl-L-rhamnose und 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose erhalten. Durch Abbau von peracetyliertem α -Solanin mit Eisessig-Bromwasserstoff gelang es, die Solatriose, das Trisaccharid des α -Solanins, in Substanz kristallisiert zu erhalten. Durch partielle Säurehydrolyse ließ sich aus α -Solanin auch das rhamnose-freie Disaccharid (Solabiose) in kristallisierter Form gewinnen. Die Glykoalkaloide β - und γ -Solanin, die chromatographisch von der α -Verbindung getrennt wurden, haben sich als Solabiosid und als Galaktosid des Solanidins erwiesen. Sie lassen sich auch durch partielle Säurehydrolyse aus α -Solanin erhalten. In der Solabiose und in der Solatriose ist D-Galaktose der reduzierende Baustein. Im Gegensatz zur Solabiose gibt Solatriose kein Osazon. Solatriose-oxim läßt sich nicht nach Wohl-Weygand und Solatrionsäure nicht nach Ruff abbauen. Daraus folgt, angesichts der bereits erwähnten Isolierung von 4.6-Dimethyl-galaktose, daß die L-Rhamnose in 2-Stellung und die D-Glucose in 3-Stellung mit der D-Galaktose verknüpft ist.

Das α -Solanin hat somit die Konstitutionsformel II. Es ist α -L-Rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2_{Galakt.})- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 3)- β -D-galaktopyranosyl- Δ^5 -solanidenol-(3 β). Die Solabiose ist β -D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-galaktopyranose.

Seit erstmals im Demissin aus *Solanum demissum* unter den Alkaloidglykosiden der Solanaceen eine Verbindung aufgefunden worden ist, welche die Eigenschaften eines natürlichen pflanzlichen Resistenzfaktors gegen den Befall durch die Larven des Kartoffelkäfers besitzt¹⁾, ist die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution solcher Verbindungen und ihrer physiologischen Wirksamkeit Gegenstand unseres Interesses. So wie der Begriff Erbfaktor wird auch der Ausdruck Resistenzfaktor von Pflanzenzüchtern, Tierzüchtern und Ärzten für die Kennzeichnung vererbbarer Eigenschaften viel benützt. In seinem ursprünglichen Sinne beinhaltet das Wort Resistenzfaktor aber nicht die Vorstellung von isolierbaren Substanzen, deren chemische Konstitution durch ein Formelbild eindeutig beschrieben werden kann. Die im Laufe der letzten Jahre auf der Zweigstelle Rosenhof des Max-Planck-Instituts für Züchtungsforschung durchgeführten Kreuzungsversuche haben zusammen mit den Testergebnissen für die von uns kristallisiert erhaltenen Glykoalkaloide wilder Solanumarten und ihrer Kulturformen zu der Vorstellung geführt, daß es sich bei den aktiven Vertretern dieser

¹⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 80, 406 [1947].

Körperklasse um genabhängige Wirkstoffe handelt. Dieser Ausdruck ist durch zahlreiche Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Gen und Merkmal an Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren genauer umrissen. Seinerzeit haben wir das in kristallisierter Form isolierte Demissin schlechtweg als Resistenzfaktor bezeichnet, und diesem Sprachgebrauch sind im Laufe der letzten Jahre in analogen Fällen weitere Forscher²⁾ gefolgt. Es muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß damit das Wort Resistenzfaktor einen doppelten Sinn erhalten hat: einen biologischen (im Sinne von Erbfaktor) und einen chemischen (im Sinne von genabhängigem Wirkstoff).

Zur Beantwortung der eingangs aufgeworfenen Frage ist die Konstitutionsaufklärung der wirksamen und unwirksamen Glykoside unerlässlich. Die vorliegenden Erfahrungen sprechen seit langem dagegen, daß nur die Aglykone als ausschlaggebend zu betrachten sind und daß die Zuckerreste vielleicht nur dazu dienen, diese mehr oder weniger wasserlöslich zu machen: Demissin und Tomatin, die zu den wirksamsten Vertretern zählen, besitzen dieselben Zucker (1 Galaktose, 2 Glucose, 1 Xylose), sind aber im Aglykon wesentlich verschieden (tert. Amin *ohne* bzw. sek. Amin *mit* Spiran-Struktur). Andererseits unterscheidet sich das wirksame Demissin vom praktisch unwirksamen Solanin hinsichtlich des Aglykons nur durch das Fehlen einer Doppelbindung. Allem Anschein nach entscheiden auch die Zuckerreste darüber, ob eine dieser Verbindungen als Resistenzfaktor wirkt oder nicht. Darum haben wir uns die strukturelle Aufklärung dieser Reste zum Ziel gesetzt.

Die vorliegende Untersuchung betrifft das Hauptalkaloid unserer Kulturkartoffeln, das Solanin. Es ist vor 134 Jahren von Desfosses³⁾ aus den Beeren von *S. nigrum* und *S. dulcamara* isoliert worden; aus *Solanum tuberosum* gewann es als erster Baup⁴⁾. Die Spaltung in Solanidin, Galaktose, Glucose und Rhamnose haben C. Zwengef und A. Kind⁵⁾ durchgeführt. Den Nachweis, daß der abgespaltene Zucker aus 1 Mol. D-Galaktose, 1 Mol. D-Glucose und 1 Mol. L-Rhamnose besteht, verdankt man A. Heiduschka und H. Sieger⁶⁾. Für das Aglykon haben durch Selen-Abbau zum Dielschen Kohlenwasserstoff A. Soltys und K. Wallenfels⁷⁾ die Zugehörigkeit zu den Steroiden erwiesen.

Die Konstitutionsaufklärung des Solanidins gehört zu den Erfolgen von V. Prelog⁸⁾. Den von ihm erbrachten Beweis haben wir⁹⁾ ergänzt durch die Überführung von Tomatidin in 5 α -Dihydrosolanidin (Demissidin). Da uns der Abbau von Tomatidin zu Tigogenin-lacton gelungen war¹⁰⁾, hat diese Überführung das Kohlenstoffskelett des Solanidins zu demjenigen des Tigogenins

2) Zusammenfassung: K. Schreiber, Chem. Techn. 6, 648 [1954].

3) J. Pharm. 7, 414 [1821]; Schweigg. Journ. 34, 265 [1822].

4) Ann. Chimie [2] 31, 108 [1826].

5) Liebigs Ann. Chem. 118, 129 [1861].

6) Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 255, 19 [1917].

7) Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 811 [1936].

8) V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. chim. Acta 25, 1306 [1942]; 27, 390 [1944].

9) R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, Angew. Chem. 64, 397 [1952].

10) R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, Chem. Ber. 85, 416 [1952].

in Beziehung gesetzt, wie es die Formel von V. Prelog erwarten ließ. F. C. Uhle¹¹⁾ gelang die Umwandlung von Sarsasapogenin in 5 β -Solanidanol-(3 β).

In welcher Weise D-Galaktose, D-Glucose und L-Rhamnose untereinander und mit dem Solanidin verknüpft sind, ist unbekannt geblieben.

Von allen früheren Formulierungsversuchen, die G. Zemplén und A. Gerécs¹²⁾, G. Oddo und M. Cesaris¹³⁾, G. Oddo u. G. Caronna¹⁴⁾, L. H. Briggs und L. C. Vining¹⁵⁾ sowie K. Schreiber¹⁶⁾ unternommen haben, unterscheidet sich die Konstitution des Solanins (α -Solanins) vor allem dadurch, daß das Trisaccharid verzweigt und daß die Galaktose (nicht die Glucose) mit der Hydroxylgruppe des Solanidins verknüpft ist¹⁷⁾. Dem Trisaccharid hatte man, ohne es isoliert zu haben, den Namen „Solanose“ gegeben und die Konstitution $>$ Glucose $>$ Galaktose $>$ Rhamnose zugeschrieben. Wesentlich für diese Vorstellung waren die Versuche von G. Zemplén und A. Gerécs¹²⁾, die aus „Acetyl-solanin“ durch Abbau mit Bromwasserstoff-Eisessig ein amorphes „acetyliertes Solanidinglykosid“ erhielten, das bei der Hydrolyse eine Zuckerlösung mit $[\alpha]_D^{21}$: +51.90° gab, aus der Glucosephenylosazon und β -Pentaacetyl-glucose vom Schmp. 131° (Ausbeute nicht angegeben) isoliert werden konnten.

