

Zur Kenntnis des Solanins

von

Johann Wittmann.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in
Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1905.)

Einleitung und Übersicht.

Bezüglich der Zusammensetzung und der hydrolytischen Spaltung des Solanins der Kartoffeltriebe liegen abweichende Angaben vor.

Ich habe daher die zuckerartigen Spaltungsprodukte dieses Stoffes einer eingehenderen Untersuchung unterzogen und dabei auch die Zusammensetzung des Solanins und des neben den Zuckerarten entstehenden Solanidins neu ermittelt.

Als meine Arbeit dem Abschlusse nahe war, ist eine Mitteilung von Hilger und Merken¹ erschienen, die sich gleichfalls mit der Spaltung des Solanins beschäftigt, und mir Veranlassung bot, auf die Beobachtungen dieser Autoren einzugehen.

Eine Übersicht über die bisherigen Befunde bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung des Solanins und des Solanidins zu geben, liegt keine Veranlassung vor, da ich diese noch offene und anscheinend schwierige Frage nicht zur endgültigen Entscheidung bringen wollte. Nur so weit, als meine eigenen Versuche hierzu Anlaß bieten, soll im Verlauf dieser Abhandlung auf diese Seite der älteren Solaninforschung eingegangen werden.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1903), 3204.

Hingegen möchte ich dem Bericht über meine Beobachtungen eine kurze Zusammenstellung dessen vorangehen lassen, was bisher über den Zuckeranteil des Solanins bekannt geworden ist.

Der Glukosidcharakter des Solanins wurde zuerst von Zwenger und Kind¹ und unabhängig von diesen von V. Gmelin² erkannt.

Nach letzterem liefert Solanin bei der Hydrolyse 65·3% monosaccharidartiger Substanz, nach Fehling bestimmt und als *d*-Glukose berechnet. Erstere haben den Zucker kristallisiert erhalten und geben an, daß er der geistigen Gährung fähig sei, bei 100° C. schmelze und die Formel $C_6H_{14}O_7$, demnach die des Dextrosehydrats zeige. Ob sie neben kristallisierten auch amorphen Zucker erhalten haben, ist aus ihren Angaben nicht zu ersehen.

Hilger und Martin³ erhielten 36% des Solanin als Zucker, gleichfalls als Dextrose berechnet. In eine genauere Untersuchung des Zuckers haben sie sich nicht eingelassen.

Erst Firbas⁴ hat den Solaninzucker einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, ohne sie jedoch zu Ende zu führen. Nach ihm liefern 100 Teile des bei 100° getrockneten Solanins im Mittel 31·5 Teile Zucker, der mittels Fehling'scher Lösung unter Anwendung des besonders festgestellten Reduktionsfaktors bestimmt wurde. Der Solaninzucker besaß ein merklich schwächeres Reduktionsvermögen als Dextrose. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_6H_{12}O_6$. Das Phenylsazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 199°. Der Zucker lieferte, nach Tollens mit Salpetersäure oxydiert, weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Das spezifische Rotationsvermögen betrug + 28·6°. Das Produkt konnte auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Aus alledem schloß Firbas, daß der Zucker entweder von *d*-Glukose verschieden sei oder, falls solche darin vorhanden, noch ein anderes Saccharid enthalte.

¹ Annalen der Chemie und Physik, 118 (1861) 129; vergl. *ibid* 109 (1859), 244 und 123 (1865) 341.

² Annalen der Chemie und Physik, 110 (1859), 167.

³ Annalen der Chemie und Physik, 195 (1879), 317.

⁴ Monatshefte für Chemie, 10 (1889), 541.

Einen wesentlichen Fortschritt brachten die Untersuchungen von Votoček und seinen Mitarbeitern über die Zuckerkomponenten des Solanins. Vorerst zeigte Votoček¹, daß der aus Solanin gewonnene Zuckersirup, mit Salzsäure destilliert, Methylfurfurol bildet, im sauren Destillat mittels seines charakteristischen ziegelroten Phloroglucids nachweisbar und auch quantitativ bestimmbar. Damit war erwiesen, daß sich unter den hydrolitischen Spaltungsprodukten des Solanins eine Methylpentose befindet, deren Art noch zu ermitteln blieb.

In Fortsetzung dieser Arbeit hat Ferdinand Schulz² aus 100 Teilen Solanin im Mittel 42·4 Zucker, berechnet als Dextrose, erhalten und mittels der Methode von Votoček in 100 Teilen des Solaninzuckergemenges 46·3 bis 50·3 Teile Methylpentose vorgefunden. Der rohe Zuckersirup lieferte ihm ein Phenylsazongemenge, das durch Aceton in einen schwer- und einen leichtlöslichen Anteil zerlegt werden konnte. Ersterer zeigte den Schmelzpunkt 207° bis 208° sowie die Zusammensetzung eines Phenylhexosazons, war daher mit Phenyl-dextrosazon identisch.³ Letzterer schmolz bei 168° und war annähernd wie ein Phenylmethylpentosazon zusammengesetzt. Phenylrhamnosazon schmilzt bei 180°, Phenylrhodosazon bei 170°, Phenylfukosazon bei 159°, Phenylchinovosazon bei 193° bis 194°.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Methylpentosazons deutete demnach auf die von Votoček⁴ entdeckte Rhodeose. Indes vermochte Schulz aus dem Zuckersirup nicht das für diese Methylpentose charakteristische Diphenylhydrazon zu gewinnen und ebensowenig die mittels ihres schwerlöslichen Phenylhydrazons so leicht auffindbare Mannose nachzuweisen. Unter der allerdings nicht genügend fundierten Annahme, daß im Rohzucker nur eine einzige Hexose enthalten und daß diese die *d*-Glukose sei, berechnete er aus dem spezifischen Rotationsvermögen des Solaninzuckers, von ihm mit +32·4°

¹ Zeitschr. für die Zuckerind. in Böhmen, 24 (1899 bis 1900), 247.

² Ebenda, 25 (1900 bis 1901), 89.

³ Bekanntlich liefern *d*- und *l*-Glukose, *d*- und *l*-Fruktose, *d*- und *l*-Mannose ein gleichschmelzendes Phenylsazon.

⁴ Zeitschr. für die Zuckerind. in Böhmen, 24 (1899 bis 1900), 252.

festgestellt, und aus seinem oben mitgeteilten Gehalt an Methylpentose für letztere das spezifische Drehungsvermögen $+ 9 \cdot 6^\circ$, während es für Rhamnose $+ 9 \cdot 3$ beträgt. Trotz des abweichenden Schmelzpunktes des Phenylmethylpentosazons und der hervorgehobenen Unsicherheit bezüglich des Nachweises der Dextrose, entschloß er sich, den Solaninzucker für ein äquimolekulares Gemenge von *d*-Glukose und Rhamnose zu erklären.

