

und phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk,
wovon

5,60 verbrennliche }
0,60 fixe } Theile.

54,05 Gran thierischer Faser und Zellgewebe, beim
Verbrennen 4,84 Gran Asche gebend, welche
besteht aus Chlorkalium, kohlensaurem und
phosphorsaurem Kalk, aus Eisenoxyd und
Kieselerde.

100,00 Gran.

Ueber die Darstellung und über einige Eigenschaften des Solanins;

von

H. Wackenroder.

Bei der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Braunschweig im Herbst 1841 habe ich ein sehr einfaches und wenig kostspieliges Verfahren zur Darstellung des Solanins angegeben. In dem vor Kurzem erschienenen amtlichen Bericht über jene Versammlung ist auch S. 167. dieser meiner Mittheilung gedacht worden. Da aber aus der Notiz in dem Berichte noch nicht hinlänglich unsere Methode erhellet, auch in derselben ein Druckfehler vorkommt, so erlaube ich mir, nachträglich etwas ausführlicher unser Verfahren zur Gewinnung des Solanins zu beschreiben. Ein Beitrag zur näheren Kenntniss des Solanins dürfte aber um so weniger überflüssig erscheinen, als eben in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit der Aerzte auf dieses Alkaloid gerichtet worden ist, und als das unzweifelhafte Vorhandensein dieses Stoffes in den Kartoffeln sicherlich diätetische Berücksichtigung verdient. Die toxikologischen und therapeutischen Versuche, welche vor Kurzem theils hier, theils, wie ich weiß, in Berlin mit dem Solanin angestellt worden, lassen erwarten, einen Schritt vorwärts zu kommen in der Kenntniss der Wirkungen

dieses Pflanzenstoffes in einem der wichtigsten Nahrungsmittel auf den gesunden und kranken thierischen Körper.

Die Sicherheit unserer Darstellungsmethode ist an Kartoffelkeimen im Jahre 1842 abermals geprüft und so noch mehr festgestellt worden. Im Jahre 1841 wurden von zwei meiner Zuhörer, Herrn Müller aus Waldheim und Herrn Heim aus Ostheim, ungefähr $1\frac{1}{2}$ Berliner Scheffel Kartoffelkeime verarbeitet. Die Keime waren zu Anfang des Junimonates gepflückt worden. Sie waren zum Theil gegen 3 Fufs lang, zum Theil kürzer, theils saftreich, durchscheinend und rein von erdigen Theilen, theils zäher und weniger rein. Da man auf kein so günstiges Ergebnifs, wie sich am Ende zeigte, rechnete, so wurde weder die Quantität der Keime, noch die Menge des erhaltenen Solanins besonders berücksichtigt. Indessen glaube ich annehmen zu können, daß die ganze Ausbeute von krystallinischem und amorphem Solanin gegen 1 Unze betragen hat. Im jüngst verflossenen Sommer hat Herr Dr. Baumann aus Meiningen aus weniger langen Keimen das Solanin mit gleichem Erfolge dargestellt. Meine Methode scheint übrigens auch ein leichtes Mittel zur *quantitativen* Bestimmung des Solanin gehaltes in den Kartoffelkeimen darzubieten. Der Ansicht des Herrn Professor Otto zufolge wechselt der Solanin gehalt in den Keimen bedeutend nach dem Jahrgange. Mich will aber bedünken, als wenn die *Jahreszeit*, in welcher die Kartoffelkeime verarbeitet werden, von wesentlichem Einflufs dabei sein müßte.

Merkwürdig ist immer die Anhäufung des Solanins in den Keimen. Vielleicht wird dieser Umstand aber weniger auffallend, wenn man erst vergleichende Untersuchungen mit dem Kartoffelkraute wird vorgenommen haben. Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. Baumann auch aus dem Kraute der Kartoffeln das Solanin auf dieselbe Weise abgeschieden, wie aus den Keimen. Einer approximativen Bestimmung gemäß beträgt das Solanin $\frac{1}{15000}$ des frischen Krautes. Nicht weniger

wurde das Solanin aus den im Juli des Jahres 1842 eingärnteten Kartoffeln dargestellt. Der Zuckergehalt der Knollen erschwert ein wenig die Abscheidung des Solanins in völliger Reinheit. Wir erhielten $\frac{1}{200000}$ der frischen Kartoffeln fast ganz reines Solanin.