Zur Klärung der Widersprüche: Wie wir bereits kurz mitgeteilt haben¹⁷⁾, läßt sich Solanin chromatographisch in 6 Komponenten zerlegen. Wir haben sie als α - β - γ -Solanin und α - β - γ -Chaconin bezeichnet. Aus Solanin (E. Merck; 1928) haben G. Zemplén und A. Gerécs¹²⁾ ein amorphes „Acetylsolanin“ erhalten¹⁸⁾. Das Drehungsvermögen in absol. Alkohol war $[\alpha]_D^{20}$: -34.96°, während wir für die krist. α -Verbindung $[\alpha]_D^{21}$: -17.5° bis -18.5° in demselben Lösungsmittel finden. Vermutlich hatten sie das im Solanin enthaltene Chaconin angereichert, das viel stärker linksdrehend ist und in dem tatsächlich Glucose mit dem Solanidin verknüpft ist. Die von G. Zemplén und A. Gerécs aus den Mutterlaugen des Bromwasserstoff-Eisessig-Abbaues in amorpher Form erhaltene Rhamnosido-galaktose ist dagegen als Spaltstück des Solanins aufzufassen. Ohne chromatographische Methoden war das Problem kaum zu lösen.

Durch partielle Hydrolyse mit verd. Säuren läßt sich das α -Solanin nur sehr unbefriedigend in Solanidin + Trisaccharid spalten. Die chromatographische Prüfung zeigt, daß die L-Rhamnose unter den für die Freisetzung des Aglykons erforderlichen Bedingungen so leicht abgespalten wird, daß nur sehr wenig Trisaccharid auftritt. Das rhamnose-freie Disaccharid, die Solabiose, kann jedoch mit Hilfe von Kohle-Celite-Säulen aus solchen Ansätzen in einer Ausbeute von 28% d. Th. isoliert werden. Sie kristallisiert in farblosen Nadeln, $[\alpha]_D^{22}$: +40.7° (Wasser), und liefert ein Phenylosazon vom Schmp.

¹¹⁾ F. C. Uhle u. W. A. Jacobs, J. biol. Chemistry **160**, 243 [1945].

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2294 [1928]. ¹³⁾ Gazz. chim. ital. **44** II, 181 [1914].

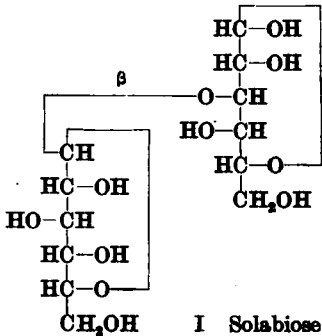
¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 446 [1934]. ¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 2809.

¹⁶⁾ Chem. Techn. **6**, 312 [1954]; **7**, 271 [1955].

¹⁷⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Angew. Chem. **66**, 639 [1954].

¹⁸⁾ Nach der im Versuchsteil gegebenen Vorschrift erhielten wir aus 5 g Solanin (E. Merck, 1952; ~95% α -Solanin enthaltend) 6.5 g kristallisiertes Nonaacetyl- α -solanin-acetat.

225° (Zers.). Die Oktaacetyl-solabiose ist i. Hochvak. destillierbar und schmilzt bei 75°, $[\alpha]_D^{20}$: +27.0° (Alkohol). Bei der Hydrolyse liefert Solabiose 1 Mol. D-Galaktose + 1 Mol. D-Glucose. Oxydiert man das Disaccharid mit Hypojodit und spaltet erst dann mit Säure, so wird nur Glucose aber keine Galaktose mehr gefunden. Es liegt somit eine Glucosido-galaktose vor: >D-Galaktose > D-Glucose. Die leichte Spaltbarkeit durch Emulsin spricht für eine β -glykosidische Verknüpfung. Die 2-ständige OH-Gruppe der Galaktose muß frei sein (Osazonbildung). Das 4-ständige und das 6-ständige Hydroxyl



kommen als Verknüpfungsstellen nicht in Frage, da die 4- β -Glucosido-galaktose (Lycobiose) und die 6- β -Glucosido-galaktose bekannt und von der Solabiose verschieden sind. Man konnte daher bereits *per exclusionem* schließen, daß das neue, aus α -Solanin gewonnene Disaccharid 3- β -Glucosido-galaktose sein werde. Die weiter unten beschriebene Isolierung von 4.6-Dimethylgalaktose aus permethyliertem α -Solanin hat diese Schlußfolgerung als richtig erwiesen. Dem rhamnose-freien Disaccharid kommt also die Konstitutionsformel I zu.

Die $R_{Lactose}$ -Werte in *n*-Butanol-Pyridin-Wasser für die bei der Säurehydrolyse von α -Solanin auftretenden Spaltstücke, welche begleitend waren, sind:

D-Galaktose	1.93	2- α -L-Rhamnosido-D-galaktose	1.81
D-Glucose	2.21	3- β -D-Glucosido-D-galaktose	1.26
L-Rhamnose	3.30	2- α -L-Rhamnosido-3- β -D-glucosido-	
		D-galaktose	1.08

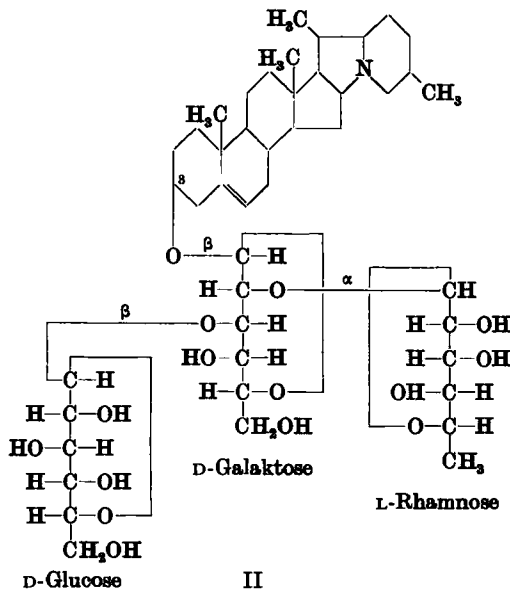
Andere Zucker als Spaltstücke sind nicht beobachtet worden, vorausgesetzt, daß das angewandte Solanin frei von Chaconin war.

Als bester Weg zur Gewinnung des bisher in Substanz noch unbekanntes rhamnose-haltigen Trisaccharids hat sich der Abbau von Nonaacetyl- α -solanin mit Eisessig-Bromwasserstoff erwiesen. Nach Reinigung an Kohle-Celite-Säulen konnte aus solchen Ansätzen die Solatriose in farblosen Nadelchen gewonnen werden. $[\alpha]_D^{20}$: -4.5° (Wasser); Ausbeute 30% d. Theorie. Sie liefert bei durchgreifender Hydrolyse 1 Mol. D-Galaktose, 1 Mol. L-Rhamnose und 1 Mol. D-Glucose. Oxydiert man mit Hypojodit und spaltet erst dann mit Säure, so findet man nur Rhamnose und Glucose; die Galaktose, welche dem Trisaccharid sein Reduktionsvermögen verleiht, findet man nicht mehr. Im Gegensatz zur Solabiose wird die Solatriose von Emulsin nicht gespalten. Bei partieller Säurehydrolyse wird aus Solatriose Solabiose gebildet. Das Trisaccharid stellt demgemäß eine L-Rhamnosido-solabiose dar. Die L-Rhamnose ist offenbar α -glykosidisch mit der Solabiose verbunden, denn sie bewirkt eine Verschiebung des spezif. Drehungsvermögens um 45.2° nach links.

	$[\alpha]_D$	M_D		$[\alpha]_D$	M_D
Solabiose	+40.7°	+13919	α -Methyl-L-rhamnosid	-62°	-11036
Solatriose	-4.5°	- 2196	β -Methyl-L-rhamnosid	+95°	+16910

Die Solatriose liefert eine schön kristallisierende Dekaacetylverbindung vom Schmp. 73–77°, aber kein Osazon. Die im Versuchsteil beschriebenen Bemühungen zum Abbau der Solatrionsäure nach Ruff und des Solatriose-oxims nach Wohl-Weygand blieben erfolglos. All diese Erfahrungen sprachen dafür, daß der Rhamnoseres mit dem 2-ständigen Hydroxyl der Galaktose verknüpft ist und der Solatriose die Formel der 2- α -L-Rhamnosido-3- β -D-glucosido-D-galaktose zukommt.