Die Weiterführung der Untersuchung durch Votoček und Vondraček¹ fällt in die Zeit, während der ich mich bereits mit dem Solanin beschäftigt habe. Sie erbrachte den Beweis, daß die oben formulierte Annahme betreffs der *d*-Glukose nicht zutrifft, denn die beiden Autoren fanden nun, daß der Solaninzucker leicht ein Methylphenylhydrazon einer Hexose liefert, das von heißem Alkohol wenig, von kaltem fast gar nicht gelöst wird und bei 187° schmilzt. Das analoge Hydrazon der *d*-Glukose zeigt diese Eigenschaften nicht. Es war somit eine von Dextrose verschiedene Hexose nachgewiesen. Nebenher gelang es beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des Sirups durch Impfen mit kristallisierter Dextrose spärliche Mengen einer kristallinischen, Kupferlösung reduzierender Substanz zu isolieren, die bei 85° bis 90° schmolz und daher als Dextrose erklärt wurde, was als unsicher bezeichnet werden muß, da der Schmelzpunkt des Dextrosehydrats bekanntlich nicht charakteristisch ist.

Aus der Mutterlauge des kristallisierten Zuckers versuchten Votoček und Vondraček ein Benzylphenylhydrazon zu gewinnen. Beim ersten Versuch erhielten sie eines vom Schmelzpunkt 121° , nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, beim zweiten, bei dem sie von einer sechsmal so großen Solaninmenge ausgingen, schmolz das Benzylphenylhydrazon nach zweimaligem Umkristallisieren bei 114° . Das Benzylphenylhydrazon der Rhamnose schmilzt bei 121° .

Bezüglich der Hexose kamen die Autoren zum Schluß, daß sie überhaupt keine Glukose ist oder daß neben der Glukose noch eine andere Hexose vorhanden ist, deren weiteres

¹ Zeitschr. für die Zuckerind. in Böhmen, 25 (1902 bis 1903).

Studium sie sich vorbehalten. Damit erscheint der von Ferdinand Schulz versuchte polarimetrische Nachweis der Rhamnose preisgegeben, ohne daß deren Gegenwart im Gemenge der Solaninzucker durch anderweitige Beobachtungen genügend sichergestellt ist.

Dem gegenüber darf ich als eines der wesentlichen Ergebnisse meiner Untersuchung die Reindarstellung der Rhamnose aus dem Hydrolysat des Solanins und ihre sichere Identifizierung bezeichnen. Weniger glücklich war ich bezüglich des Traubenzuckers. Der von mir durchgeführte indirekte Nachweis ist zwar anscheinend vollkommen gelungen, infolge eines zu spät bemerkten Versäumnisses jedoch, das sich ohne Wiederholung der bezüglichen Versuche nicht wieder gut machen läßt, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Das Vorhandensein des von Votoček und Vondraček entdeckten und durch sein schwerlösliches Methylphenylhydrazon charakterisierten Saccharids im Solaninzuckergemenge, das in jüngster Zeit¹ von ihnen als *d*-Galaktose erkannt wurde, kann ich bestätigen, doch weicht der von mir beobachtete Schmelzpunkt (173° bis 175°) des Methylphenylhydrazons beträchtlich von dem seitens der genannten Autoren angegebenen (187°) ab und stimmt auch nicht mit dem von Lobry de Bruyn und van Ekenstein² beobachteten Schmelzpunkt des *d*-Galaktose-Methylphenylhydrazons (180°) überein. Da einerseits Votoček und Vondraček aus ihrem Methylphenylhydrazon den zugehörigen Zucker dargestellt und in allen charakteristischen Eigenschaften mit denen der Galaktose übereinstimmend gefunden haben, andererseits ich mit Rücksicht auf die zu Tage getretene Differenz die Schmelzpunktbestimmung mit jeder gebotenen und gegen Irrtum schützenden Vorsicht ausgeführt habe, ist zu vermuten, daß das Methylphenylhydrazon der *d*-Galaktose bei Abänderung der Darstellungsweise in zwei, vielleicht auch mehr, stereochemisch isomeren Modifikationen erhalten wird, ähnlich wie dies schon bei den Hydrazonen der *d*-Glukose beobachtet

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 36 (1903), 4373.

² Recueil trav., 15, 225.

worden ist. Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu erweisen, hätte ich das Methylphenylhydrazon aus reiner *d*-Galaktose nach der Art Lobry de Bruyn's und van Ekenstein, Votoček und Vondračeks und nach meiner eigenen neu darstellen und diese Präparate einer vergleichenden Untersuchung unterziehen müssen. Da ich jedoch durch äußere Umstände genötigt war, meine Arbeit zu unterbrechen, bleibt dies besonderen im chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur auszuführenden Versuchen vorbehalten.

Außer Rhamnose und *d*-Galaktose, die bestimmt, und *d*-Glukose, die höchst wahrscheinlich bei der Hydrolyse des Solanins entstehen, tritt — abgesehen vom Solanidin — mindestens noch ein Spaltprodukt auf, das, amorph und in Wasser leicht löslich, von den genannten Zuckerarten nicht leicht zu trennen ist. Die Reindarstellung und Untersuchung dieser Substanz¹ würde einen mir gegenwärtig unerschwinglichen Aufwand an Zeit und Material voraussetzen.

Die von Hilger und Merkens² behauptete Bildung von Crotonaldehyd bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Solanin kann ich nicht bestätigen und ebensowenig die von ihnen aufgestellten Formeln $C_{52}H_{97}NO_{18}$ für Solanin und $C_{39}H_{61}NO_2$ für Solanidin.

Die von mir erhaltenen Analysenwerte stimmen gut mit den von Firbas³ veröffentlichten überein. Sie schließen die von älteren Autoren sowie die von Hilger und Merkens berechneten Formeln aus, ebenso die von Cazeneuve und Breteau⁴.

Solanin.

Mein Ausgangsmaterial war das »Solanin. puriss. cryst., frei von Solanidin und amorphen Basen«, von E. Merck in Darmstadt. Die Beschaffenheit des Präparates entsprach vollkommen der zitierten Bezeichnung. Es war in verdünnter Salz-

¹ Vermutlich ein komplexes Saccharid.