Mein Verfahren besteht ganz einfach darin, erstlich das Solanin mit Kalk zu fällen aus dem kalt bereiteten wässerig-sauren Auszuge der etwas zerbrochenen Keime, des zerknickten Krautes und der in Scheiben zerschnittenen Kartoffeln, und zweitens dann das Alkaloid aus dem an der Luft trocken gewordenen Kalkniederschlage mit Weingeist von 84% in der Siedhitze auszuziehen. Je nach dem Grade der Sättigung setzt der Weingeist beim Erkalten krystallinisches Solanin ab, oder er hinterläßt nach der Verdunstung oder Destillation dasselbe als eine gelatinöse Masse.

Um einen möglichst gesättigten und mit andern hinderlichen Pflanzenstoffen wenig verunreinigten Auszug der Keime zu gewinnen, werden diese, nachdem sie in der Hand ein wenig zerbrochen worden, in eine grofse Schale gelegt, welche man ganz damit anfüllt. Sie werden mit einigen Kieselsteinen beschwert und dann mit so viel angesäuertem Wasser übergossen, dafs sie davon bedeckt sind. Dem Wasser wird vorher eine ziemlich grofse Menge von Schwefelsäure hinzugefügt, damit während der Maceration die Flüssigkeit eine *stark* saure Reaction behalte. Es ist mir auffallend gewesen, dafs, um dieses zu erreichen, eine gröfsere Quantität von Säure nothwendig ist, als man erwarten sollte. Die Sättigung der Säure rührt aber nicht her von einem besonders grofsen Gehalte von Ammoniak in den Keimen. Nach 12 bis 18 stündiger kalter Maceration erscheinen die Keime mehr und weniger weich, je nachdem sie ursprünglich saftreicher oder zäher gewesen. Sie werden nun mit den Händen ausgedrückt und weggeworfen. Der hierbei Statt findende kleine Verlust von Flüssigkeit kann bei dem gewöhnlichen Ueberflufs und der sonstigen Unbrauchbarkeit der Keime

nicht in Betracht kommen, und ebenso wenig verdient der kleine Verlust an Schwefelsäure Beachtung. Der trübe saure Auszug wird unter Hinzufügung von etwas neuer Schwefelsäure noch zweimal auf neue Portionen der Keime gegossen und von denselben nach gleich langer Maceration ebenso getrennt. Er ist nun trübe und ein wenig schleimig, und schmeckt mehr bitter, als sauer. Nachdem er einige Tage ruhig gestanden hat, ist er völlig klar geworden und kann nun durch weisse Leinwand mit Leichtigkeit filtrirt werden. Auch der Bodensatz kann zuletzt auf das Colatorium geschüttet werden.

Die filtrirte Flüssigkeit pflegt nur wenig braun gefärbt zu sein. Man versetzt sie mit pulverigem *Kalkhydrat* bis zu einem kleinen Uebermaafs. Sie färbt sich dabei blau, dann grünlich und roth und zuletzt braun, ganz so wie die mit überschüssigem Kalkwasser versetzte Lösung der Eichengerbsäure. Der Kalkniederschlag nimmt allmählig eine gelbliche Farbe an. Man trennt ihn nach etwa 24 Stunden durch ein Colatorium von Leinwand und trocknet ihn an warmer Luft vollkommen aus. In der Flüssigkeit ist kein Solanin mehr enthalten.

Der Kalkniederschlag hat eine graue oder auch eine gelblichweisse Farbe, wenn er eine grössere Menge von Gyps oder Kalkhydrat enthält, als eben nöthig ist. Bei unserer ersten Darstellung des Solanins betrug er etwa 4 Unzen und hatte eine hellgraue Farbe. Derselbe wurde zerrieben und mehrere Male mit Spiritus von 84 $\frac{0}{100}$ in einer grossen Digerirflasche ausgekocht. Der heifs filtrirte weingeistige Auszug war anfangs farblos und wurde erst bei den späteren Auskochungen schwach gelblich. Der erste und zweite Auszug waren so gesättigt mit Solanin, dafs dieses zum grossen Theil schon auf dem Filtrum in Blättchen und Schuppen auskrySTALLIRTE. Auch in dem durchgelaufenen Weingeist begann sogleich eine copiöse Fällung stearinähnlicher Flocken. Nach gänzlichem Erkalten zeigten sich an