Die Permethylierung des α -Solanins, die wir mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid¹⁹⁾ in einer Stufe durchführen konnten, und die nach saurer Hydrolyse des Nonamethyl- α -solanins erhaltenen Spaltstücke haben die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung erwiesen. Wir erhielten in guten Ausbeuten neben dem Aglykon: 2.3.4-Trimethyl-L-rhamnopyranose, 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucopyranose und 4.6-Dimethyl-D-galaktose. Die Isolierung der 4.6-Dimethyl-galaktose in schönen Nadeln vom Schmp. 137–138° und $[\alpha]_D^{25}$: +75° gelang überraschend einfach. Sie geht nämlich aus wäßriger Lösung nicht in Chloroform und läßt sich dadurch von der Tetramethyl-glucose, der Trimethyl-rhamnose und vom Aglykon, die leicht von Chloroform aufgenommen werden, spielend trennen. Vermutlich wird ein solcher Löslichkeitsunterschied noch in weiteren Fällen zur Trennung von Zuckern, Mono-, Di- und Trimethylhexosen einerseits, von Tetramethylhexosen andererseits, von Nutzen sein. Trimethylpentosen sowie Trimethyl-methylpentosen gehen wie Tetramethylhexosen aus Wasser in Chloroform. Die aus α -Solanin gewonnene 4.6-Dimethyl-galaktose haben wir mit einem aus Galaktose gewonnenen Vergleichspräparat, das wir Hrn. Prof. Dr. D. J. Bell in Edinburgh verdanken, durch Misch-Schmp., Vergleich von Kristallform, Drehungsvermögen und R_F -Wert identifiziert.



¹⁹⁾ R. Kuhn, H. Trischmann u. I. Löw, *Angew. Chem.* **67**, 32 [1955].

Dem Solanin (α -Solanin) kommt nach den vorliegenden Ergebnissen – abweichend von den Formulierungen, die G. Zemplén und A. Gerécs¹²⁾, G. Oddo und M. Cesaris¹³⁾, G. Oddo und G. Caronna¹⁴⁾, L. H. Briggs und L. C. Vining¹⁵⁾ sowie K. Schreiber¹⁶⁾ vorgeschlagen haben – die Formel II zu. Das α -Solanin ist α -L-Rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2_{Galakt.})- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-galaktopyranosyl- Δ^5 -solanidenol-(3 β). Das β -Solanin ist die um den Rest der L-Rhamnose ärmere Verbindung: β -D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-galaktopyranosyl- Δ^5 -solanidenol-(3 β). Das γ -Solanin schließlich ist β -D-Galaktopyranosyl- Δ^5 -solanidenol-(3 β).

Für die präparative Gewinnung von 4.6-Dimethyl-galaktose, die man nach D. J. Bell²⁰⁾ aus Galaktose in 8 aufeinanderfolgenden Schritten gewinnen kann, ist die Permethylierung und anschließende Hydrolyse von Solanin (α -Solanin), wobei nur 2 glatt verlaufende Reaktionsstufen erforderlich sind, sehr geeignet.

Beschreibung der Versuche

1. Solabiose

10 g Solanin (E. Merck) haben wir mit 500 ccm n_{10} H₂SO₄ 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die mit Bariumcarbonat neutralisierte Zuckerpflösung i. Vak. auf 100 ccm eingengt. Sie enthielt Galaktose, Glucose, Rhamnose, Solabiose und etwas Solatriose²¹⁾. Die Aufteilung des Zuckergemisches erfolgte durch Chromatographieren auf zwei Säulen (3.2 \times 20 cm) von Carboraffin-Celite 1:1. Mit je 1000 ccm Wasser wurden die Monosen ins Filtrat gewaschen und anschließend mit 15-proz. Alkohol die Solabiose und Solatriose eluiert. Ausb. 1.38 g. Auf einer dritten Säule wurde dieses Gemisch in 1.08 g Solabiose (Elution mit ca. 1500 ccm 4-proz. Alkohol) und 115 mg Solatriose (Elution mit 15-proz. Alkohol) zerlegt. Ausb. an Solabiose 28% d.Th.; $R_{Lactose} = 1.26$ in *n*-Butanol-Pyridin-Wasser.

Zur Reinigung wurde die Solabiose in Wasser gelöst und unter Zusatz von Carboraffin filtriert. Nach dem Abdampfen hinterblieb ein Sirup, der, in wenig Methanol gelöst, nach dem Versetzen mit absol. Alkohol eine erste teilweise kristallisierte Zuckerkfraktion lieferte, die aber noch unverbrennbaren Rückstand enthielt. Bei dreitägigem Stehenlassen der Mutterlauge schied sich die Solabiose in farbloser, mikrokristalliner Form ab. Sie war jetzt aschefrei, zeigte aber noch einen (C)CH₃-Gehalt von 0.31%. Nach Auflösen in Wasser und mehrmaligem Abdampfen unter Zusatz von Benzol (Entfernung von Kristallalkohol) stimmt die C- und H-Werte. Schmp. $\sim 200^\circ$ unter Aufschäumen nach Sintern ab 175°. Zur Analyse wurde bei 100°/0.001 Torr getrocknet.

$[\alpha]_D^{25}$: +40.7° in Wasser, $c = 1.376$, keine Mutarotation.

C₁₂H₂₂O₁₁ (342.3) Ber. C 42.10 H 6.48 Gef. C 42.06 H 6.65

Säurehydrolyse: 20 mg Solabiose wurden 2 Stdn. mit 2 ccm n_{10} H₂SO₄ gekocht. Die Papierchromatographie zeigte Glucose und Galaktose.

Oxydation mit Hypojodit²²⁾: 6.625 mg Solabiose verbrauchten Jod entspr. 2.60 ccm n_{2000} Thiosulfat. Äquiv.-Gew. 329. \cdot 30.0 mg Solabiose²¹⁾ wurden in 2 ccm Methanol gelöst und mit 0.8 ccm einer Lösung, die 0.57 g Jod + 0.50 g Bariumjodid (2H₂O) in 10 ccm reinem Methanol enthielt, versetzt. Dazu wurden 1.2 ccm 4-proz. methanol. Kalilauge innerhalb von 3–5 Min. unter Umschütteln gegeben. Nach 20 Min. wurde das ausgefallene Bariumsalz der Solabionsäure abzentrifugiert und 6mal mit je 6 ccm Methanol gewaschen. Nach dieser Zeit war kein reduzierender Zucker mehr nachweisbar. Das Bariumsalz wurde 2 Stdn. mit n_{10} H₂SO₄ hydrolysiert. Im Papierchromatogramm wurde nur Glucose (keine Galaktose) gefunden.

²⁰⁾ J. S. D. Bacon, D. J. Bell u. J. Lorber; J. chem. Soc. [London] 1940, 1147.

²¹⁾ Zur Aufarbeitung vergl. R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 86, 1027 [1953].

²²⁾ H. Macleod u. R. Robison, Biochem. J. 23, 517 [1929].

Oktaacetyl-solabiose: 190 mg Solabiose wurden 2 Stdn. mit 3 ccm Acetanhydrid + 5 Tropfen Pyridin auf 100° erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser fiel eine feste Acetylverbindung an, die i. Hochvak. bei 200–220°/0.001 Torr destillierte. Schmp. 75° nach Sintern ab 70°. Ausb. 160 mg.

$[\alpha]_D^{20}$: +27° in absol. Alkohol, $c = 0.91$.

$C_{28}H_{36}O_{10}$ (678.6) Ber. C 49.44 H 5.65 Gef. C 49.65 H 5.86

Solabiose-phenylosazon: 170 mg Solabiose wurden mit 0.2 ccm Phenylhydrazin + 0.2 ccm Eisessig + 3 ccm Wasser 1.5 Stdn. gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die wäßr. Lösung auf 5 ccm eingengt. Das Phenylosazon schied sich z. Tl. schon in der Wärme in gelben Nadeln ab. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über Diphosphorperoxyd lag der Schmp. bei 225° (Zers.).

$C_{24}H_{32}O_9N_4$ (520.5) Ber. N 10.76 Gef. N 10.94

Nach 2stdg. Kochen einer Probe mit 2-proz. Schwefelsäure wurde papierchromatographisch nur Glucose gefunden.

Emulsinspaltung: 6 mg Solabiose wurden mit 6 mg Mandelemulsin (E. Merck) + 3 Tropfen 0.02 *n* Essigsäure im Thermostaten von 30° gehalten. Nach 30 Stdn. wurde papierchromatographisch Glucose und Galaktose, aber keine Solabiose gefunden.

Perjodatabbau²¹⁾: 20 mg Solabiose lieferten 31 mg Formal-dimedon vom Schmp. 192–193°, entspr. 1.82 Moll. Formaldehyd.

2. Solatriose

Nonaacetyl- α -solanin-acetat: 5 g Solanin (E. Merck) wurden nach 12stdg. Trocknen über Diphosphorperoxyd bei 110°/0.001 Torr mit 100 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die i. Vak. auf etwa 25 ccm eingengte Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich das Nonaacetyl-solanin-acetat als feiner krist. Niederschlag abschied. Dieser wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 6.5 g; Schmp. ~170°. Zur Analyse wurde aus Eisessig-Wasser umkristallisiert und 12 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet. Der Schmp. stieg auf 194 bis 195°.

$[\alpha]_D^{20}$: -18.5° in absol. Alkohol, $c = 1.0$.

