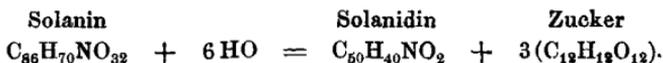


Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin ;

von *C. Zwenger* und *A. Kind*.

In einer früheren Abhandlung *) haben wir nachgewiesen, daß die Spaltung, die das Solanin beim Kochen mit verdünnten Säuren erfährt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden muß :



Wir haben ferner dorten erwähnt, daß durch die Einwirkung von concentrirten Säuren auf Solanin zwar Zucker, aber statt des Solanidins zwei neue Basen, die auch direct aus Solanidin mittelst Schwefelsäure erzeugt werden könnten, entstanden, indem durch die Gegenwart von concen-

*) Diese Annalen CXVIII, 129.

trirten Säuren eine Umänderung oder Zersetzung des Solanidins selbst hervorgerufen werde. Ein genaueres Studium dieser letzteren Spaltung hat nun ergeben, daß hierbei zwar zwei neue Basen gebildet werden, daß aber nur die eine derselben in einem chemisch-reinen Zustande sich gewinnen läßt.

Löst man nämlich Solanin in kalter concentrirter Salzsäure auf, so fängt bei gewöhnlicher Temperatur die klare Lösung sich bald zu trüben an und nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen hat sich ein rothbrauner, etwas schleimiger Niederschlag ziemlich vollständig ausgeschieden. Hat man bei diesem Versuch, was übrigens zu vorliegendem Zweck unbedingt nothwendig ist, reines Solanin angewandt, so bemerkt man vor dem Beginn der Trübung eine röthliche oder violette, bald gelb werdende Färbung der Flüssigkeit, während unreines Solanin, namentlich wenn die Salzsäure Spuren von Chlor enthielt, in der Regel zuerst eine intensiv grüne Färbung hervorruft. Der abfiltrirte Niederschlag, der die salzsauren Verbindungen der neuen Alkaloïde enthält, darf wegen seiner Löslichkeit nur einmal mit Wasser, wodurch er alsbald hellgelb gefärbt wird, ausgewaschen werden. Aus der weingeistigen Lösung desselben werden die Basen mit Ammoniak als eine gelatinöse gelbe Masse ausgefällt, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft wiederholt in fein zerriebenem Zustand mit Weingeist ausgekocht werden muß, um das unzersetzte Solanin und Solanidin, die selten ganz zu fehlen pflegen, zu entfernen. Da die neuen Basen in Alkohol nur wenig löslich sind, so entsteht bei diesem Auskochen mit Weingeist ein nur unbedeutender Verlust.

Eine Trennung der beiden Körper läßt sich dann durch Aether bewerkstelligen, indem die eine Base schon in der Kälte mit gelber Farbe leicht, die andere dagegen nur in unbedeutender Menge in dieser Flüssigkeit löslich ist. Man

läßt den Aether in einem verschlossenen Gefäß so lange bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln wiederholt darauf einwirken, bis derselbe fast farblos erscheint und beim langsamen Verdunsten einen nur sehr unbedeutenden krystallinisch-flockigen Rückstand hinterläßt. Auch darf absoluter Alkohol beim Kochen nur Spuren von diesem Körper lösen. Gewöhnlich wurde die so dargestellte, in Aether schwer lösliche Base, die wir Solanicin nennen wollen, zum Zweck der Reinigung nochmals in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung durch Ammoniak gefällt. Den erhaltenen Niederschlag trocknete man nach dem Auswaschen mit Wasser unter der Luftpumpe.

Die in Aether leicht lösliche Base wurde beim Verdunsten des Aethers als eine durchscheinend harzartige gelbe Masse erhalten, die beim Uebergießen mit wenig Aether das mitaufgelöste Solanicin ungelöst zurückließ. Unter keiner Bedingung konnte weder die Base selbst, noch ihre in Wasser und Weingeist leicht löslichen Salze krystallisirt erhalten werden. Sie verliert nach dem Trocknen in höherer Temperatur die Eigenschaft, in Aether sich zu lösen, erhält aber dafür die Fähigkeit, in Alkohol löslicher zu werden. Auch eine concentrirte ätherische Lösung scheidet in einem verschlossenen Gefäß nach sehr langem Stehen einen harzartigen Körper in nicht unbedeutender Menge aus, der sich nicht mehr in Aether löst.

Die Analysen dieser Base gaben kein übereinstimmendes Resultat. Wir fanden in 100 Theilen : 79,29; 80,34; 80,80 Kohlenstoff, 10,50; 10,79; 10,80 Wasserstoff und 3,13; 3,40 Stickstoff, welche Zahlen aber den Beweis liefern, daß dieser Körper in Bezug auf seine Zusammensetzung dem Solanidin, das 81,08 pC. Kohlenstoff, 10,81 pC. Wasserstoff und 3,78 pC. Stickstoff enthält, sehr nahe steht. Auch die Platinver-

bindung, die beim Glühen 16,74 und 16,92 pC. Platin hinterliefs, stimmt mit dem Platingehalt des entsprechenden Solanidindoppelsalzes (17,12 pC. Platin) ziemlich gut überein. Wir betrachten daher diese Base, die so leicht zu Umsetzungen geneigt ist, als ein modificirtes, unreines Solanidin, welche Annahme noch dadurch unterstützt wird, dafs dieser Körper beim vorsichtigen Erhitzen in einem Kohlensäurestrom unter anderen Zersetzungsproducten auch krystallisirtes Solanidin liefert.