² Berichte der deutschen chem. Ges., 36 (1903), 3204.

³ Monatshefte für Chemie, 1889, 541.

⁴ Comptes r., 128 (1899), 887.

säure leicht und klar löslich, enthielt somit tatsächlich kein Solanidin. Sein Schmelzpunkt lag bei 242° C. und stieg nach Umkristallisieren aus 85% Alkohol auf 244° in Übereinstimmung mit der Angabe von Firbas¹, während Cazeneuve und Breteau 250° , Votoček und Vondraček 240° fanden. Aus der heißen alkoholischen Lösung schied sich die Base in kleinen, daher kristallographisch nicht bestimmbar sechsseitigen Nadeln aus, die zu sternförmigen Drusen vereinigt waren. (Siehe Fig. 1.) Die Gegenwart des amorphen Solaneins war beim Umkristallisieren nicht wahrzunehmen.

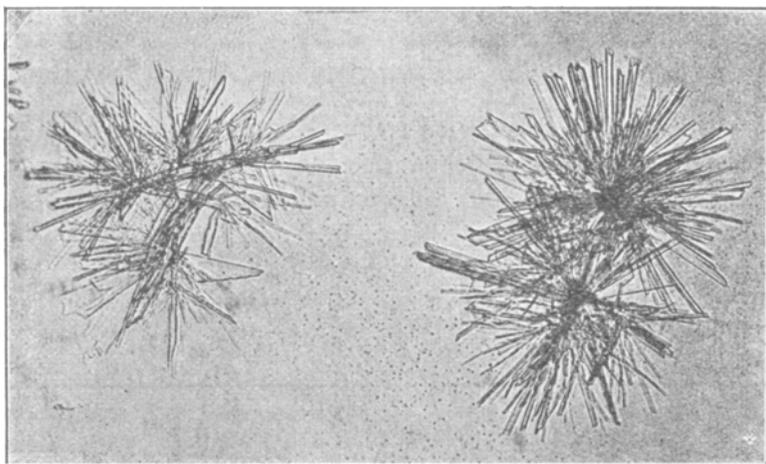


Fig. 1.

Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab, nach Dennstedt verbrannt, nachstehende Werte:

- I. $0\cdot2132$ g Substanz lieferten $0\cdot4768$ g CO_2 und $0\cdot1703$ g H_2O , entsprechend $0\cdot1301$ g C und $0\cdot01904$ g H.
- II. $0\cdot2200$ g Substanz lieferten $0\cdot4904$ g CO_2 und $0\cdot1765$ g H_2O entsprechend $0\cdot1337$ g C und $0\cdot01973$ g H.

¹ Die von Vorgängern Firbas stammenden abweichenden Schmelzpunktangaben sind zu verwerfen, weil sie sich auf unzweifelhaft solanin- und solanidinhaltiges Material beziehen.

Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt, da durch Firbas die Zulässigkeit dieser Methode für die Analyse des Solanins erwiesen worden ist.

III. Das aus 1·0045 g getrockneter Substanz entstandene NH_3 neutralisierte 8·4 cm^3 titrierter Salzsäure = $8\cdot4 \times 0\cdot00436$ g HCl, entsprechend 0·0141 g N.

IV. Das aus 0·9902 g getrockneter Substanz entstandene NH_3 neutralisierte 8·7 cm^3 titrierter Salzsäure = $8\cdot7 \times 0\cdot00436$ g HCl, entsprechend 0·01456 g N.

In 100 Teilen gefunden:

	1.	2.	3.	4.	Mittel
C	61·02	60·77	—	—	60·90
H	8·93	8·97	—	—	8·95
N	—	—	1·40	1·47	1·43

Zum Vergleich lasse ich die von Firbas und den neueren Autoren gefundenen Mittelwerte folgen, ebenso die aus den in neuerer Zeit aufgestellten Solaninformeln berechneten Werte, obzwar ich glaube, daß die Frage nach der Zusammensetzung des unzweifelhaft hochmolekularen Solanins definitiv nicht durch die bloße Elementaranalyse, sondern nur durch das Studium seiner Umsetzungen zu lösen ist.

	F. Schulze	Firbas			Cazeneuve und Breteau		Hilger und Merkens	
	Analyse	Analyse	$\text{C}_{53}\text{H}_{93}\text{NO}_{18} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{93}\text{NO}_{18}$	Analyse	$\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{NO}_{10}$	Analyse	$\text{C}_{52}\text{H}_{97}\text{NO}_{18}$
C	60·38	61·08	61·11	61·29	60·30	60·28	61·65	60·95
H	8·68	8·90	9·10	9·19	8·67	8·49	9·76	9·55
N	1·34 ¹⁾ 1·56 ²⁾	1·35	1·37	2·56 ²⁾	2·51	1·59 ³⁾	1·37

¹⁾ Nach Kjeldahl, ²⁾ nach Dumas, ³⁾ Methode nicht ersichtlich.

Der von Cazeneuve und Breteau behauptete Stickstoffgehalt, nahezu das Doppelte dessen, was die übrigen Autoren¹ gefunden haben, steht ganz vereinzelt da und erscheint daher recht unwahrscheinlich. Das Gleiche gilt von der hohen Wasserstoffzahl von Hilger und Merkens.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Solanins auf kryoskopischem oder ebullioskopischem Wege ist infolge seiner geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln erschwert. Sie wurde daher gar nicht versucht.

Solanidin.

In kleinen Anteilen wurden insgesamt 115 g reinen Solanins mit zweiprozentiger Schwefelsäure (1 Teil Solanin,

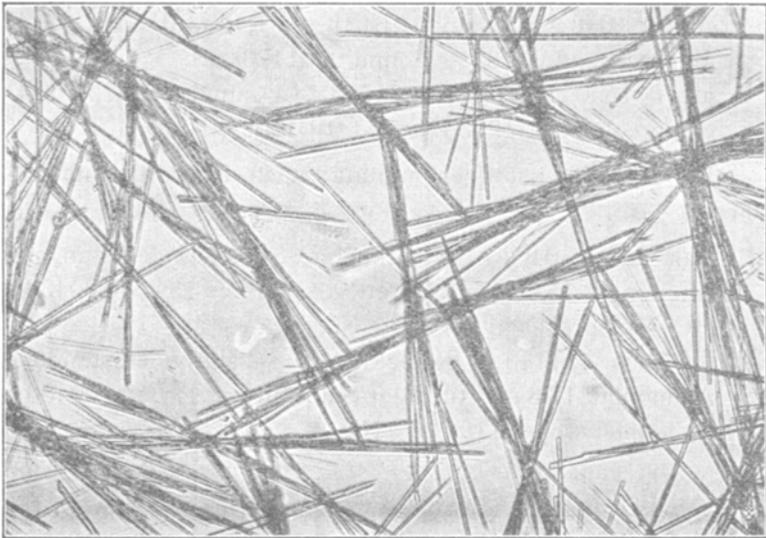


Fig. 2.