$C_{66}H_{95}O_{26}N$ (1306.4) Ber. C 59.77 H 7.33 Gef. C 59.77 H 7.23

Nonaacetyl- α -solanin: Eine Lösung von 4 g Nonaacetyl- α -solanin-acetat in Methanol, die mit soviel Wasser versetzt worden war, daß alles noch gelöst blieb, wurde mit etwa 10 g Magnesiumhydroxyd 2 Stdn. gerührt. Durch 6maliges Ausschütteln mit Äther wurde dem Gemisch die Nonaacetyl- α -solaninbase entzogen. Der mehrmals mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt hinterließ nach dem Abdampfen 3.3 g Rückstand. Zur Reinigung wurde aus Benzin (Sdp. 110–120°) unter Zusatz von Carboraffin umkristallisiert. Schmp. 182–184°, Schmp. im evak. Röhrchen 187–189°. $[\alpha]_D^{20}$: -17.5° in absol. Alkohol, $c = 1.02^{16b)}$. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.

$C_{68}H_{91}O_{24}N$ (1246.4) Ber. C 60.71 H 7.36 9CH_3CO 31.05

Gef. C 60.93 H 7.10 9CH_3CO 32.00⁷⁾

^{*}) Verseifung durch 30 Min. Erhitzen mit 25-proz. *p*-Toluolsulfonsäure auf 140°.

Läßt man eine alkohol. Lösung von Nonaacetyl- α -solanin am Licht langsam abtunsten, so scheiden sich zu Büscheln vereinigte Stäbchen aus, die bei 215–216° schmelzen.

Bromwasserstoff-Eisessig-Abbau von Nonaacetyl- α -solanin-acetat: 6.5 g Substanz wurden in 14 ccm Chloroform gelöst, mit wenig Carboraffin filtriert und unter Kühlung mit 14 ccm Bromwasserstoff-Eisessig (in 50 g Eisessig wurden bei -5° 35 g Bromwasserstoff eingeleitet) versetzt. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde mit 350 ccm Chloroform verdünnt, mit Eiswasser durchgeschüttelt und die Chloroformschicht durch häufiges Waschen mit kaltem Wasser (erforderlich 3–4 l) säurefrei erhalten. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen auf ~5 ccm wurde ein öliger Rückstand erhalten, der unter gutem Umschütteln mit 50 ccm absol. Äther versetzt wurde. Dabei erhielten wir 1.5 g eines amorphen Pulvers, das gründlich mit

^{16b)} Von K. Schreiber angegeben: Schmp. 156°, $[\alpha]_D^{20}$: -25.3° in Äthanol.

trockenem Äther gewaschen wurde. Davon gingen bei dreimaligem Durchschütteln mit trockenem Benzol 840 mg in Lösung.

Die äther. Lösung hinterließ nach vorsichtigem Abdampfen 3 g Rückstand, der in 14 ccm Aceton + 2 ccm Wasser mit 4 g Silbercarbonat 2 Stdn. geschüttelt wurde. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Silberniederschlags mit Methanol wurde abgedampft. Es hinterblieben 2.9 g Rückstand. Dieser wurde durch 20stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur mit 50 ccm absol. methanolischem Ammoniak (bei 0° gesättigt) verseift. Durch mehrmaliges Behandeln des Abdampfrückstandes mit Essigester wurde ein Teil des während der Verseifung gebildeten Acetamids herausgelöst. In Essigester unlöslich waren 2.1 g (I), davon waren 2 g in Wasser löslich. Entsprechend wurden die beiden ätherunlöslichen Benzolfractionen verseift, mit Essigester behandelt und die in Wasser unlöslichen Anteile abgetrennt. Die papierchromatographische Prüfung auf Zucker und die anschließende präparative Aufarbeitung mittels Chromatographie auf Carboraffin-Celite-Säulen der wasserlöslichen Fractionen zeigte, daß praktisch der gesamte Zucker in I enthalten war, und zwar hauptsächlich Solatriose, daneben kleine Mengen Solabiose und sehr wenig Rhamnosido-galaktose.

Solatriose: Die Gewinnung des reinen Trisaccharids gelang durch Chromatographieren auf Carboraffin-Celite (1:1)-Säulen²³⁾. Von Zeit zu Zeit wurden Proben des Durchlaufs mit *m*-Dinitrobenzol auf die Anwesenheit von Zucker geprüft (1–3 Tropfen Filtrat + 3 Tropfen 2*n*NaOH + 8 Tropfen einer 5-proz. Lösung von *m*-Dinitrobenzol in Methanol, nach kurzem Erwärmen Blauviolett-färbung). Die Identifizierung des Zuckers erfolgte papierchromatographisch entweder orientierend durch einfaches Aufsteigenlassen (die *R_F*-Werte von Solabiose und Solatriose sind unter diesen Bedingungen identisch) oder genauer durch Mehrfachentwicklung: nach 24stdg. Steigenlassen wurde das Papier mit dem Fön trockengeblasen und erneut ein- oder zweimal in den Chromatographiertrög gehängt; Entwicklungsgemisch *n*-Butanol-Pyridin-Wasser nach E. Chargaff²⁴⁾. Zum Sichtbarmachen der Flecken wurde mit saurem Anilinphthalat²⁵⁾ besprüht. Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043 b.

Säule 1
Säulenmaße 3.2 × 20 cm; 2.1 g von Fraktion I

Lösungsmittel	Fraktion	ccm	mg	Zucker
Wasser	1	1000		Rhamnose + Acetamid
4-proz. Alkohol	2	1000	750	Solabiose, Solatriose*)
4-proz. Alkohol	3	500	180	– Solatriose
4-proz. Alkohol	4	500	100	– Solatriose
15-proz. Alkohol	5	500	125	– Solatriose

Auf einer zweiten Säule wurde das Gemisch aus Solabiose und Solatriose (Fraktion 2) nochmals aufgeteilt.

Säule 2
Säulenmaße 3.2 × 20 cm; 750 mg Fraktion 2 von Säule 1

Waschflüssigkeit 4-proz. Alkohol. Die Säule wurde nach dem Aufgießen der wäßrigen Zuckerlösung mit 1000 ccm Wasser vorgewaschen

Fraktion	ccm	mg	Zucker
1,2	600	225	Solabiose, Rhamnosido-galaktose
3	300	110	Solabiose (Solatriose)
4	300	125	(,,) Solatriose
5–7	1200	240	– Solatriose

²³⁾ R. L. Whistler u. D. F. Durso, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 677 [1950].

²⁴⁾ E. Chargaff, C. Levin u. Ch. Green, *J. biol. Chemistry* **175**, 67 [1948].

²⁵⁾ S. M. Partridge, *Nature* [London] **164**, 443 [1949].

*) In Fraktion 2 findet sich auch die Rhamnosido-galaktose.

Die Solatriose-Fractionen aus den Kohlesäulen enthielten stets Celite. Der Zucker war nicht leicht zur Kristallisation zu bringen und aschefrei zu gewinnen. Er ist in Methanol leicht, in absol. Alkohol sehr schwer löslich. Er scheidet sich aus konz. Methanol-Äthanol-Lösung meist amorph ab. Durch langsames Abdunstenlassen der alkohol. Lösung erhielten wir farblose Nadelchen, die nicht hygroskopisch waren. Schmp. 200° (Zers. nach Aufschäumen bei 150–160°, ohne Verfärbung). $R_{\text{Lactose}} = 1.08$. Zur Analyse wurde bei 110°/0.001 Torr getrocknet.

$C_{18}H_{32}O_{15}$ (488.4) Ber. C 44.26 H 6.60 Gef. C 44.28 H 6.84

Optische Drehung: Eine 1.64-proz. Lösung von Solatriose in Wasser zeigte folgende Werte:

Zeit in Min.	5	20	60	330
$[\alpha]_D^{20}$	-7.5°	-4.4°	-4.4°	-4.5°

Säurehydrolyse: Nach 2stdg. Kochen einer Probe mit $n/1$ H_2SO_4 wurden papierchromatographisch Glucose und Galaktose gefunden.

Oxydation mit Hypojodit: 2.220 mg Solatriose verbrauchten Jod entspr. 1.68 ccm $n/200$ Thiosulfat. Äquiv.-Gew. 528.

Die Oxydation von 30 mg Triose in Methanol mit KOJ + BaJ_2 zum Bariumsalz der Solatrionsäure erfolgte wie es für Lycotriose beschrieben wurde²¹⁾. Nach der Hydrolyse wurde papierchromatographisch nur Glucose und Rhamnose gefunden.

Abbau mit Perjodat: Aus 20 mg Solatriose wurden 14 mg einer Dimedonfällung vom Schmp. 186–188° (nach Sintern bei ~180°) erhalten, vermutlich eine Mischung von Formal-dimedon und Acetaldehyd-dimedon aus dem Rhamnose-est. Diese Menge entspricht, auf Formaldehyd berechnet, 1.2 Moll. pro Mol. Solatriose.