den Wänden der Flasche krystallinische Häufchen, wie man sie aus einer weingeistigen Lösung des Stearins zuweilen entstehen sieht. Der abgesonderte Spiritus, so wie auch die späteren Auszüge des Kalkniederschlags, aus welchen sich in der Kälte kein Solanin mehr absetzte, wurden abdestillirt bis etwa zu $\frac{1}{4}$ des Volumens. Nach dem Erkalten war die rückständige gelbliche Flüssigkeit ganz und gar zu einem gelblichen, *gallertartigen*, ziemlich festen Kuchen, gleichwie Opodeldoc erstarrt. Dieses gelatinöse Solanin betrug augenscheinlich mehr, als das im krystallinischen Zustande erhaltene. Beim Austrocknen eines kleinen Theils desselben ging es in eine durchscheinende, hornartige, amorphe Masse über.

Die gallertartige Beschaffenheit des Solanins ist sehr störend. Bekanntlich glaubt man, dafs sie von der Beimengung einer unbekanntenen, vielleicht harzartigen Materie bedingt sei. Otto bemühte sich vergebens, das gelatinöse Solanin in krystallinisches umzuwandeln, und Reuling empfahl dazu die Anwendung des Ammoniaks. Mir aber will scheinen, als wenn nicht blofs die Gegenwart einer extractiven oder vielleicht fettigen Substanz Ursache der gallertartigen Beschaffenheit des Solanins sei, sondern dafs das Solanin auch in zweierlei Aggregatzuständen auftreten könne, vielleicht in Folge eines verschiedenen Wassergehaltes. Eine Elementaranalyse, welche aber vorläufig ausgesetzt bleiben mußte, würde am zuverlässigsten darüber entschieden haben. Inzwischen will ich anführen, welche weiteren Versuche mit dem erhaltenen Solanin von uns vorgenommen wurden.

Das Solanin, welches beim Filtriren des heifsen weingeistigen Auszuges aus dem Kalkniederschlage schon auf dem Filtrum auskrystallisirt war und dieses größtentheils anfüllte, bildete nach dem Trocknen krystallinische Blättchen und Schuppen. Einer Beimengung von Kalk wegen wurde es aufs neue in kochendem Weingeist von 84% aufgelöst. Beim Erkalten des Wein-

geistes schied sich ein Theil des Solanins als ein vollkommen weisses, nach dem Trocknen schuppig-krystallinisches *Pulver* ab. Unter dem Mikroskop erschien dasselbe als ein Haufwerk von losen, mehr und weniger deutlichen, aber zerbrochenen platten Prismen, gerade so wie das vom Herrn Professor Otto dargestellte Solanin, das ich seiner gefälligen Mittheilung verdanke. An diesen Krystallen zeigen sich aber immer kleine Punkte, zuweilen in dem Maafse, dafs sie gleichsam die mechanische Construction der Krystalle auszumachen scheinen. Man kann nicht umhin, dieses *krystallisirte* Solanin für das ganz reine Alkaloid anzusehen, dessen chemisches Verhalten als Norm gelten mufs. Ausgezeichnet ist sein Verhalten zu festem Jod oder Jodwasser, welche die Auflösung des Solanins in einer Säure intensiv *braun* oder *braungelb* färben. Kaum geringer charakteristisch ist die Färbung des Schwefelsäurehydrats durch das Solanin; die rothgelbe Auflösung wird beim Stehen purpurviolett, dann braun und zuletzt unter Abscheidung eines braunen Pulvers wieder farblos. Von concentrirter Salpetersäure wird das Solanin zwar farblos aufgelöst; beim Stehen an der Luft färbt sich aber die Auflösung *rosenroth* und zuletzt bräunlich. — Der Weingeist, aus welchem sich dieses krystallisirte Solanin ausgeschieden hatte, hinterliess bei der Destillation das aufgelöst gebliebene Alkaloid nur im gelatinösen Zustande. Nach dem Austrocknen auf einem Filtrum erschien es als eine schwach gelbliche, harte, jedoch spröde, gummiartige, völlig amorphe Masse, die sich in ihrem chemischen Verhalten durchaus nicht von dem krystallisirten Solanin unterschied. Da nun zur Auflösung das aus Blättchen und Schuppen bestehende, krystallinische Solanin angewendet worden, so ist nicht einzusehen, wie ein grosser Theil desselben durch das blofse Kochen mit Weingeist in den amorphen Zustand übergehen konnte, wenn nicht durch die Bildung eines anderen Hydrats, oder möglicherweise in Folge einer metamerischen Umsetzung der Atome.

