

Über die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen

Von

Richard Firbas.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1889.)

Das Vorkommen des narcotisch, giftig wirkenden Solanins in zahlreichen Solaneen und speciell solchen, welche als Nahrungsmittel die ausgedehnteste Verbreitung gefunden haben, brachte es mit sich, dass man sich vom sanitären, wie vom Standpunkte der Chemie aus der Erforschung dieses Körpers mit besonderem Interesse zuwandte. Desfosses¹ beschäftigte sich als der Erste im Jahre 1820 mit Solanin. Ihm folgten dann Henry,² Payen und Chevalier,³ Pelletier,⁴ Baup,⁵ Reuling,⁶ Wackenroder,⁷ Otto,⁸ und in neuerer Zeit Gmelin,⁹ Zwenger und Kind,¹⁰ sowie Hilger und Martin.¹¹

¹ Berzelius, Jahresbericht, 1, 1822.

² Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger-Seidel, Bd. 8, Heft I.

³ Ebendasselbst.

⁴ Vorschriften zur Bereitung und Anwendung einiger neuerer Arzneimittel von P. Magendie, übersetzt von Dr. Kunze, 6. Aufl.

⁵ Ebendasselbst.

⁶ Annalen der Chemie, 7, 2, 1833.

⁷ Archiv der Pharmacie, 33, 59.

⁸ Journal für praktische Chemie, von Erdmann und Schweigger-Seidel.

⁹ Annalen der Chemie, 110, 167.

¹⁰ Ebendasselbst 118, 129 und 123, 341.

¹¹ Ebendasselbst 195, 317.

Die genannten Autoren beschäftigen sich in ihren Abhandlungen einerseits mit der Darstellung des Solanins, der Beschreibung seiner Eigenschaften und verschiedener qualitativer Reactionen, andererseits mit der Analyse des Solanins und der durch Zerlegung des Solanins mit Salzsäure erhaltenen Spaltproducte. Allgemein wird das Solanin in zwei Formen, als krystallinisch und amorph beschrieben, und zwar heben speciell Reuling, Wackenroder, Otto und Zwenger und Kind diese That-sachen hervor, ohne an der Identität beider Körper zu zweifeln. Die Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Solanins gehen jedoch sehr auseinander. Es weichen nicht bloss die Analysenresultate verschiedener Forscher von einander beträchtlich ab, so dass bis jetzt auch nicht zwei Chemiker für einen der hiehergehörigen Körper dieselbe empirische Formel aufgestellt haben, sondern es zeigen auch die Analysen eines und desselben Forschers oft eine sehr geringe Übereinstimmung. Da weiters auch noch kein Versuch unternommen wurde, welcher die Constitution des Solanins klar gelegt hätte, erschien es als ein dankenswerthes Thema, sich mit dem Studium des Solanins zu beschäftigen, und ich habe mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Lieben dieser Aufgabe unterzogen.

Bevor ich in das Detail eingehe, will ich die Resultate der Arbeit in einige kurze Sätze zusammenfassen: Bei der Darstellung des Solanins wurde krystallisirtes und amorphes Product erhalten. Obwohl die beiden in dieselben Spaltungsproducte, nämlich Solanidin und Zucker zerfallen, und diese letzteren sich in beiden Fällen als identisch erwiesen haben, sind krystallisirtes und amorphes Product auf Grund der angestellten Versuche doch als von einander verschieden zu betrachten, während sie bisher für chemisch identisch galten. Für die krystallisirte Verbindung, welche am meisten Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit der bisher als „Solanin“ bezeichneten Base zeigte, wurde dieser Name beibehalten. Für das amorphe Product wurde im Folgenden der Name „Solaneïn“ benützt. Die Analysenresultate haben dazu geführt, einerseits für Solaneïn ein empirische Formel aufzustellen, andererseits aber auch für Solanin und Solanidin Formeln zu berechnen, welche von den bisherigen abweichen. Das Solanidin wurde ausser in Form der

freien Base auch als Chlorhydrat und als Sulfat analysirt, wobei eine anormale Zusammensetzung dieser beiden Salze constatirt wurde. Der aus Solanin und Solanein abgespaltene Zucker erwies sich in beiden Fällen als identisch, in seinen Eigenschaften jedoch von Dextrose verschieden. Als Versuch zur Aufklärung der Constitution des Solanidins mag die Darstellung des Diacetylsolanidins gelten, durch dessen Analyse nachgewiesen wurde, dass die beiden im Solanidin enthaltenen Sauerstoffe demselben in Form von Hydroxylen angehören.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich daran gehen den Weg zu beschreiben, welcher bei der Darstellung des Solanins und Solaneins eingeschlagen wurde.