Die Solatriose wird von Emulsin nicht gespalten und von Hefe nicht vergoren.

Dekaacetyl-solatriose: 200 mg Solatriose haben wir mit 4 ccm Acetanhydrid + 4 ccm Pyridin 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt und das Gemisch anschließend mit Eiswasser zersetzt. Ausb. 250 mg. Die Peracetylverbindung kristallisierte aus Benzin (Sdp. 120–130°) in farblosen Nadeln vom Schmp. 73–77° und destillierte bei 240–260° Badtemperatur unter 0.001 Torr.

$C_{38}H_{52}O_{25}$ (908.5) Ber. C 50.20 H 5.77 $10CH_3CO$ 47.3
Gef. C 49.89 H 6.06 $10CH_3CO$ 47.8*)

*) Verseifung mit *p*-Toluolsulfonsäure.

Versuche zur Gewinnung eines Phenylosazons²²⁾: 180 mg Solatriose, 0.1 ccm *p*-Phenetidin, 0.02 ccm 2 *n* Essigsäure und 0.2 ccm Wasser wurden 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dieser Zeit haben wir 0.2 ccm Phenylhydrazin + 1 ccm 2 *n* Essigsäure zugegeben und weitere 30 Min. erhitzt. Nach dem Versetzen mit 3 ccm Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung zur Trockne eingedampft, wobei ein hellgelbes Öl zurückblieb. Bei einem zweiten Versuch wurde dieses Öl nochmals mit 3 ccm Wasser, 0.2 ccm Phenylhydrazin und 0.2 ccm Eisessig 1.5 Stdn. gekocht. Die mit Äther ausgeschüttelte wäßrige Lösung hinterließ nach dem Abdampfen wieder nur ein Öl. Es zeigte papierchromatographisch keinen Osazonfleck, nur den Solatriosefleck, und nach der Hydrolyse die Flecken von Galaktose, Glucose und Rhamnose.

Abbauversuche an der Solatrionsäure nach Ruff²³⁾: 600 mg Solatriose wurden in 0.5 ccm Wasser + 4.5 ccm acetonfreiem Methanol gelöst und mit 12.5 ccm Jod-Bariumjodid-Lösung (5.7 g Jod + 5 g $BaJ_2 \cdot 2H_2O$ in 80 ccm reinem Methanol gelöst, dann mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt) versetzt. Unter gutem Rühren haben wir langsam innerhalb von 30 Min. 17.5 ccm 4-proz. methanol. Kalilauge zugetropft, wobei die Lösung farblos wurde. Nach 15 Min. langem Weiterrühren wurde abzentrifugiert und das Bariumsalz der Solatrionsäure 4–5mal mit je 30 ccm 90-proz. Methanol im Zentrifugenglas gewaschen, bis papierchromatographisch kein reduzierender Zucker mehr nachweisbar war²⁴⁾. Ausb. 540 mg.

²²⁾ Nach F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1284 [1940].

²³⁾ O. Ruff u. G. Ollendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1798 [1900].

²⁴⁾ Hypojoditoxydation nach S. Moore u. K. P. Link, J. biol. Chemistry 133, 293 [1940].

530 mg solatrisaures Barium wurden in 10 ccm Wasser suspendiert, mit 100 mg Eisen(III)-acetat versetzt und unter Rühren bei 20° 3.1 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd langsam zugetropft. Nach 60 Min. wurde 1 Stde. bei 60° gerührt, dann 5 Min. auf 70° erwärmt. Anschließend wurden nochmals 2.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben, 3 Stdn. bei 20° belassen und wieder kurze Zeit auf 70° erwärmt. Während der ganzen Zeit wurde gerührt. Die papierchromatographische Prüfung der filtrierten wäßrigen Lösung zeigte einen Arabinose-Fleck aber keinen Lyxose-Fleck, nach Hydrolyse einer Probe außerdem Glucose und Rhamnose. Die Arabinose war durch Abbau von Glucosäure aus Glucose entstanden, die während der Hypojoditoxydation durch Alkalieinwirkung aus der Solatriose abgespalten worden war; (Kontrollversuch: 10 mg Solatriose + 1 ccm 4-proz. methanol. Kalilauge + 1 Tropfen Wasser; nach 2.5 Stdn. wurden papierchromatographisch neben Solatriose Glucose und ein wie Xylose laufender Fleck, aber keine Galaktose gefunden). Durch Chromatographieren auf Carboraffin-Celite 1:1 konnten durch Waschen mit Wasser die Monosen (Arabinose, etwas Glucose und Rhamnose) abgetrennt werden. Elution mit 7.5-proz. Alkohol lieferte 440 mg Trionsäure-lacton zurück. Dieses wurde noch zweimal mit Eisen(III)-acetat-Wasserstoffperoxyd nachoxydiert, ohne daß es gelang, Lyxose nachzuweisen.

Vergebliche Versuche zum Abbau von Solatriose-oxim nach Wohl-Weygand²⁹⁾: 50 mg Solatriose wurden in 2 Tropfen Wasser gelöst und mit 0.3 ccm Hydroxylamin in Alkohol (aus 2.4 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 0.8 ccm Wasser + 600 mg Natrium in 13.5 ccm absol. Alkohol) versetzt. Nach dem Erwärmen auf 65° im offenen Kölbchen wurde dieses verschlossen 2 Stdn. bei 65° gehalten. Anschließend wurde i. Vak. abgedampft, mehrmals mit absol. Alkohol nachgedampft und der Rückstand über P₂O₅ getrocknet. Solatriose-oxim ber. N 2.8%, gef. N 2.77%. Papierchromatographisch war kein reduzierender Zucker nachweisbar.

Das Oxim wurde in 1.5 ccm Wasser gelöst, Kohlendioxyd durchgeleitet, 30 mg Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und 20 Min. auf 60° unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Versetzen mit 45 mg Dinitrofluorbenzol in 1 ccm Methanol wurden etwa 0.3 ccm abpipettiert, diese für sich 1 Min. gekocht, dann zum Gesamtansatz zurückgegeben und das Ganze 1.5 Stdn. unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd bei 60° gehalten. Die mit dem Kohlendioxyd entweichenden Gase wurden durch eine Vorlage von Silbernitrat in verd. Salpetersäure geleitet. Es entstand kein Niederschlag von Silbercyanid. Erhitzte man anschließend zum Sieden, so entwichen basisch reagierende Dämpfe. Bei einem Kontrollversuch, der von 50 mg Maltose ausging, wurde in der Vorlage Silbercyanid abgeschieden.

2-L-Rhamnosido-D-galaktose: Bei einem Bromwasserstoff-Eisessig-Abbau von 19 g Peracetyl- α -solanin konnten durch wiederholtes Chromatographieren der Zuckerfraktion auf Carboraffin-Celite 1:1 in 4-proz. Alkohol 350 mg einer schwach linksdrehenden Fraktion abgetrennt werden, deren Zucker papierchromatographisch bei einfachem Steigenlassen nahezu denselben R_F -Wert hatte wie Galaktose. Nach 2mal 23.5stdg. Steigen war $R_{Lactose} = 1.57$, während $R_{Lactose}$ für Galaktose = 1.64 gefunden wurde. Nach der Hydrolyse einer Probe wurden Galaktose und Rhamnose, daneben etwas Glucose, gefunden. Zur Reinigung haben wir in wenig Wasser gelöst, mit Carboraffin entfärbt, das Wasser abgedampft und den Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Dabei fielen dünne Nadeln vom Schmp. 243–244° und einem N-Gehalt von 10.40% aus. Nach dem Einengen der methanol. Mutterlauge fiel ein zweites Kristallinat vom Schmp. 225 bis 230° (N = 9.87%) an. Die Mutterlauge, die nur noch geringe Mengen kristallisierender Anteile enthielt, wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand (N = 2.61%), der den gesamten Zucker enthielt, mit 5 ccm Acetanhydrid + 5 Tropfen Pyridin durch 2stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad acetyliert. Nach dem Versetzen mit Eiswasser wurde der Acetylzucker in Äther aufgenommen: 220 mg. Der N-Gehalt betrug 0.44%. Nach

²⁹⁾ F. Weygand u. R. Löwenfeld, Chem. Ber. 83, 559 [1950].

Destillation i. Hochvak. bei 200–230°/0.001 Torr war die Heptaacetylverbindung N-frei und schmolz bei 75–80°, nach Sintern bei 60°. Ausb. 200 mg.

$[\alpha]_D^{19}$: -3.5° in Methanol, $c = 1.74$.

$C_{26}H_{36}O_{17}$ (620.5) Ber. C 50.32 H 5.85 Gef. C 50.70 H 5.81

Zur Entacetylierung diente methanolisches Ammoniak. Nach 20 Stdn. wurde abgedampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit Äther gefällt. Wir erhielten 50 mg Biose ($R_{Lactose} = 1.57$). Bei der Hydrolyse einer Probe wurden nur Galaktose und Rhamnose gefunden.