10 Teile Säure) so lange am Rückflußkühler gekocht, bis sich die Flüssigkeit gelblich färbte und das vom Solanidinsulfat kalt abgesaugte klare Filtrat beim neuerlichen Kochen kein neues Solanidinsulfat ausschied. Dies dauerte vier Stunden. Nur bei einer der Portionen, auf die ich später noch zurück-

¹ Vergleiche auch die von Firbas gegebene Zusammenstellung.

komme, wurde nach inzwischen vorgenommener polarimetrischer Probe das Kochen noch weitere vier Stunden fortgesetzt. Das Filtrat vom Solanidinsulfat wurde samt Waschwässern, wie weiter unten beschrieben, auf Zucker verarbeitet, das Sulfat nach dem Waschen mit kaltem Wasser in verdünntes warmes Ammoniak eingetragen. Das so gewonnene Solanidin war jedoch noch SO_3 hältig. Es wurde daher in heißem Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und erkalten gelassen. Die Ausscheidung ergab nach dem Trocknen an der Luft und Umkrystallisieren aus kochendem Äther fast weiße, schöne Krystallnadeln des Solanidins. (Siehe Fig. 2, p. 453.) Dieses schmolz bei 207°C . Firbas fand 191° und Martin¹ 207° .

Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab bei der Verbrennung nach Dennstedt:

- I. Aus $0\cdot1046 \text{ g}$ Substanz $0\cdot3131 \text{ g CO}_2$ und $0\cdot1004 \text{ g H}_2\text{O}$ entsprechend $0\cdot0853 \text{ g C}$ und $0\cdot01123 \text{ g H}$.
 II. aus $0\cdot1590 \text{ g}$ Substanz $0\cdot4745 \text{ g CO}_2$ und $0\cdot1522 \text{ g H}_2\text{O}$ entsprechend $0\cdot1293 \text{ g C}$ und $0\cdot01702 \text{ g H}_2\text{O}$.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl neutralisierte

- III. Das aus $1\cdot0402 \text{ g}$ getrockneter Substanz entstandene Ammoniak $15\cdot2 \text{ cm}^3$ titrierter Salzsäure $= 15\cdot2 \times 0\cdot00436 \text{ g HCl}$, entsprechend $0\cdot0255 \text{ g N}$,
 IV. das aus $1\cdot1143 \text{ g}$ getrockneter Substanz entstandene Ammoniak $17\cdot3 \text{ cm}^3$ titrierter Salzsäure $= 17\cdot3 \times 0\cdot00436 \text{ g HCl}$, entsprechend $0\cdot029 \text{ g N}$.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	IV.
C.....	81·54	81·32	—	—
H.....	10·73	10·70	—	—
N.....	—	—	2·45	2·60

Zum Vergleich mögen die nachstehenden Zahlen (Mittelwerte) anderer Autoren und die den Formeln von Firbas entsprechenden Zahlen dienen.

¹ Ann. der Chem. u. Pharm., 195, 317.

	Hilger und Martin	Zwenger und Kind	Hilger und Merckens	Firbas			Wittmann
				Analyse	$C_{40}H_{61}NO_2$	$C_{41}H_{65}NO_2$	
C ...	79·1	80·96	79·79–79·86	81·45	81·70	81·52	81·43
H	10·6	11·06	10·28–10·41	10·69	10·46	10·85	10·72
N	3·7 ¹⁾	3·78 ¹⁾	2·41–2·47 ³⁾	2·41 ²⁾	2·39	2·33	2·52 ²⁾
Molekulargewicht					587	603	563–618

Auch bezüglich des Solanidins steht somit mein analytisches Resultat in guter Übereinstimmung mit dem von Firbas, weicht aber von denen der übrigen Autoren bedeutend ab. Firbas hat für das Solanidin die Formeln $C_{40}H_{61}NO_2$ und $C_{41}H_{65}NO_2$ in Betracht gezogen, augenscheinlich aber, trotz der um eine Nuance schlechteren Übereinstimmung mit den Analysenwerten, ersterer den Vorzug gegeben. Die letzte Entscheidung wird wohl erst der systematische Abbau des Solanidinmoleküls bringen. Immerhin habe ich versucht, das Molekulargewicht des Solanidins mittels der Siedemethode zu bestimmen. Als Lösungsmittel verwendete ich reines trockenes Chloroform, dessen molekulare Siedepunktserhöhung mit $35·9^\circ$ in Rechnung gestellt wurde.

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Siedepunkt- erhöhung	Molekular- gewicht
0·1988 g	30·37	0·038°	618
0·4110 g	30·12	0·084–0·089°	563
		im Mittel 0·087	

Die Bestimmung war dadurch erschwert, daß das Chloroform trotz der verwendeten Platintetraeder nicht ganz regel-

¹⁾ Nach Will-Varentrap. ²⁾ Nach Kjeldahl. ³⁾ Methode nicht ersichtlich.

mäßig sott, wie am Gang des Thermometers wahrzunehmen war.

Da sich in der Literatur die Angabe vorfindet, daß das Solanidin sich bei gewöhnlichem Druck teilweise unzersetzt sublimieren läßt, schien es nicht aussichtslos, sein Molekulargewicht durch Vergasung bei sehr niedrigem Druck nach dem Verfahren von O. Bleier und L. Kohn¹ zu versuchen. Da das Laboratorium, in dem meine Untersuchung ausgeführt wurde, über die hiezu nötigen Behelfe nicht verfügte, war Herr Dr. A. Franke am II. chemischen Laboratorium der Universität Wien über Ersuchen von Herrn Professor Dr. S. Zeisel so freundlich, die Bestimmung zu übernehmen, wofür ich Herrn Dr. Franke bestens danke. Seiner mündlichen Mitteilung zufolge erwies sich jedoch die genannte Methode auf das Solanidin nicht anwendbar, da es sich beim Erhitzen im Bleier-Kohn'schen Apparat bei einem Druck von 2 *mm* teilweise zersetzte.

Die angebliche Bildung von Crotonaldehyd bei der Hydrolyse des Solanins.