Darstellung und Analyse des Solanins und Solaneins.

200 *k* frischer Kartoffeltriebe wurden partienweise zu einem Brei zerstampft, und dieser mit zweiprocentiger Essigsäure durch 12 Stunden digerirt. Nachdem durch Coliren die Flüssigkeit vom Rückstande getrennt, und letzterer bis zur Trockene abgepresst war, wurde die gesammte erhaltene Flüssigkeit auf ungefähr 50° erwärmt und in der Wärme mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Von dem sich stets rasch absetzenden Niederschlage wurde abfiltrirt und der sodann getrocknete Niederschlag durch Kochen mit 85-procentigem Alkohol am Rückflusskühler extrahirt. Dem heiss abfiltrirten Alkohol wurde noch so viel wässeriges Ammoniak zugesetzt, dass eben eine schwache Trübung sichtbar wurde. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatte sich stets eine bedeutende Menge eines Gemenges von Solanin und Solanein ausgeschieden. Das auf diese Weise erhaltene Rohproduct betrug 125 *g*.

Die nächste Aufgabe war nun die, Solanin und Solanein von einander zu trennen, was denn auch nach langer Mühe durch oftmaliges Umkrystallisiren aus 85-procentigem heissen Alkohol gelang. Schliesslich wurden 27 *g* vollständig reinen, in feinen Nadeln krystallisirten Solanins erhalten und 35 *g* vollständig amorphen Solaneins, welches auf keine Weise in Solanin übergeführt werden konnte.

Es folgt nun die Analyse dieser beiden Körper:

A. Solanin.

- I. 0·1504 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0105 *g*, hierauf bei 100° C. 0·0007 *g*, im Ganzen 0·0112 *g* = 7·46‰.
- 0·1392 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuper-
oxyd 0·3124 *g* CO₂ und 0·1107 *g* H₂O.
- II. 0·1742 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0113 *g*, hierauf bei 100° 0·0008, im Ganzen 0·0121 *g* = 6·93‰.
- 0·1621 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3636 *g* CO₂ und 0·127 *g* H₂O.
- III. 0·2618 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·017 *g*, hierauf bei 100° 0·0013 *g*, im Ganzen 0·0183 *g* = 6·98‰.
- 0·2435 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5434 *g* C₂O und 0·1962 *g* H₂O.
- IV. 0·8137 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3·4 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·0113 *g* berechnet.
- V. 0·8096 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3·1 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·0103 *g* berechnet.
- VI. 0·8476 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben, nach Dumas behandelt, bei 16° C. und 763·4 *mm* Barometerstand 11·4 *cm*³ N, woraus sich der Stickstoff mit 0·0132 *g* berechnet.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C.	61·2	61·11	60·93	—	—	—
H	8·84	8·90	8·95	—	—	—
N	—	—	—	1·39 (K.)	1·30 (K.)	1·56 (D.)

Berechnet für	
$C_{53}H_{93}NO_{18} \cdot \frac{1}{2}H_2O$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$
C	61·16 61·23
H	9·04 9·11
N	1·35 1·37.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen Zustand zu bei 100° trockenem Zustand:

Gefunden			Berechnet für
I	II	III	$C_{52}H_{93}NO_{18} \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$
7·46	6·93	6·98	7·36.

Zum Vergleiche mögen hier folgende Analysen dienen:

Blanchet		Hilger und Martin		
C	61·86	60·8	61·0	60·5
H	8·87	9·1	9·1	8·7
N	1·64	1·7	—	2·00

Gmelin						
C	61·8	62·04	62·02	62·23	61·78	61·84
H	8·4	8·74	8·75	8·84	—	8·63
N	—	0·5	—	2·00.	—	—

Zwenger und Kind					
C	60·4	60·19	59·72	60·02	59·73
H	8·48	8·41	8·37	8·45	8·27
N	1·31	1·42	—	—	—

Das Solanin war in Form von völlig farblosen, nadelförmigen Kryställchen erhalten worden. Es zeigte den Schmelzpunkt scharf bei 244° C., war vollkommen klar löslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in heissem 85%-igen Alkohol, schwieriger in absolutem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Chloroform und Petroleumäther. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wird Solanin nicht verändert.