3. Permethylierung von α -Solanin

3 g Solanin (E. Merck; mehr als 95% α -Solanin enthaltend) wurden in 60 ccm Dimethylformamid gelöst und mit 20 g Silberoxyd³⁰⁾ + 20 ccm Methyljodid 60 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde abfiltriert, der hellgraue Silberniederschlag gut mit Dimethylformamid gewaschen und die Lösung erneut mit 20 g Silberoxyd + 20 ccm Methyljodid 20 Stdn. geschüttelt. Der Silberniederschlag war jetzt noch dunkelbraun gefärbt. Beim Versetzen der filtrierten Dimethylformamidlösung mit 50 ccm Wasser fiel ein dicker gelblicher Niederschlag von Silbersalzen aus, der sich durch Zugabe von festem Kaliumcyanid weitgehend in Lösung bringen ließ. Die so erhaltene trübe Lösung wurde mit Chloroform 6–8mal ausgeschüttelt und der Chloroformextrakt nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat abgedampft, wobei Permethyl- α -solanin-jodmethylat als fast farblose, schaumig erstarrte Masse zurückblieb. Ausb. 3.3 g. Es kristallisierte aus Methanol-Wasser in farblosen Stäbchen vom Schmp. 140–142°. Zur Analyse, die für die Beimengung einer jodfreien Verbindung spricht, wurde bei 110°/0.001 Torr 2 Stdn. getrocknet.

$C_{55}H_{94}O_{15}NJ$ (1136.2) Ber. C 58.14 H 8.34 $9OCH_3$ 24.58

Gef. C 60.06 H 8.03 $9OCH_3$ 25.54

Zur Enthalogenerierung haben wir 3 g des Jodmethylats in 100 ccm Methanol + 20 ccm Wasser gelöst und mit 7.5 g frisch gefälltem Silberoxyd 12 Stdn. bei $\sim 20^\circ$ geschüttelt, den abfiltrierten Silberniederschlag gut mit Methanol gewaschen und die Lösungen zur Trockne abgedampft. Die jodfreie Permethylverbindung (tertiäre Base) fiel als fast farblose, schaumig erstarrte Masse an. Ausb. 2.2 g (65% d. Th.). Sie kristallisierte aus Methanol-Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 175–177°. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.

$[\alpha]_D^{19}$: -41.5° in Methanol, $c = 1.00$.

$C_{54}H_{91}O_{15}N$ (994.3) Ber. C 65.23 H 9.23 $9OCH_3$ 28.09

Gef. C 65.55 H 9.00 $9OCH_3$ 26.19

Hydrolyse des Nonamethyl- α -solanins: 5.7 g permethyliertes α -Solanin wurden mit 200 ccm 5-proz. methanol. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Versetzen mit 250 ccm Wasser wurde das Methanol durch Abdampfen bis auf 150 ccm weitgehend entfernt und die Lösung nach Zugabe von 15 ccm konz. Salzsäure nochmals 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die unter Zusatz von Carboraffin filtrierte saure Lösung wurde 7–8mal mit Chloroform ausgeschüttelt, der braune Chloroformextrakt mit festem Natriumhydrogencarbonat entsäuert und nach dem Trocknen über Natriumsulfat abgedampft. Als Rückstand blieben 3.9 g eines dunkelbraunen zähen Öles. Es enthält nach papierchromatographischer Prüfung³¹⁾ Tetramethylglucose, Trimethylrhamnose und etwas Dimethylgalaktose sowie das Aglykon.

Um die methylierten Zucker vom Aglykon abzutrennen, wurde der Chloroformrückstand in 50 ccm 5-proz. absol. methanol. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Methanol vorsichtig i. Vak. abgedampft und der Rückstand in 50 ccm Methanol + 5 ccm Wasser mit 4 g Silbercarbonat 5 Stdn. gerührt. Nach dem Eindampfen der fil-

³⁰⁾ Dargestellt nach B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 219 [1926].

³¹⁾ E. L. Hirst, L. Hough u. K. J. N. Jones, J. chem. Soc. [London] 1949, 928; Lösungsmittelgemisch: *n*-Butanol-Äthanol-Wasser 4:1:5 Vol.-Tle.

trierten Lösung blieben 3.5 g dunkelbrauner Rückstand, von dem durch Auskochen mit 200 ccm Benzol die Methylglykoside der Trimethylrhannose und Tetramethylglucose (1.9 g) in Lösung gebracht wurden. Diese destillierten bei 80–100°/0.001 Torr als farbloses, leicht bewegliches Öl. Ausb. 1.1 g. Nach 3stdg. Kochen mit 50 ccm $n/1$ H_2SO_4 wurden die freien Methylzucker in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat entsäuert und abgedampft. Rückstand 1 g.

Die Aufteilung des Gemisches von Trimethylrhannose und Tetramethylglucose erfolgte durch Chromatographieren auf einer Carboraffin-Celite (1:1)-Säule (3.8 × 24 cm) in 5-proz. Methyläthylketon³²). Eingesetzte Menge 1.3 g.

Fraktion	ccm	Menge in g	Zucker
1–8	550	0.230	Trimethylrhannose*)
9–13	300	–	
14–22	1100	0.300	Tetramethylglucose

2.3.4-Trimethyl-L-rhamnopyranose: Der Rückstand aus den Fraktionen 1–8 wurde durch Lösen in Chloroform weitgehend von anorganischen Beimengungen befreit und die Trimethylrhannose bei 80–90°/0.001 Torr als farbloses zähes Öl überdestilliert.

$[\alpha]_D^{24}$: +27.5° in Wasser, $c = 1.0$. Lit.: $[\alpha]_D^{21}$: +27° in Wasser³³).

$C_9H_{18}O_5$ (206.2) Ber. C 52.41 H 8.80 OCH_3 45.1 Gef. C 52.20 H 8.69 OCH_3 44.2

Anilid der 2.3.4-Trimethyl-L-rhamnose: 100 mg Trimethylrhannose wurden mit 70 mg Anilin in 2 ccm absol. Methanol unter Zusatz von 2 mg Ammoniumchlorid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Ausfällen mit Wasser wurden 80 mg farbloses Anilid erhalten, das zur Reinigung bei 100–110°/0.001 Torr sublimiert wurde. Schmp. 124–125°, Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat vom Schmp. 123–124° ohne Depression; $[\alpha]_D^{23}$: +137.0° → +16.0° in absol. Alkohol + Spur HCl. Lit.³⁴): Schmp. 111–113°, $[\alpha]_D^{23}$: +138.5° → +16.9° (Alkohol).

$C_{15}H_{23}O_4N$ (281.3) Ber. C 64.03 H 8.24 N 4.98 Gef. C 65.00 H 8.08 N 5.06

2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose: Der Rückstand der Fraktionen 14–22 (0.3 g) wurde in Wasser gelöst und durch Zentrifugieren (45 Min., 40000 Touren) die Hauptmenge Celite abgetrennt. Die wäßrige Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, vom restlichen Celite abfiltriert und der Zuckersirup nach dem Verjagen des Chloroforms bei 90–110°/0.001 Torr destilliert. Da die so gewonnene Tetramethylglucose nur einen Schmp. von 67–69° hatte statt 96°³⁵), wurde sie in das Anilid übergeführt. Schmp. nach Sublimation bei 100–120°/0.001 Torr 136–137°, Misch-Schmp. mit synthet. Präparat (Schmp. 136.5–137.5°³⁶)) ohne Depression. $[\alpha]_D^{23}$: +237.0° in Aceton, $c = 0.5$; Lit.³⁶) $[\alpha]_D$: +233.5° in Aceton.

$C_{16}H_{26}O_6N$ (311.4) Ber. C 61.71 H 8.09 N 4.50 Gef. C 61.97 H 7.66 N 4.52

Isolierung der 4.6-Dimethyl- α -D-galaktose: Die schwach gelb gefärbte wäßrige salzsaure Lösung, die nach Hydrolyse des Nonamethyl- α -solanins und Ausschüteln mit Chloroform vorlag, wurde mit Amberlite IR 45 neutralisiert und i. Vak. zur

³²) Zur Methode vergl. B. Lindberg u. B. Wickberg, *Acta chem. scand.* 8, 569 [1954].

*) Die Wanderungsgeschwindigkeit von Trimethylrhannose und Tetramethylglucose ist in n -Butanol-Äthanol-Wasser 4:1:5 Vol.-Tle. praktisch gleich. Beim Sichtbarmachen der Flecken mit Anilinphthalat wird die Trimethylrhannose braun, die Tetramethylglucose rötlich angefärbt.