Unmittelbar nach dem Erscheinen der bereits zitierten Notiz von Hilger und Merkens² habe ich einen besonderen Versuch angestellt, der so angelegt war, daß eine selbst sehr kleine Menge Crotonaldehyds meiner Wahrnehmung nicht hätte entgehen können. Die Beschreibung dieses Versuches und seine Ergebnisse wurden von S. Zeisel und J. Wittmann unter dem Titel: »Zur Kenntnis des Solanins« in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, 36 (1903), 3554, veröffentlicht. Daraus ergibt sich zur Genüge die vollständige Unhaltbarkeit der Behauptung von der Bildung des Crotonaldehyds aus Solanin, ganz abgesehen von der offenbaren Unglaubwürdigkeit, die dem von Hilger und Merkens beschriebenen Nachweis dieses Spaltproduktes auch sonst noch anhaftet.

¹ Monatshefte für Chemie, XX. (1899), 505 und 909.

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 3204 (1903).

Die zuckerartigen Spaltprodukte des Solanins.

a) Rhamnose.

Nach anscheinend beendiger Hydrolyse des Solanins und nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Solanidinsulfat abgesaugt und letzteres mit kaltem Wasser gewaschen. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wurde mit chemisch reinstem Bariumkarbonat von Schwefelsäure befreit. Aus dem abfiltrierten und gewaschenen Gemenge von überschüssigem Baryumkarbonat und Baryumsulfat konnte durch heißen Alkohol noch etwas Solanidin gewonnen werden. Die zuckerhaltige Lösung wurde anfangs auf dem Wasserbade, später im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. In dieser Weise wurden 115 g Solanin in drei Portionen verarbeitet und so drei Sirupe erhalten, von denen bloß einer nach mehrwöchentlichem Stehen Andeutungen von Kristallisation zeigte, die sich nach anhaltendem Reiben mit dem Glasstab so weit verstärkten, daß schließlich eine ansehnliche Menge von Kriställchen in einer dicklichen Mutterlauge vorhanden war. Die beiden anderen Sirupportionen, mit diesen Kriställchen geimpft, schieden nun ebenfalls Kristalle ab. Nach dem Absaugen des Kristallmehls wurde die braune dickliche Mutterlauge noch etwas konzentriert und unter anhaltendem Rühren vorerst in kleinen Anteilen mit 99prozentigem Alkohol versetzt. Jeder Alkoholanteil bewirkte eine amorphe Ausscheidung, die sich nach den ersten Zusätzen immer wieder während des Rührens löste, nach späteren Zugaben aber bestehen blieb und sich bei weiterem Hinzufügen von Alkohol vermehrte. Mit dem Zusatz von Alkohol wurde innegehalten, sobald er eine weitere Vermehrung des klebrigen Niederschlages nicht mehr bewirkte. Nun wurde in verschlossener Flasche stehen gelassen, bis sich die Lösung über der Ausscheidung vollkommen geklärt hatte, letztere abgossen, vom Alkohol, anfangs durch Destillation, sodann durch Abdampfen unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser, befreit und die letzterhaltene kleine Menge dicklicher Lösung nach dem Impfen zur Kristallisation hingestellt. Durch systematische Wiederholung der beschriebenen Operationen gelang es, aus der sirupösen Mutterlauge der ersten Krystalli-

sation wiederholt noch kleine Mengen von teilweise kristallisierenden Anteilen zu gewinnen. Die vereinigten kristallinen Produkte wurden in mäßig konzentrierter Lösung durch Schütteln mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, konzentriert und so — immer unter schließlichem Impfen — umkristallisiert. In dem Maße, als das Produkt reiner wurde, nahm die Kristallisationsfähigkeit zu, bis schließlich die Abscheidung von Kristallen auch ohne Impfung vor sich ging. So wurde eine ganz farblose Partie neben einem fast ungefärbten Anteil, beide in schönen Kristallen, gewonnen, von denen die erste zur Identifizierung verwendet wurde. Die reinere Substanz schmolz in exsikkator trockenem Zustand in einer zugeschmolzenen Kapillare bei einer Temperatursteigerung von 1° C. pro Minute zwischen 82° und 86° .¹

Die Verbrennung mit CuO ergab aus 0.1953 g exsikkator trockener Substanz 0.2833 g CO_2 und 0.1327 g H_2O , entsprechend 0.0772 g C und 0.01484 g H.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$
C.....	39.52	39.54
H.....	7.60	7.74

0.3431 g obiger Substanz verloren bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet 0.032 g, bei der Temperatur des siedenden Toluols noch weitere 0.0035 g.

In Prozenten:

	Gefunden bei 100° , bei 110°	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$
H_2O	9.33 10.34	9.89

Zur Ermittlung des optischen Drehungsvermögens der Verbindung wurde eine wässrige Lösung verwendet, die in 13.008 g Lösung 0.9245 g oder 7.103 % Substanz ent-

¹ Der Schmelzpunkt der Rhamnose wurde beim Erhitzen in offener Kapillare infolge Wegganges von H_2O von verschiedenen Beobachtern innerhalb weiter Grenzen schwankend gefunden, zwischen 70° und 105° , je nach langsamerem oder rascherem Erhitzen.

hielt und bei 20° das spezifische Gewicht 1.0215 zeigte. Im Dezimeterrohr lenkte diese Lösung bei 20° die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes um $+0.638^\circ$ ab (Mittel von fünf Ablesungen). Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = +8.79^\circ$. Zur Messung diente der Landolt-Lippich'sche Apparat, der in Landolt »Das optische Drehungsvermögen etc.«, 2. Auflage, Seite 321, beschrieben ist.

Weniger aus dem nicht charakteristischen Schmelzpunkt als aus der Elementaranalyse, dem Kristallwassergehalt und dem Rotationsvermögen ergibt sich bereits mit ziemlicher Sicherheit die Identität der Verbindung mit Rhamnose. Im letztzitierten Werk von Landolt (S. 145) ist deren konstantes Drehungsvermögen¹ mit $+8.5^\circ$ angegeben bei einer Konzentration von 3 bis 30%. Die in demselben Werk, S. 514, zitierten älteren Angaben, die sich auf Rhamnose aus Quercitrin, Xanthorhamnin, Naringenin beziehen, bewegen sich zwischen $+8.04^\circ$ und $+8.83^\circ$.