Die wichtigsten bereits bekannten qualitativen Reactionen auf Solanin, wie das Verhalten gegen Jod und gegen concentrirte Schwefelsäure, wurden wiederholt und konnte die Richtigkeit

derselben vollauf bestätigt werden. Eine saure Solaninlösung wird nämlich durch festes oder in Wasser gelöstes Jod sofort braun gefärbt, während beim Zusammenbringen des Solanins mit concentrirter Schwefelsäure eine orangerothe Färbung auftritt. Das Verhalten des Solanins gegen Mandelin's Reagens — einer Lösung von vanadinsaurem Ammon in Schwefelsäure von bestimmter Concentration — wurde gleichfalls beobachtet.

Wird eine kleine Menge Solanin trocken mit dem Reagens zusammengebracht, so zeigt sich eine braune Färbung. Wird wenig Wasser zugesetzt, so tritt eine hübsche Rothfärbung auf, die bei mehr Wasserzusatz vollständig verschwindet, bei Zusatz von Reagens aber wieder auftritt.

Das käufliche Solanin stimmt nach einmaligem Umkrystallisiren aus 85% heissen Alkohol im Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mit dem soeben beschriebenen Präparate vollkommen überein. Salze des Solanins darzustellen, wurde unterlassen, da die Vermuthung nahe lag, dass beim Zusammenbringen des Solanins mit starken Säuren leicht eine Spaltung desselben eintreten könnte.

B. Solaneïn.

- I. 0·2116 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0138 *g*, hierauf bei 100° 0·0006 *g*, im Ganzen 0·0144 *g* = 6·8%; 0·1972 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·488 *g* CO₂ und 0·1602 *g* H₂O.
- II. 0·2396 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0165 *g*, hierauf bei 100° 0·0007 *g*, im Ganzen 0·0172 *g* = 6·79%; 0·2224 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5486 *g* CO₂ und 0·2205 *g* H₂O.
- III. 0·8702 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·01 *g* berechnet.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden			Berechnet für	
				C ₅₃ H ₈₇ NO ₁₃	C ₅₂ H ₈₃ NO ₁₃
C	67·44	67·26	—	67·30	67·19
H	9·02	9·07	—	9·20	8·93
N	—	—	1·15	1·46	1·51.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen auf bei 100° trockenen Zustand:

Gefunden	Berechnet für	
6·80 6·79	$C_{52}H_{83}NO_{13} \cdot 3\frac{3}{4}H_2O$	$C_{52}H_{83}NO_{13} \cdot 4H_2O$
	6·77	7·19.

Das Solaneïn stellt eine vollständig amorphe, hornartige, gelblich gefärbte Masse dar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 208° C., in 85⁰/₀-igem heissen Alkohol ist es leichter löslich als Solanin, sonst verhält es sich Lösungsmitteln gegenüber gleich jenem. Beim Behandeln mit Mandelin's Reagens tritt die Rothfärbung leichter und intensiver auf als beim Solanin.

Fasse ich die Resultate dieses Capitels kurz zusammen, so kann ich folgende Annahme als gerechtfertigt hinstellen:

Das bisher sogenannte krystallisirte und amorphe Solanin sind nicht identisch, sondern sie sind als von einander chemisch verschieden zu betrachten. Hiefür sprechen die durch die Analysen nachgewiesene Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung, die Verschiedenheit des Schmelzpunktes und der äusseren Eigenschaften und die Unmöglichkeit, einen dieser Körper in den anderen überzuführen.

Zerlegung des Solanins mit Salzsäure.

Solanin wurde mit zweiprocentiger Salzsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine weingelbe Färbung anzunehmen und trüb zu werden anfing. Nach dem Erkalten hatte sich ein gelblich gefärbter, krystallinischer Körper ausgeschieden, welcher in seinen Eigenschaften und in seinem Aussehen mit dem bisher als Solanidinchlorhydrat bezeichneten Körper übereinstimmte. In der Flüssigkeit hingegen wurde das Vorhandensein einer, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz constatirt. In der Voraussetzung, dass dieser Körper, wie schon früher bekannt war, Zucker sei, wurde derselbe auf folgende Weise isolirt: Die vorerst zur Entfernung der Salzsäure mit Silbersulfat versetzte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat vom Schwefelsilber durch Ätzbaryt von der Schwefelsäure befreit und der überschüssige Ätzbaryt durch Kohlensäure entfernt. Die nun erhaltene, anfangs auf dem Wasserbade, zum Schlusse

im Vacuum rasch eingedampfte Flüssigkeit hinterliess einen amorphen Rückstand.