³³) W. N. Haworth, E. L. Hirst u. E. J. Miller, *J. chem. Soc. [London]* 1929, 2469.

³⁴) J. C. Irvine u. D. M. Nicoll, *J. chem. Soc. [London]* 97, 1455 [1910].

³⁵) J. C. Irvine u. J. W. H. Oldham, *J. chem. Soc. [London]* 119, 1744 [1921].

³⁶) H. Pringsheim u. K. Schmalz, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55, 3001 [1922].

Trockne eingedampft. Rückstand 1.4 g hellgelber Sirup, der neben Dimethylgalaktose wenig Trimethylhexose enthält. Dieser Zuckersirup hatte einen N-Gehalt von 1.5% (durch den Ionenaustauscher eingeschleppt).

1.4 g Zuckersirup in 14 ccm Wasser haben wir auf eine Säule von Carboraffin-Celite 1:1 (3.2 × 15.5 cm) gegeben, die Säule mit 1000 ccm Wasser vorgewaschen und die Dimethylgalaktose mit 1500 ccm 5-proz. Äthanol eluiert³⁷). Es wurden 565 mg (45% d.Th.) kristallisierender Dimethylzucker erhalten. Zwecks Abtrennung des aus der Säule stammenden Celites wurde in Methanol gelöst und 30 Min. zentrifugiert (20000 Touren pro Min.). Besser war es, eine wäßrige Zuckerlösung 45 Min. bei 40000 Umdrehungen/Min. zu zentrifugieren. Nach dem Abdampfen wurden 540 mg Rückstand erhalten, der aus wenig Methanol nach Zugabe von Essigester in farblosen Prismen kristallisierte.

$C_8H_{16}O_6$ (208.2) Ber. C 46.15 H 7.75

1. Kristallinat: 35 mg Schmp. 138–139° Gef. C 46.43 H 7.93
2. Kristallinat: 40 mg Schmp. 134° Gef. C 46.71 H 7.92
3. Kristallinat: 100 mg Schmp. 137–138° Gef. C 46.44 H 7.75

Eine 0.666-proz. wäßrige Lösung zeigte folgende zeitliche Abnahme des Drehungsvermögens:

Zeit in Min.	0	5	10	30	60	1020
$[\alpha]_D^{25}$:	(+133°)	+125.2°	+123.9°	+108.7°	+93.9°	+75.1°

Lit.³⁷): $[\alpha]_D^{25}$: (+133°) → +76.9° (1135 Min. in Wasser).

Der Misch-Schmp. mit synthet. 4.6-Dimethylgalaktose³⁷) (Schmp. 134°) lag bei 135 bis 136°. Die R_F -Werte (0.424, Steighöhe 31.8 cm in 24 Stdn., Lösungsmittel *n*-Butanol-Äthanol-Wasser 4:1:5 Vol.-Tle.) waren identisch.

4. Partielle Säurehydrolyse von Solanin

20 g Solanin (E. Merck; etwa 95% α -Solanin enthaltend) wurden mit 750 ccm n_{10} H_2SO_4 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde durch Zugabe von festem Bariumcarbonat neutralisiert. Den Niederschlag, ein Gemisch von Bariumcarbonat, Bariumsulfat mit Solanidin und α -, β -, γ -Solanin, haben wir abzentrifugiert, einige Male mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Extraktion mit Äther ließen sich 4.5 g in Lösung bringen. Bei der Chromatographie des ätherlöslichen Anteils auf neutralem Aluminiumoxyd (Woelm) konnten durch Waschen der Säule mit Chloroform + 1 Vol% Methanol 2.1 g Solanidin, durch Waschen mit Chloroform + 10 Vol% Methanol 0.3 g braune Harze und schließlich durch Waschen mit Methanol 0.75 g Solanidin-monoglykosid erhalten werden.

Nach dem Behandeln mit Äther wurde die Bariumsulfatfällung 2 mal mit je 800 ccm Methanol ausgekocht. Aus dem auf 150 ccm eingeeengten Methanolauszug kristallisierten 3.3 g eines Gemisches von α - und β -Solanin. Die Mutterlauge enthielt 2.5 g einer Mischung von viel β -Solanin und etwas α - und γ -Solanin. Die Aufteilung dieser Mutterlaugefraktion gelang durch Chromatographieren auf Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann) in wassergesättigtem *n*-Butanol; Säulenmaße 2.8 × 20 cm).

Fraktion	ccm	mg	$R_{25}S^*$		
1–3	150	200	2.50	–	–
4–8	250	705	2.50	1.61	–
9–18	500	230	(2.50)	1.61	1.00

³⁷) J. S. D. Bacon, D. J. Bell u. J. Lorber, J. chem. Soc. [London] 1940, 1147.

*) $R_{25}S$ bedeutet die papierchromatographische Wanderungsgeschwindigkeit, bezogen auf α -Solanin. Lösungsmittelgemisch: Essigester: Eisessig: Wasser = 3:1:3 Vol.-Tle., obere Phase mit 15 Vol% 85-proz. Äthanol versetzt. Papier Schleicher & Schüll 2043 b, Nachweis der Alkaloidflecken mit Phosphormolybdänsäure. Vergl. R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 88, 289 [1955].

Die Fraktionen 4–8 wurden auf einer zweiten Säule nochmals in β - und γ -Solanin aufgeteilt.

Solanidin-glucosido-galaktosid: Das β -Solanin ($R_{\alpha S} = 1.61$) kristallisierte aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 295° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: -31° in Methanol, $c = 0.77$. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.

$C_{33}H_{63}O_{11}N \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (730.9) Ber. C 64.08 H 8.83 Gef. C 64.37 H 8.80

Hydrolyse: Nach der Hydrolyse einer Probe mit n H_2SO_4 wurden papierchromatographisch nur Glucose und Galaktose gefunden.

Perjodat oxydation: 38 mg β -Solanin wurden mit 6 ccm $n/_{10}$ $NaJO_4$ + 4 ccm $n/_{10}$ Essigsäure 72 Stdn. bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach Hydrolyse wurde papierchromatographisch Galaktose (!) gefunden. Im Galaktoserest des β -Solanins kommt keine Glykolgruppierung vor.

Solanidin-galaktosid: Das γ -Solanin ($R_{\alpha S} = 2.50$) kristallisierte aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 240–250° (Zers. nach Sintern ab 215°). Es enthielt, wie die Chromatographie nach saurer Hydrolyse zeigte, noch etwas Solanidinglucosid (γ -Chaconin). $[\alpha]_D^{25}$: -26° in Methanol, $c = 0.98$. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.

$C_{33}H_{53}O_6N$ (559.8) Ber. C 70.81 H 9.55 Gef. C 70.76 H 9.29

Für synthetisches Solanidin-galaktosid gibt K. Schreiber, *Angew. Chem.* **67**, 127 [1955], Schmp. 252–254° (Zers.) und $[\alpha]_D$: $-29^\circ \pm 6^\circ$ (Pyridin) an.

5. Aufarbeitung der alkoholischen Kristallisationsmutterlaugen von der Solaningewinnung aus Keimen von *Solanum tuberosum*¹⁷⁾

Zur Verarbeitung gelangte der feste, dunkelbraune Abdampfrückstand der alkoholischen Solanin-Endmutterlaugen. Es wurden z. B. 5 g in 50 ccm wassergesättigtem n -Butanol gelöst und auf Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann, Säulenmaße 3.6×22 cm) nach der Durchlaufmethode chromatographiert.

Fraktion	ccm	Menge in g	Alkaloid
1–5	400	1.37	Solanidin, γ -S, γ -Ch, β -Ch
6–11	500	2.05	β -Ch, (β -S), α -Ch
12	300	0.23	β -S, α -Ch, α -S
13	500	0.43	α -S

α -S, β -S und γ -S = α -, β -, γ -Solanin

α -Ch, β -Ch und γ -Ch = α -, β -, γ -Chaconin

R - α -Solanin in Essigester-Eisessig-Wasser 3:1:3, obere Phase mit 15 Vol % 85-proz. Äthanol versetzt, war für α -Chaconin und β -Solanin 1.61, für β -Chaconin 2.26, für γ -Chaconin und γ -Solanin 2.50. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Abdampfrückstände der Filtratfraktionen, die außer den Alkaloiden beträchtliche Quantitäten von braunen, schmierigen Verunreinigungen enthielten. Es wurden z. B. aus 15 g Solanin-Mutterlaugenrückständen nach einmaligem Chromatographieren auf zwei Aluminiumoxyd-Säulen und Kristallisieren aus Methanol 2 g eines Gemisches von α -Chaconin, β -Chaconin, β -Solanin, γ -Chaconin und γ -Solanin sowie 2 g eines Gemisches von α -Chaconin und β -Solanin erhalten.