Die von Herrn Ph. Dr. Wilhelm Hammer, Assistenten der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien, dem ich hiemit für seine Unterstützung bestens danke, ausgeführte kristallographische Messung ergab Folgendes:

Die Kristalle erschienen unter dem Mikroskop tafelig nach dem Klinopinakoid und langgestreckt nach der c -Achse. Die Auslöschungsschiefe zu c betrug 40° ; Spaltbarkeit war nach (010) vorhanden. Der χ β betrug im Mittel von acht Ablesungen 53° . Websky² fand bei Rhamnose $\beta = 52^\circ 43'$.

Die von mir gewonnene Substanz reduzierte Fehling'sche Lösung und lieferte mit 12prozentiger Salzsäure destilliert Methylfurfurol, was nach entsprechender Konzentration des Destillates mittels mehrfach wiederholter Halbdistillation durch das von Votoček beschriebene ziegelrote Phloroglucid, die gelbrote Färbung mit Anilinacetat und die Maquenne'sche Reaktion erkannt wurde.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, daß mein Solanin beim Kochen mit 12prozentiger Salzsäure ein Destillat

¹ Nach Schnelle und Tollens; Liebigs Ann. 271, 64.

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 18, 1318.

lieferte, in dem durch Phloroglucin kein roter, sondern ein kaffeebrauner Niederschlag entstand, offenbar weil nicht bloß Methylfurfurol, sondern daneben auch Furfurol gebildet wurde.

Endlich habe ich auch das Phenylosazon des kristallisierten Zuckers dargestellt. Es war kristallinisch, hatte die Farbe des gefällten Arsensulfids und schmolz bei raschem Erhitzen bei 179—180° C. Fischer und J. Tafel¹ fanden für Rhamnose-Phenylosazon 180°.

Nach alledem ist es ganz unzweifelhaft, daß unter den aus dem Solanin durch Hydrolyse entstandenen Zuckerarten sich Rhamnose befunden hat.

Die aus 115 g auf diese Weise gewonnene Rhamnose wog 8·5 g. Ohne einen durch einen Unfall hervorgerufenen Verlust hätte ich schätzungsweise 9 bis 9·5 g erhalten. Die auf keine Weise mehr ohne chemischen Eingriff kristallisierenden sirupösen Mutterlaugen der Rhamnose enthielten von dieser — wie weiter unten gezeigt werden wird — noch immer ansehnliche Mengen.

b) Mißlungener Dextrose-Nachweis.

In der zitierten Mitteilung von Zeisel und Wittmann wird von einem vermeintlich gelungenen indirekten Nachweis der *d*-Glukose gesprochen. Er bestand in der Ermittlung des Trockensubstanzgehaltes und der spezifischen Rotation einer wässrigen Lösung, die den in Alkohol löslicheren Anteil des von Rhamnose so weit wie möglich befreiten, unkristallisierbaren Zuckergemenges enthielt, vollständiger Vergärung dieser Lösung mit Froberghefe, Bestimmung der Menge des vorhanden gewesenen gärbaren Zuckers aus der entstandenen Alkoholmenge, Feststellung der Menge der unvergorenen Trockensubstanz und des spezifischen Rotationsvermögens derselben und Verwertung der gewonnenen Daten zur Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens des vergorenen Zuckers nach der Formel

$$[\alpha]_2 = \frac{[\alpha]_m (A_1 + A_2) - A_1 [\alpha]_1}{A_2} \quad 2.$$

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 1887, 1091.

² Siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 214.

Indes hat es sich nachträglich herausgestellt, daß das Ergebnis dieses Versuches nicht verwertbar ist, weil, abgesehen von anderen Mängeln, verabsäumt wurde, die nach Votoček und auch nach meinen an einem anderen Anteil gemachten Beobachtungen vorhandene Galaktose zu entfernen, diese jedoch durch die verwendete Hefe gleichfalls vergoren wird. Der unvergorene Zuckerrest lieferte mit $\begin{matrix} \text{H}_6 \text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N}-\text{NH}_2$ kein schwer lösliches Hydrazon, war somit frei von Galaktose. Unter diesen Umständen muß dieser Versuch des Dextrose-nachweises, obzwar an sich durchführbar, tatsächlich als mißlungen bezeichnet werden.¹

Nach Zerstörung der Hexosen durch Gärung, Entfernung des behufs Ausfällung etwa noch vorhandener Galaktose zugesetzten asymmetrischen Methylphenylhydrazins mittels Benzaldehyds, Wegkochen des letzteren, Ausschütteln mit Äther, Entfärben mit Tierkohle, Konzentrieren bis zu Syrup und Impfen mit Rhamnose wurden von letzterer noch 3·3 g kristallisiert gewonnen, im ganzen also 11·8 g Rhamnose aus 115 g Solanin, mit Einschätzung des Seite 460 erwähnten Verlustes etwa 12·3 bis 12·8 g. Nach Gewinnung des letzterwähnten Rhamnoseanteiles verblieb noch immer eine beträchtliche Menge einer nicht kristallisierbaren zuckerartigen Substanz, die, ohne Zweifel noch rhamnosehaltig, der Hauptmenge nach doch von Rhamnose verschieden sein mußte und nach der vorausgegangenen Behandlung auch keinerlei Hexose enthalten konnte.

Ich vermute darin ein komplexes Saccharid oder auch ein Gemenge von zwei derartigen Kohlenhydraten, entstanden durch weniger weitgehende Hydrolyse des Solanins und werde weiter unten mitteilen, was mich zu dieser Vermutung veranlaßt.

c) Galaktose.

Der in Alkohol weniger lösliche Anteil des nicht kristallisierenden Solaninzuckergemenges wurde in etwas Wasser gelöst, mit Alkohol und schließlich mit einer alkoholischen

¹ Deshalb wurde hier von einer eingehenden Beschreibung der Versuche abgesehen.