0·3011 *g* dieser im Vacuum bei 60° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4405 *g* CO₂ und 0·1914 *g* H₂O.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₆
C	39·88	40·00
H	7·04	6·66.

Die Analyse bestätigte also die Annahme, es hier mit einem Zucker zu thun zu haben.

Das Solanidinchlorhydrat wurde, in einzelnen Fractionen aus Alkohol umkrystallisirt, der Analyse unterworfen.

- I. 0·2447 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6567 *g* CO₂ und 0·2228 *g* H₂O.
- II. 0·2406 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6456 *g* CO₂ und 0·2222 *g* H₂O.
- III. 0·213 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·556 *g* CO₂ und 0·2105 *g* H₂O.
- IV. 0·2352 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·624 *g* CO₂ und 0·2201 *g* H₂O.
- V. 0·3972 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohre durch drei Stunden auf 180° erhitzt 0·1238 *g* ClAg = 0·0306 *g* Cl.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

C . . .	73·19	73·19	72·27	71·36	—
H . . .	10·1	10·22	10·41	10·99	—
N . . .	—	—	—	—	—
Cl . . .	—	—	—	—	7·7.

Zum Vergleiche mögen hier die Analysen von Zwenger und Kind dienen. Ihr Präparat war aus alkoholischer Lösung bei überschüssiger Salzsäure durch Äther gefällt.

C	73·68
H	10·09
N	3·25
Cl	8·82.

Da, wie obige Tabelle zeigt, die Analysenzahlen mehrerer Fractionen dieses Chlorhydrates, deren jede für sich aus Alkohol umkrystallisirt wurde, keine constanten waren, wurde das Präparat aus Alkohol unter Zusatz von etwas freier Salzsäure umkrystallisirt, in der Meinung, auf diese Weise einer etwaigen Dissociation des Salzes vorzubeugen. In der That wurde auch jetzt ein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten, das in seiner anormalen Beschaffenheit eine gewisse Analogie mit dem später zu besprechenden Solanidinsulfat aufweist.

Das auf diese Weise erhaltene Solanidinchlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·2207 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6023 g CO₂ und 0·203 g H₂O.
 II. 0·2471 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6762 g CO₂ und 0·2232 g H₂O.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	
C 74·40	74·62
H 10·19	10·03
Cl —	—
	Berechnet für	
	3 (C ₄₀ H ₆₁ NO ₂ HCl)HCl·H ₂ O	3 (C ₄₀ H ₆₁ NO ₂ ·HCl) HCl·1½H ₂ O
C 74·82	74·47
H 9·82	9·86
Cl 7·36	7·32.

Das Solanidinchlorhydrat stellt ein krystallinisches, fast farbloses Pulver dar, welches leicht in heissem Alkohol, dagegen fast gar nicht in Äther löslich ist. Bei 287° bräunt es sich, ohne zu schmelzen. Gegen Mandelin's Reagens verhält es sich gleich dem Solanin.

Auf die Analyse der Platin- und Golddoppelverbindungen des Solanidinchlorhydrates wurde verzichtet. Einerseits war bei der schweren Löslichkeit des Solanidinchlorhydrates in Wasser zu befürchten, ein Gemenge der Metalldoppelverbindung und des Chlorhydrates zu erhalten, andererseits zeigten das versuchsweise im Kleinen dargestellte Platin- und Golddoppelsalz amorphe Beschaffenheit, wesshalb von der Analyse derselben Abstand genommen wurde.

Quantitative Zerlegung des Solanins mit Salzsäure.