Die Zerlegung von kristallisiertem Solanidin-mono-, -di- und -triglykosid-Gemisch erfolgte durch Chromatographieren auf Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann) in wassergesättigtem n -Butanol-Essigester. Säule 3.8×24 cm, 3.0 g Alkaloid in 120 ccm n -Butanol-Essigester 1:1 Vol.-Tle., Waschflüssigkeit für Fraktion 1–36 n -Butanol-Essigester 1:1 Vol.-Tle., dann 3:1 Vol.-Teile.

Fraktion	ccm	Menge in g	Alkaloid	$R_{\alpha S}$
1-2	300	—	—	—
3-8	500	0.20	γ -S, γ -Ch	2.50
9-32	800	1.35	β -Ch	2.26
33-36	200	—	—	—
37-50	500	1.18	α -Ch	1.61
51-55	500	0.28	α -Ch, β -S	1.61

In den Fraktionen 3-8 mit $R_{\alpha S} = 2.50$ wurden nach Hydrolyse einer Probe mit n H₂SO₄ papierchromatographisch Glucose und Galaktose gefunden. Sie enthielten ein Gemisch von Solanidin-glucosid und Solanidin-galaktosid. Dieses konnten wir chromatographisch noch nicht zerlegen. Von den Fraktionen mit $R_{\alpha S} = 1.61$ wurden diejenigen vereinigt, die nach Hydrolyse die gleichen Monosen enthielten, also 37-50 = Rhamnose und Glucose, 51-55 = Rhamnose, Glucose und Galaktose.

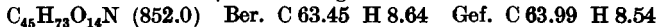
Die Aufteilung eines durch Chromatographieren vorgereinigten, kristallisierten Gemisches von α -Chaconin mit β -Solanin gelang nur unvollständig.

Säule 3.8 × 24 cm; 4.0 g Alkaloid in 180 ccm *n*-Butanol-Essigester 3:1 Vol.-Tle., wassergesättigt, gelöst; Waschflüssigkeit bis Fraktion 26 *n*-Butanol-Essigester 3:1 Vol.-Tle., dann *n*-Butanol; Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann).

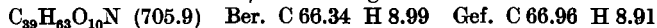
Fraktion	ccm	Menge in g	Alkaloid	$R_{\alpha S}$
1-5	800	sehr wenig	—	—
6-13	500	1.75	α -Ch	1.61
14-30	900	1.81	α -Ch, β -S	1.61
31-33	550	0.23	(α -Ch), β -S	1.61

Die Identifizierung der Alkaloide in den einzelnen Fraktionen geschah durch papierchromatographische Prüfung auf Monosen nach Hydrolyse mit n H₂SO₄. Ab Fraktion 14 wurde neben Rhamnose und Glucose auch Galaktose gefunden, d. h. außer α -Chaconin war β -Solanin vorhanden.

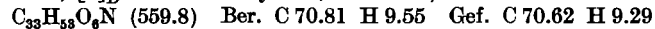
Solanidin-dirhamnoglucosid³⁸⁾: Das α -Chaconin kristallisierte aus 80-proz. Methanol in Nadeln vom Schmp. 242° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: -83.5° in Pyridin, $c = 1.03$. Zur Analyse wurde 24 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.



Solanidin-rhamnoglucosid³⁸⁾: Das β -Chaconin kristallisierte aus Methanol in Nadeln; Schmp. ~255° (Zers.) nach Sintern ab 225°. $[\alpha]_D^{25}$: -61.5° in Pyridin, $c = 1.02$. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.



Solanidin-glucosid³⁸⁾: Das γ -Chaconin konnte einheitlich, d. h. frei von γ -Solanin, nur durch partielle Säurehydrolyse von α -Chaconin erhalten werden. Es kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln und wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet. Schmp. 243-244°, $[\alpha]_D^{25}$: -40.3° in Pyridin, $c = 1.08$ ³⁹⁾.



6. Dihydro- α -solanin

500 mg α -Solanin wurden in 20 ccm eines Gemisches von Dekalin-Dioxan-Eisessig-Wasser 1:1:1 Vol.-Tle. gelöst und mit 200 mg PtO₂, das in 20 ccm desselben Lösungsmittelgemisches vorhydriert war, bei 20°/760 Torr hydriert. Nach 20 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde i. Vak.

³⁸⁾ Isolierung und Eigenschaften von α -, β - und γ -Chaconin aus den Blättern von *Solanum chacoense* haben R. Kuhn u. I. Löw in „Biochemistry of Nitrogen“, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A II, Chemica Nr. 60, S. 488-495 [1955], beschrieben.

³⁹⁾ Für synthetisches Solanidin-glucosid gibt K. Schreiber, Angew. Chem. 67, 127 [1955], Schmp. 240-242° (Zers.) und $[\alpha]_D^{25}$: -58° ± 4° (Pyridin) an.

zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig 50-proz. Methanol gelöst und das Dihydro- α -solanin heiß mit konz. Ammoniak gefällt. Durch Umkristallisieren aus 90-proz. Methanol wurde es in farblosen Prismen vom Schmp. 292–293° (Zers., nach Sintern ab 250°) erhalten. Bei einer Kontroll-Mikrohydrierung mit PtO_2/H_2 wurde in 24 Stdn. kein Wasserstoff aufgenommen. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: –43.5° in Pyridin, $c = 1.66$.

$\text{C}_{45}\text{H}_{75}\text{O}_{15}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (906.1) Ber. C 59.65 H 8.79 Gef. C 60.09 H 8.77

Hydrolyse: 700 mg Dihydro- α -solanin wurden in 50 ccm Methanol + 4 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen i. Vak. auf 25 ccm wurde das Dihydrosolanidin mit konz. Ammoniak ausgefällt. Ausb. 300 mg. Bei dem Chromatographieren in Benzol auf Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann) wurde kein Δ^3 -Solaniden erhalten. Das durch Waschen der Säule mit Benzol-Methanol 9:1 Vol.-Tle. eluierte Dihydrosolanidin kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 219–221°, nach dem Sublimieren i. Hochvak. (200–220°/0.001 Torr) lag der Schmp. bei 221–222°. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: +30.0° in Chloroform, $c = 0.666$, Lit.: für Solanidanol-(3 β , 5 α) $[\alpha]_{\text{D}}$: +28.2°⁴⁰) und $[\alpha]_{\text{D}}$: +28.8°⁴¹), beides in Chloroform. Schmp. 220°⁴⁰) und 222°^{41, 42}).

212. Jean D'Ans, Hans Zimmer¹⁾ und Matthias v. Brauchitsch²⁾: Organo-Blei-Verbindungen und Organo-Quecksilber-Verbindungen des Indens und Fluorens

[Technische Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 30. Juni 1955)

Erstmalig wurden bleiorganische Verbindungen des Indens und Fluorens hergestellt; über die analoge Darstellung entsprechender Quecksilberverbindungen wird berichtet. Die Bleiverbindungen sind ziemlich unbeständig.

Vor kurzem berichteten H. Zimmer und H. W. Sparmann³⁾ über die Synthese einiger zinnorganischer Verbindungen des Indens und Fluorens. Es wurde versucht, auch die entsprechenden Verbindungen des Bleis herzustellen. Durch Umsetzung der Phenyl-blei-halogenide mit 9-Lithium-fluoren bzw. 3-Lithium-inden konnten [Fluorenyl-(9)]-triphenyl-blei, Di-[fluorenyl-(9)]-diphenyl-blei und [Indenyl-(3)]-triphenyl-blei erhalten werden. Di-[indenyl-(3)]-diphenyl-blei, das, in sehr geringen Mengen, gleichfalls entsteht, erwies sich als so instabil, daß eine zufriedenstellende Reinigung nicht gelang.

In der folgenden Tafel (s. S. 1508) sind die genannten Verbindungen und zum Vergleich die entsprechenden Zinnverbindungen aufgeführt.

Wie aus der Tafel ersichtlich, sind die hergestellten Bleiverbindungen durchweg, zum Teil erheblich, instabiler als die Zinnverbindungen. Gegen Luftfeuchtigkeit und wasserhaltige Lösungsmittel sind alle mehr oder weniger empfindlich. Leitet man in die warme Benzol-Lösung der Verbindung Chlor-

⁴⁰⁾ V. Prelog u. S. Szpilfogel, *Helv. chim. Acta* **27**, 390 [1944].

⁴¹⁾ A. Soltys, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 764 [1933].

⁴²⁾ F. Bergel u. R. Wagner, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1096 [1933].

¹⁾ Cincinnati, Ohio, University of Cincinnati, Dept. of Chemistry.

²⁾ Teile der Dissertat. M. v. Brauchitsch, T.U. Berlin-Charlottenburg, Oktober 1954. ³⁾ *Naturwissenschaften* **40**, 220 [1953]; *Chem. Ber.* **87**, 645 [1954].