Lösung von Methylphenylhydrazin versetzt. Bald schied sich eine reichliche Menge eines kristallinen Niederschlages aus, der, nach eintägigem Verweilen in seiner Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, fast weiß auf dem Filter blieb. Im Filtrat ließ sich ein Überschuß von Methylphenylhydrazin nachweisen. Die Verbindung war selbst in kochendem, reinem Holzgeist und Äthylalkohol schwer, in den kalten Lösungsmitteln und in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus heißem Alkohol kristallisierte sie in Blättchen, die unter dem Mikroskope in Form schöner, dünner, rektangulärer Tafeln wahrgenommen wurden. Aus heißem Wasser schieden sich anscheinend dieselben Formen, jedoch mehr in die Länge gestreckt, ab. Zusatz geringer Menge von Essigsäure erhöhte in auffälliger Weise die Löslichkeit der Substanz in heißem Wasser und hatte bei genügender Konzentration die Ausscheidung von Kristallen während des Erkaltes zur Folge, die unter dem Mikroskop ein ganz verändertes Bild darboten. An Stelle der rechtwinkeligen Tafeln waren Büschel und Rosetten getreten, deren Formelemente bei stärkerer Vergrößerung sich als Aggregate kleinerer Kriställchen erwiesen, an denen der rechte Winkel nicht wahrgenommen werden konnte. Das ursprüngliche Präparat schmolz bei raschem Erhitzen bei 173 bis 175°, nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 174 bis 175° unter den Anzeichen von Zersetzung: Braunfärbung und Gasentwicklung. In den Löslichkeitsverhältnissen erinnert das von mir gewonnene Methylphenylhydrazon teilweise an das der Galaktose, wie es von van Eckenstein und Lobry de Bruyn¹ und neuerdings von Votoček und Vondraček² beschrieben wurde. Doch bestehen unverkennbare Unterschiede, die die Vermutung rechtfertigen, daß dieses Hydrazon in mindestens zwei Modifikationen auftreten kann, je nachdem es mittels freien asymmetrischen Methylphenylhydrazins oder dessen Acetats und in letzterem Falle bei Gegenwart von weniger oder mehr freier Essigsäure gewonnen wird.

Um diese Ansicht zu begründen, füge ich meinen Angaben über das schwerlösliche Methylphenylhydrazon die Beschrei-

¹ Rec. trav., 15, 225.

² Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 36 (1904), 4372.

bungen des analogen Galaktosederivats der genannten Autoren nebst Darstellungsmethoden bei.

Van Eckenstein und Lobry de Bruyn stellten ihr Präparat aus konzentrierter heißer Lösung von Galaktose durch Zusatz der äquivalenten Menge von Methylphenylhydrazin, gelöst in der molekularen Menge Essigsäure, dar. Sie erhielten es so als farblose Nadeln, in der Kälte sehr schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Holzgeist, bei 180° schmelzend.

Votoček und Vondraček versetzten 3 g Solaninzuckersirup mit 4 g Methylphenylhydrazin in 5 cm^3 Wasser und 5 cm^3 Eisessig¹ und saugen das körnig ausgeschiedene Hydrazon nach 5 Stunden ab. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, erhielten sie es in Blättchen vom Schmelzpunkt 187° , fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Alkohol. Ein Methylphenylhydrazon von denselben Eigenschaften gewannen sie in gleicher Weise auch aus Galaktose. Ihr aus Solanin dargestelltes Präparat vermochten sie mittels Benzaldehyd in Galaktose umzuwandeln, die sie polarimetrisch, durch Überführung in Schleimsäure, das Phenylosazon und den Schmelzpunkt identifizierten.

Ich halte es nicht für überflüssig zu bemerken, daß das von mir benützte Thermometer nach der Schmelzpunktbestimmung mittels reinen Anilins geprüft wurde. Es war ein in Zehntelgrade geteiltes exaktes Instrument aus Jenaer Glas mit verkürzter Skala, von 140° bis 210° reichend. Bei einem reduzierten Barometerstand von 746 mm zeigte es den Siedepunkt des Anilins bei $183\cdot 2^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf), während Brühl (1879) diesen Siedepunkt bei 738 mm Druck mit $182\cdot 6^{\circ}$, Thorpe (1880) mit $183\cdot 7^{\circ}$ korr. angibt. Im Vergleich zu Brühl zeigt mein Thermometer um $0\cdot 3^{\circ}$ zu hoch, bezogen auf Thorpes Bestimmung vollkommen richtig. Bei meiner Schmelzpunktbestimmung befand sich das Thermometer mit seiner ganzen Länge im Schmelzraume.

Ein abschließendes Urteil über die Existenz mehrerer Galaktose-Methylphenylhydrazone kann wohl erst durch eine

¹ Demnach einem sehr großen Überschuß.

von reiner Galaktose ausgehende Untersuchung unter entsprechender Variation der Darstellungsweise des Derivates gewonnen werden. Auf dieses für mich abseits liegende Ziel gerichtete Versuche werden im chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur ausgeführt werden.

d) Anzeichen für die Anwesenheit sonstiger Zuckerarten im Solaninzuckergemenge.

Die Mutterlauge des soeben besprochenen Methylphenylhydrazons wurde nach Entfernung des Alkohols und Aufnehmen in Wasser behufs Beseitigung des Überschusses des Methylphenylhydrazins und Zerlegung von löslichen Hydrazonen mehrere Stunden am Rückflußkühler mit überschüssigem Benzaldehyd gekocht, der Überschuß des letzteren weggekocht, die restierende Lösung zur Entfernung von etwa vorhandener Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt, mit Tierkohle in der Kälte entfärbt und bis zum Sirup konzentriert. Dieser wurde allmählich mit so viel Alkohol vermischt, als er vertrug, ohne eine bleibende Ausscheidung zu geben. Durch Zusatz von Äther wurde nun eine Fällung F_1 und eine Lösung L_1 erhalten. Das Verfahren an letzterer nach Konzentration bis zur dicklichen Konsistenz wiederholt, lieferte eine zweite Ausscheidung F_2 und eine zweite Lösung L_2 , aus der sich durch Abdampfen und Impfen noch eine kleine Menge Rhamnose gewinnen ließ. In analoger Weise gelangte ich nach Absaugen der Rhamnose aus L_2 zu F_3 und L_3 . Durch diese Behandlung sollte die in diesem Zuckeranteil etwa noch vorhandene sowohl in Alkohol als in Äther-Alkohol lösliche Rhamnose abgetrennt und festgestellt werden, ob neben dieser und der durch Methylphenylhydrazon ausgeschiedenen Galaktose noch Zucker anderer Art zugegen seien. Dies war tatsächlich der Fall. Denn $F_1 + F_2 + F_3$ wurde in relativ ansehnlicher Menge erhalten. Behufs weiterer Reinigung wurden diese vereinigten Ausscheidungen wiederholt mit 99prozentigem Alkohol durchgeknetet, nach je eintägigem Stehen von der alkoholischen Lösung getrennt, schließlich in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum anfangs neben Schwefelsäure, später neben Phosphorpentoxyd eingetrocknet. Kristallisation trat nicht