I. Operation.

6·9841 g bei 100° getrockneter Substanz wurden in 150 cm³ zweiprocentiger Salzsäure gelöst und die Lösung so lange gekocht, bis sich nach dem Erkalten derselben kein Solanidinchlorhydrat mehr ausgeschieden hatte. Die von dem letzteren abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein Volum von 1000 cm³ gebracht, und aliquote Theile hievon zur Zuckerbestimmung verwendet. 27·4 cm³ Zuckerlösung reichten zur vollständigen Ausfällung des in 50 cm³ der mit ihrem vierfachen Volum verdünnten Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupfer eben aus. Die Titration wurde wie gewöhnlich vorgenommen, indem die Zuckerlösung in die kochende Fehling'sche Lösung eintropfen gelassen wurde. Die Fehling'sche Lösung selbst war unmittelbar vorher aus ihren Componenten zusammengesetzt, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und auf reinen Traubenzucker gestellt worden. 50 cm³ dieser verdünnten Fehling'schen Lösung entsprachen 0·0485 g reinen Traubenzuckers. Nimmt man vorläufig an, dass der Solaninzucker dasselbe Reductionsvermögen besitzt, wie Traubenzucker, so berechnet sich der aus der angewandten Menge Solanin abgespaltene Zucker auf $1·767 g = 25·3\%$.

Später hat sich jedoch herausgestellt, dass der Solaninzucker sich in mancher Beziehung vom Traubenzucker verschieden verhält. Es wurde aus diesem Grunde das Reductionsvermögen des trockenen Solaninzuckers gegen die mit ihrem vierfachen Volum verdünnte Fehling'sche Lösung besonders bestimmt und in der That gefunden, dass auch das Reductionsvermögen desselben ein von dem des Traubenzuckers verschiedenes ist. Dieselbe

Menge Kupfer, welche durch 0·0485 g Traubenzucker als Kupferoxydul gefällt wird, wird durch 0·0601 g des Solaninzuckers niedergeschlagen. Legt man der Berechnung des Solaninzuckers diese Zahl zu Grunde, so findet man, dass die obigen 6·9841 g bei 100° getrockneten Solanins 2·1875 g Zucker = 31·31% geliefert haben. Die Menge des bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates betrug 4·4862 g.

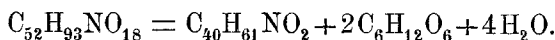
II. Operation.

5·299 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei gleicher Behandlung 1·6769 g Zucker = 31·64% und 3·3668 g bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates.

Wenn ich nun etwas anticipire und die Mengen des gewogenen Solanidinchlorhydrates auf Solanidin nach der später durch Analysen begründeten Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ umrechne, so stellen sich bei der Annahme, dass aus einem Molekül Solanin zwei Moleküle Zucker abgespalten werden, die Zahlen folgendermassen:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{53}H_{93}NO_{18} \cdot \frac{1}{2}H_2O$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$
Zucker . . .	31·31%	31·64%	34·61	35·33
Solanidin . .	58·78	58·14	57·84	58·60.

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie ersichtlich, annähernd auf die berechneten. Auf Grund dieser Analysen könnte man für die Zerlegung des Solanins folgende Formel aufstellen:



Die Gegenwart eines bei der Spaltung auftretenden dritten Körpers, welcher den auf 100% fehlenden Rest erklären würde, zu constatiren, ist nicht gelungen. Dagegen wurde bei der im geschlossenen Rohre, sonst aber wie früher vorgenommenen Zerlegung des Solanins mit Salzsäure, die Anwesenheit von Furfurol nachgewiesen. Hat das Auftreten dieses Körpers im vorliegenden Falle auch nur secundäre Bedeutung, indem es sich jedenfalls aus dem Zucker gebildet hat, so erklärt es doch zum Theil die kleinen Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zuckerzahlen.

Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure.

Die Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure wurde auf ganz dieselbe Weise ausgeführt wie beim Solanin. Hierbei wurde die Wahrnehmung gemacht, dass Solaneïn viel rascher in seine Spaltproducte zerfällt, als dies beim Solanin der Fall ist.

0·3000 *g* des auf dieselbe Weise wie dort isolirten Zuckers gaben, im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei der Verbrennung 0·4395 *g* CO₂ und 0·1873 *g* H₂O.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₆
C	39·97	40·00
H	6·93	6·66.

Dieser Zucker ist also, der Analyse nach zu schliessen, mit dem bei der Spaltung des Solanins erhaltenen Zucker als identisch anzusehen.

Das Solanidinchlorhydrat, welches aus dem Solaneïn gewonnen wurde, stimmte mit dem aus Solanin erhaltenen in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften vollkommen überein. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab das Präparat bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·2201 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5939 *g* CO₂ und 0·1932 *g* H₂O.
- II. 0·2429 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6555 *g* CO₂ und 0·2151 *g* H₂O.
- III. 0·3695 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei dreistündigem Erhitzen auf 180° mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohre 0·1008 *g* ClAg = 0·0249 *g* Cl.