Bei der Spaltung des Solanins durch concentrirte Salzsäure mufs die Anwendung von Wärme vermieden werden, da schon beim schwachen Erhitzen salzsaures Solanidin sich ausscheidet, das, weil es in der Flüssigkeit unlöslich ist, nur schwer und unvollständig eine weitere Zersetzung erleidet. Auch erfährt beim anhaltenden Kochen der freiwerdende Zucker durch die concentrirte Säure eine theilweise Zersetzung, die Flüssigkeit wird dadurch dunkel gefärbt und die ausgeschiedenen Basen sind in Folge dessen sehr unrein.

Solanicin.

Das gefällte und getrocknete Solanicin stellt eine amorphe, hellgelb gefärbte spröde Masse dar, die in dünnen Schichten durchscheinend sich zeigt. In den meisten Flüssigkeiten ist dieses Alkaloïd schwer- oder unlöslich, so namentlich in Aether, Weingeist und Wasser. 1000 Theile Aether lösen in der Kochhitze nur einen halben Theil Solanicin auf. In absolutem Alkohol und in Wasser löst es sich nur spurenweise. Die ätherische Lösung, die kaum gefärbt erscheint, hinterläfst beim Verdunsten das Solanicin in krystallinischen, schwach gelblich gefärbten Flocken; beim sehr langsamen Verdunsten dagegen (z. B. in einem engen Reagensgläschen) erhält man es in kleinen feinen Nadeln ausgeschieden. Es ist wegen seiner Schwerlöslichkeit fast ohne Geschmack

und seine Lösungen reagiren aus demselben Grunde kaum alkalisch. Es neutralisirt aber die Säuren beinahe vollständig. Beim Erhitzen färbt es sich nach und nach dunkelbraun und schmilzt erst, gewöhnlich unter theilweiser Zersetzung, bei einer Temperatur, die über 250° C. liegt. Es brennt mit rufsender Flamme und liefert bei der trockenen Destillation unter Ausscheidung von Kohle ölartige Producte. Beim Uebergießen mit concentrirten Säuren wird es in der Regel roth gefärbt; namentlich liefert concentrirte Schwefelsäure dann eine schöne violette Färbung, wenn die Lösung eines Solanicinsalzes tropfenweise damit versetzt wird.

- I. 0,1202 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,3662 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.
- II. 0,2079 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6313 Grm. Kohlensäure und 0,2022 Grm. Wasser.
- III. 0,1386 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,422 Grm. Kohlensäure und 0,1376 Grm. Wasser.
- IV. 0,208 Grm. Substanz von einer dritten Darstellung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6346 Grm. Kohlensäure und 0,2017 Grm. Wasser.
- V. 0,1682 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,045 Grm. Platin.
- VI. 0,137 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,0383 Grm. Platin.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	83,09	82,77	83,03	83,18	—	—
Wasserstoff	10,72	10,80	11,03	10,77	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	3,79	3,95.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{50}H_{39}NO$, die in 100 Theilen verlangt :

	berechnet		im Mittel gefunden
Kohlenstoff	300	83,10	83,01
Wasserstoff	39	10,80	10,83
Stickstoff	14	3,88	3,87
Sauerstoff	8	2,22	2,29
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	361	100,00	100,00.

Die Salze. — Die Salze des Solanicins sind amorph, harzartig, durchscheinend, von hell- bis rothgelber Farbe. Sie reagiren fast neutral, sind in Wasser leicht, noch leichter in Weingeist, aber nicht in Aether löslich. Die Lösungen, die beim Kochen sich schwach trüben, besitzen einen adstringirenden bitteren Geschmack und zeichnen sich, selbst im verdünnten Zustand, durch eine intensiv gelbe Färbung aus. Die wässerigen Lösungen der Salze werden durch concentrirte Salzsäure ausgefällt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Ausscheidung des salzsauren Solanicins bei seiner Darstellung aus Solanin durch concentrirte Salzsäure. Das salzsaure Solanicin geht mit Platinchlorid und mit Goldchlorid eine in Wasser unlösliche Doppelverbindung ein. Das letztere Doppelsalz erfährt aber leicht, selbst beim Lichtabschlufs, eine Reduction. Die Darstellung der Salze wurde nach derselben Methode, die wir schon früher bei der Gewinnung der Solanin- und Solanidinsalze angewandt hatten, ausgeführt, indem nämlich die Lösung des Solanicins in absolutem Alkohol, dem die betreffende Säure im geringen Ueberschusse zugesetzt worden war, durch Aether gefällt wurde.

Salzsaures Solanicin :

0,2787 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,1009 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	Berechnet nach der Formel $C_{50}H_{39}NO, ClH$	Gefunden
Chlor	8,93	8,94.

Platindoppelsalz. — Aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Solanicins schied sich beim Zusatz von Platinchlorid diese Doppelverbindung nur unvollständig aus, dagegen wurde sie in citronengelben Flocken durch Aether vollkommen niedergeschlagen.

- I. 0,1632 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben nach dem Glühen 0,0285 Grm. Platin.
- II. 0,1659 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben 0,0290 Grm. Platin.
- III. 0,1739 Grm. Substanz gaben 0,0304 Grm. Platin.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	Berechnet nach der Formel $C_{50}H_{39}NO, ClH, PtCl_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Platin	17,40	17,46	17,48	17,48.

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs dem Solanicin die Formel $C_{50}H_{39}NO$ zukommt, und dafs seine Bildung aus dem Solanidin durch den Austritt von einem Aequivalent Wasser hervorgerufen wird. Es findet demnach hier ein ganz analoger Procefs statt, wie wir ihn unter ähnlichen Verhältnissen bei der Darstellung des Kreatinins aus Kreatin durch Liebig, oder des Coniins aus Conydrin durch Wertheim kennen gelernt haben.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin wird also das Solanin zuerst in Zucker und Solanidin gespalten, welches letztere aber im Moment seiner Ausscheidung theils modificirt, theils durch Wasserentziehung in eine neue Base verwandelt wird.