ein. Das Präparat würde schließlich in Form einer schaumigen, gelblichen Masse gewonnen, die aus dem Exsikkator genommen, durch Bruchteile einer Minute zerreiblich war, aber schon während des Herauskratzens aus der Schale infolge von Wasseranziehung klebrig wurde. Zum Zwecke der polarimetrischen Untersuchung wurde es im Wäggläschen unter zeitweiligem Zerreiben im Vakuum über P_2O_5 weiter getrocknet, bis schließlich Gewichtskonstanz erreicht wurde. $2 \cdot 1058 \text{ g}$ der trockenen Substanz, enthalten in $22 \cdot 057 \text{ g}$ wässriger Lösung von der Dichte $1 \cdot 033$ bei 15° C. , zeigten bei 19° im Dezimeterrohr einen Ablenkungswinkel von $+ 3 \cdot 253^\circ$ (Mittel von 10 Ablesungen) kurze Zeit nach Herstellung der Lösung. Nach 24 Stunden zeigte sich die Ablenkung unverändert. Dies ergibt $[\alpha]_D = + 33 \cdot 65$ und die Abwesenheit multiritierender Zuckers (Galaktose). Durch das optische Verhalten dieser Substanz erscheint zwar die Anwesenheit von *d*-Glukose um so weniger ausgeschlossen, als es mir gelungen ist, aus ihrem bei der letzten Behandlung mit Alkohol in Lösung gegangene Anteile ein Phenylosazon vom Aussehen des *d*-Glukosazons und dem Schmelzpunkt 198 bis 200° zu gewinnen, aber es ergibt sich, falls die Substanz teilweise aus Dextrose besteht, daß neben dieser noch eine andere Substanz von abweichenden optischen Eigenschaften vorhanden sein muß. Daß diese Rhamnose sein könnte, ist nach der vorausgegangenen Behandlung so gut wie ausgeschlossen. Es ist vielmehr zu vermuten, daß es sich um eine komplexe Zuckerart handelt oder auch um deren zwei, die als Produkte der ersten Stufe der Hydrolyse des Solanins sich beim Vorschreiten derselben noch teilweise erhalten haben. Zu dieser Vermutung werde ich durch nachstehende Beobachtung veranlaßt. Die Hydrolyse einer der Solaninportionen habe ich nach vierstündigem Erhitzen unterbrochen, um das optische Verhalten des in diesem Stadium entstandenen Zuckergemenges zu prüfen. Dabei ergab sich aus der Konzentration der entstandenen Lösung $= 7 \cdot 29\%$, ihrer Dichte bei $20^\circ = 1 \cdot 024$, der Rohrlänge $= 20 \text{ cm}$ und $\alpha = + 3 \cdot 75^\circ$ $[\alpha]_D = + 25 \cdot 09^\circ$. Nach weiterem vierstündigen Kochen des Restes der Reaktionsflüssigkeit erhielt ich aus $p = 3 \cdot 27\%$, $d_{20} = 1 \cdot 012$, $l = 20 \text{ cm}$ und $\alpha = + 2 \cdot 22^\circ$ $[\alpha]_D = + 33$. Da in beiden Fällen

die Lösungen durch die der polarimetrischen Beobachtung vorausgegangene Behandlung mit BaCO_3 von Solanidin und Solanin befreit waren, läßt sich die ungleich starke Aktivität wohl kaum anders als durch eine weitere hydrolytische Veränderung eines während der ersten vier Stunden entstandenen Polysaccharids erklären. Nebenbei bemerkt, werden nun auch die weit auseinandergehenden Angaben verschiedener Autoren über das Rotationsvermögen des Solaninzuckers verständlich.

Nach Firbas ist $[\alpha]_D$ des Solaninzuckergemenges $+ 28 \cdot 62$, nach Ferd. Schulz $+ 32 \cdot 4$. Offenbar wurde in beiden Fällen ungleich lange hydrolysiert. Genaue Zeitangaben fehlen bei beiden. Zur Annahme, daß das Solanin durch Säure vorerst zu einem Polysaccharid gespalten wird und daß dieses in weiterer Folge zu einfachen Zuckerarten zerfällt, führt schon eine bloße Erwägung. Nach Firbas — und meine eigenen Solanidinanalysen widersprechen dem nicht — enthält das Solanidin zwei Hydroxyle. Dementsprechend vermöchte es in glukosidischer Art nur zwei Zuckermoleküle zu Solanin zu binden. Aus meinem Befund ergibt sich jedoch, daß letzteres mindestens drei Zuckerarten abspaltet. Dies ist nur möglich, wenn mindestens einer der beiden Hydroxylsauerstoffatome des Solanidins einen noch weiter zu einfacherem Zucker spaltbaren Polysaccharidrest bindet. Für diese Schlußfolgerung ist es belanglos, daß die Natur des dritten Zuckers bis nun noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Eine Fortsetzung der Untersuchung wird in diese immerhin komplizierte Angelegenheit Klarheit bringen. Ich selbst bin durch äußere Umstände verhindert, die Arbeit zu vollständigem Abschluß zu bringen.

Ich fasse nun nochmals das Ergebnis meiner Untersuchung zusammen:

1. Die von mir neuerdings festgestellte Zusammensetzung des Solanins und Solanidins steht im Einklang mit den von Firbas aufgestellten Formeln $\text{C}_{52}\text{H}_{93}\text{NO}_{18}$ und $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{NO}_2$.
2. Das ebullioskopisch festgestellte Molekulargewicht des Solanidins ist mit der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{NO}_2$ vereinbar.
3. Bei der Hydrolyse des Solanins entsteht neben Solanidin und Galaktose bestimmt Rhamnose und wahrscheinlich,

und zwar vor letzterer komplexer Zucker. Die Bildung der Dextrose vermochte ich nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

4. Es wurde erwiesen, daß unter den Spaltungsprodukten des Solanins sich der Crotonaldehyd nicht befindet.

Ursprünglich war auf Anregung des Herrn Prof. Dr. S. Zeisel eine gemeinsame größere Arbeit über die Alkaloide der Kartoffeltriebe geplant. Da ich durch äußere Umstände verhindert bin, an dieser Arbeit weiter teilzunehmen, so habe ich mit Zustimmung des Herrn Professors hiemit meine Versuche und deren Ergebnisse gesondert veröffentlicht. Es sei mir zum Schluß gestattet, einer angenehmen Pflicht nachzukommen, indem ich Herrn Prof. Zeisel vielmals danke für die Erlaubnis, diese meine Arbeit während meiner Assistentenzeit an der botanischen Lehrkanzel der Hochschule für Bodenkultur in seinem Laboratorium ausführen zu dürfen, sowie für die weitgehende Förderung, die er meiner Untersuchung hat angedeihen lassen.