In 100 Theilen trockener Substanz:

C	73·6	73·56	—
H	9·75	9·83	—
N	—	—	—
Cl	—	—	6·82.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure zeigte das Chlorhydrat bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

- I. 0·2734 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7476 g CO₂ und 0·2538 g H₂O.
 II. 0·3882 g bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chlorfreiem Kalk geglüht, so viel Chlorealcium, dass zur vollständigen Ausfällung des Chlors 8·95 cm³ einer Silbernitratlösung vom Titre = 0·00309 nöthig waren. Daraus berechnet sich das Chlor mit 0·02714 g.

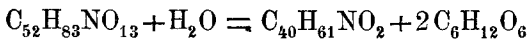
In 100 Theilen trockener Substanz:

		Gefunden	
C	74·57	—	
H	10·31	—	
N	—	—	
Cl	—	7·00	
Berechnet für			
3(C ₄₀ H ₆₁ NO ₂ HCl)HCl·H ₂ O		3(C ₄₀ H ₆₁ NO ₂ ·HHl)HCl·1½H ₂ O	
C	74·82	74·47	
H	9·82	9·86	
N	—	—	
Cl	7·36	7·32.	

Das aus dem Solanin erhaltene Solanidinchlorhydrat ist somit der Analyse nach als mit dem aus Solanin erhaltenen identisch zu betrachten.

Quantitative Zerlegung des Solaneins mit Salzsäure.

6·022 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach der bei der Zerlegung des Solanins besprochenen Methode verarbeitet 2·5081 g Zucker = 41·65% und 3·2072 g bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates. Rechnet man letzteres wieder auf Solanidin nach der Formel C₄₀H₆₁NO₂ um, so stellen sich im Sinne der Gleichung



die Zahlen folgendermassen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{52}H_{88}NO_{13}$
Zucker	41·65 ⁰ / ₁₀₀	38·89
Solanidin	49·72	63·20.

Der Mangel an Übereinstimmung mit den theoretisch wahrscheinlichen Zahlen lässt an die Möglichkeit eines experimentellen Irrthums in der Bestimmung denken. Leider wurde diese Bestimmung nur einmal vorgenommen, und war ich zum Schlusse aus Mangel an Material nicht mehr in der Lage, dieselben zu wiederholen.

Fasse ich das in den zwei vorhergehenden Capiteln Gesagte zusammen, so komme ich zu folgender Schlussfolgerung:

Solanin und Solaneïn zerfallen beim Kochen mit Salzsäure in dieselben Spaltproducte. Der Zucker sowohl, wie namentlich das aus beiden erhaltene Solanidin ist vollkommen identisch, nur sind die Mengenverhältnisse der Spaltproducte verschieden.

Versuche zur Charakterisirung des Zuckers.

Der bei der Spaltung des Solanins und Solaneïns erhaltene Zucker stellte eine amorphe, gelblich gefärbte, deutlich nach Caramel riechende Masse dar, welche sich leicht in Wasser und Methylalkohol löste. In krystallinischer Form konnte dieselbe trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden.

I. Verhalten des Zuckers gegen polarisirtes Licht.

Das Verhalten des Zuckers gegen polarisirtes Licht zeigte sich als beträchtlich verschieden von dem der Dextrose. Eine Lösung des Zuckers von einer Dichte bei 20° C. $d_{20} = 1·0352$ und einer Concentration $p = 9·4024$ in 100 cm^3 gab bei einer Rohrlänge $c = 0·986$ dm und einer Temperatur von 17° C. für $\alpha = +2° 44·8'$, woraus sich $[\alpha]_D$ berechnet = +28·623.

Da die beobachtete Rechtsdrehung eine bedeutend geringere als die der Dextrose ist, wurde in der Meinung, hier ein Gemenge von Dextrose und Lävulose vor sich zu haben, versucht, die Lävulose als Kalkverbindung abzuscheiden. Der ausgeführte Versuch hat jedoch die Abwesenheit von Lävulose ergeben.

II. Verhalten des Zuckers gegen Phenylhydrazin.

Mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsauerm Natron in wässriger Lösung zusammengebracht, gab der Zucker ein hellgelb gefärbtes, krystallisiertes Glukosazon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 199° zeigte, der dem des Dextroseglukosazons ziemlich nahe kommt. Wie aber Fischer nachgewiesen hat, geben auch andere Zuckerarten, welche der Dextrose ferne stehen, wie Lävulose und Mannose, Glukosazone, welche einen dem des Dextroseglukosazons ähnlichen Schmelzpunkt besitzen.

III. Verhalten des Zuckers gegen Salpetersäure.

Mit Salpetersäure nach der von Tollens (Annalen, 249) angegebenen Methode behandelt, gab der Zucker weder Schleimsäure, noch Zuckersäure in nachweisbarer Menge.

Fasse ich diese Resultate zusammen, so kann ich folgende Schlussfolgerung ziehen:

Der Zucker ist entweder von Dextrose verschieden oder er enthält, wenn Dextrose vorhanden ist, noch einen zweiten Zucker.

So lange nicht eine grössere Menge dieses Zuckers zu Gebote steht, wird es auch nicht möglich sein, die Identität desselben festzustellen.

Versuche zur näheren Charakterisirung des Solanidins.

I. Solanidin und Solanidinsulfat.

A. Solanidin. Solanidinechlorhydrat, sowohl das aus Solanin, wie aus Solaneïn erhaltene, in alkoholischer Lösung mit Kali versetzt, gab eine sofortige Ausscheidung von Solanidin, welches auf diese Weise aus verdünnter Lösung krystallisirt, aus concentrirter dagegen stets amorph erhalten wurde.

Das aus Äther umkrystallisirte Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.2023 g bei 100° getrockneter, aus Solanin dargestellter Substanz gaben bei der Verbrennung 0.6035 g CO_2 und $0.1952\text{ g H}_2\text{O}$.

- II. 0·2532 *g* bei 100° getrockneter Substanz, dargestellt aus Solanin, gaben bei der Verbrennung 0·7574 *g* CO₂ und 0·243 *g* H₂O.
- III. 0·4647 *g* bei 100° getrockneter, aus Solanin dargestellter Substanz gaben, nach Duma's Methode behandelt, bei 20° C. und 758·2 *mm* Barometerstand 10·5 *cm*³ Stickstoff, woraus sich derselbe mit 0·012 *g* berechnet.
- IV. 0·9825 *g* bei 100° getrockneter Substanz, dargestellt aus Solanin, neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 5·9 *cm* HCl vom Titre 0·009676, woraus sich der Stickstoff mit 0·022 *g* berechnet.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden				Berechnet für	
					C ₄₀ H ₆₁ NO ₂	C ₄₁ H ₆₅ NO ₂
C ...	81·36	81·55	—	—	81·76	81·59
H ...	10·72	10·66	—	—	10·39	10·78
N ...	—	—	2·58	2·24	2·38	2·32.

Zum Vergleiche mögen folgende Analysen dienen:

Hilger und Martin, Schmelzpunkt des Präparates 208°				
C	79·4	79·5	78·3	—
H	11·1	10·3	10·3	—
N	—	—	—	3·7.

Gmelin, Substanz über H ₂ SO ₄ trocken	
C	82·04 81·96
H	10·84 10·58
N	— —

Gmelin, Substanz bei 100° trocken	
C	83·96 85·10
H	10·75 10·89
N	— —

Zwenger und Kind

C	81·08	80·93	81·05	80·78	—	—	—
H	10·81	11·15	11·09	11·21	—	—	—
N	—	—	—	—	3·78	3·83	3·75.

Das von mir dargestellte und analysirte Solanidin war theils amorph, theils krystallinisch, leicht in heissem Alkohol, schwieriger dagegen in Äther löslich. Durch Umkrystallisiren aus letzterem wurde es stets in Form von langen farblosen Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 191° zeigten. Gegen Mandelin's Reagens verhält sich das Solanidin genau so wie Solanin.

B. Solanidinsulfat. Durch Auflösen des Solanidins in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure wurde das Sulfat erhalten, welches beim Concentriren der Lösung auskrystallisirte. Das Salz dissociirt in wässriger Lösung und kann aus dieser nicht krystallisirt erhalten werden. Es wurde daher der Lösung freie Schwefelsäure zugesetzt, worauf beim Concentriren der Flüssigkeit das Solanidinsulfat wieder in der ursprünglichen krystallisirten Form erhalten wurde. Die Menge der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure war, wie die später angeführten Analysen zeigen, ohne jeden Einfluss auf den Schwefelsäuregehalt des Salzes.

Der Analyse unterworfen, ergab das Solanidinsulfat folgende Zahlen:

- I. 0·222 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. 0·0135 g = 6·09%; 0·2085 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5111 g CO_2 und 0·1785 g H_2O .
- II. 0·2235 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0·0137 g = 6·13%; 0·2098 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·513 g CO_2 und 0·1798 g H_2O .
- III. 1·1061 g bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 5·2 cm^3 HCl vom Titre 0·009676, woraus sich der Stickstoff mit 0·0193 g berechnet.

- IV. 0·312 g unter Zusatz von wenig überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1314 g SO₄Ba.
- V. 0·3047 g unter Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·128 g SO₄Ba.
- VI. 0·3895 g unter Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1612 g SO₄Ba.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden					
C	66·87	66·73	—	—	—	—
H	9·49	9·48	—	—	—	—
N	—	—	1·74	—	—	—
H ₂ SO ₄ . . .	—	—	—	17·69	17·65	17·41

Berechnet für	
3(C ₄₀ H ₆₁ NO ₂ ·H ₂ SO ₄)H ₂ SO ₄	
C	66·90
H	8·88
N	1·96
H ₂ SO ₄	18·22.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen auf bei 100° trockenen Zustand:

Gefunden		Berechnet für	
		3(C ₄₀ H ₆₁ NO ₂ ·H ₂ SO ₄)H ₂ SO ₄ +8H ₂ O	
6·08%	6·13%	6·28%	

Das Solanidinsulfat war in schönen, farblosen, schuppigen Blättchen erhalten worden, welche bei längerem Liegen am Lichte eine schwache Gelbfärbung zeigten. Es war leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Äther. Sein Schmelzpunkt wurde bei 247° bestimmt.

II. Diacetylsolanidin.

Gleiche Gewichtstheile Solanidin und Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre durch fünf Stunden auf 140°

erhitzt. Nachdem der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt worden war, erfolgte auch nach mehrstündigem Stehen keine Ausscheidung. Durch Natriumcarbonat hingegen wurde ein reichlicher Niederschlag gefällt, der sich rasch und vollständig in Äther löste. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 203° bestimmt.

Der Analyse unterworfen, ergab das Product folgende Zahlen:

- I. 0·2449 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7083 g CO_2 und 0·2226 g H_2O .
- II. 0·5823 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Behandlung mit alkoholischem Kali und nachheriger Destillation mit Phosphorsäure 0·0966 g Essigsäure. (Durch Titration bestimmt.)

In 100 Theilen trockener Substanz:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_3)_2\text{N}$
C 78·88	78·68
H 10·08	9·68
CH_3COOH . . . 16·42	17·88.

Die gefundenen Zahlen stimmen so ziemlich mit den für diese Formel berechneten überein, und ist demnach anzunehmen, dass die beiden im Solanidin enthaltenen Sauerstoffe als Hydroxyle demselben angehören.

Der Versuch, das von Hilger und Martin dargestellte und auf Grund ihrer Analysen als Pentacetylsolanidin bezeichnete Product zu erhalten, gelang nicht. Es wurde zu diesem Behufe Solanidin mit Essigsäureanhydrid genau nach der von den Verfassern angegebenen Methode behandelt. Der nach den Verfassern beim Öffnen des Rohres auftretende Geruch nach Senföl war lediglich der Geruch nach Essigsäureanhydrid, und das Resultat der ganzen Operation war das bereits nach meiner Methode erhaltene Diacetylsolanidin mit dem Schmelzpunkte von 203° gegen den von 150° , welchen Hilger und Martin ihrem vermeintlichen Pentacetylsolanidin beilegen.

Zum Schlusse sei noch einiger negativer Versuche Erwähnung gethan.

Bei der Behandlung des Solanins nach der von Zeisel angegebenen Methoxybestimmungsmethode konnte das Vorhandensein von Alkyloxygruppen im Moleküle des Solanins nicht constatirt werden.

Die Versuche, dem Solanidin Benzylchlorid zu addiren, das Solanidin in schwefelsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat zu oxydiren und durch Reduction des Solanidins mittelst Jodwasserstoff zu einem einfacher constituirten Körper zu gelangen, ergaben sämtlich ein negatives Resultat. So lange nicht grössere Mengen von Material zu Gebote stehen, ist auch nicht daran zu denken, diese Fragen im positiven Sinne beantworten zu können.

Ehe ich schliesse, sei es mir gegönnt, dem hochverehrten Herrn Professor Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel für ihre freundliche Unterstützung während des Verlaufes der ganzen Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.