Das Solanin, welches sich aus dem heißen weingeistigen Auszuge des Solanin-Kalks beim Erkalten in Flocken reichlich abgeschieden hatte, erschien nach dem Auswaschen mit kaltem Weingeist und völligem Austrocknen unter dem Recipienten der Luftpumpe als eine kreideweisse, an einzelnen Stellen nur schwach gelbliche, erdige und völlig *amorphe* Substanz. Beim Zerreiben zeigte es einen geringen Widerstand und gab ein lockeres, weisses Pulver. Bis auf eine sehr geringe Spur eines färbenden Stoffes konnte ich keinen chemischen Unterschied zwischen diesem Solanin und dem krystallisirten wahrnehmen. Die Verschiedenheit im Aggregatzustande muß demnach, wie man schliessen darf, noch einen andern Grund, als den einer bloßen Verunreinigung des Alkaloids haben.

Das nach Entfernung des Weingeistes opodeldocartig hinterbliebene Solanin war, wie schon oben angeführt ist, nur wenig gelblich gefärbt. Um es vollständig zu reinigen und zugleich in den krystallinischen Zustand zu versetzen, wurde es abermals mit Weingeist von 84 $\%$ erhitzt. Indessen erfolgte die Auflösung nur schwierig, offenbar deswegen, weil das Hydratwasser die Löslichkeit des Solanins in dem Weingeist verringerte. Die gelbliche Lösung sonderte jedoch beim Abkühlen eine gute Menge gelatinösen Solanins ab, welches nach Auspressen zwischen Fließpapier an der Luft zu einer *hellgrauen*, fast völlig durchsichtigen gummiartigen, mit weissen krystallinischen Puncten bedeckten Masse eintrocknete. Unter dem Mikroskop erschienen diese Puncte als eine Anhäufung unvollkommener Krystalle. Das in dem Weingeist aufgelöst gebliebene Solanin wurde durch Zusatz eines gleichen Volumen Wassers grosstheils in weissen voluminösen Flocken abgeschieden, welche aber bei sehr langsamem Austrocknen auf einem Filtrum in eine *gelbliche*, durchscheinende, spröde und hornartige Masse von ebenem, etwas splitterigem Bruch übergingen. Als nun endlich die übrig gebliebene wässerig-weingeistige Flüss-

sigkeit durch Eindampfen concentrirt wurde, so bedeckte sie sich mit einer schwach *bräunlichgelb* gefärbten Haut, welche nach der Absonderung einzelne, ziemlich große Schuppen des Solanins darstellte, an denen durchaus keine Krystallisation zu entdecken war. In der gelblichen Flüssigkeit blieb jedoch noch eine beachtenswerthe Menge des Alkaloids zurück.

Man ersieht hieraus, daß das opodeldocartige, noch etwas gelblich gefärbte, und folglich nicht vollkommen reine Solanin durch bloße Behandlung mit Weingeist zwar größtentheils nur amorphes, zum Theil aber auch krystallinisches Solanin liefern kann. Demnach wurden noch einige andere ähnliche Versuche mit dem *trockenen* gummiartigen und hellgrauen Solanin, dessen vorhin Erwähnung geschehen, angestellt. Als dasselbe mit Weingeist von 84 $\%$ gekocht wurde, löste es sich nur sehr schwierig und erst bei wiederholtem Kochen darin auf. Aus der heißen filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten ziemlich viel Flocken aus, welche, auf einem Filtrum eingetrocknet, unter dem Mikroskop als eine pulverig-krystallinische, mit einzelnen platten Prismen durchsetzte Masse darstellten. Wurde aber ein Tropfen der Lösung auf einer Glastafel verdunstet, so zeigte der hinterbleibende Fleck nur eine dichte, meistens lineare Ablagerung weißer Körner und keine Krystalle. Hieraus folgt also abermals, daß die krystallinische Beschaffenheit des Solanins, wenn nicht lediglich, doch zum Theil abhängt von der Art der Abscheidung desselben aus seiner weingeistigen Lösung. Sie kann daher für sich nicht als nothwendige Bedingung eines reinen Solanins betrachtet werden, eben so wenig, wie dieses bei der Catechusäure z. B. der Fall ist. Gleich dieser Säure vereinigt sich auch das amorphe Solanin mit Wasser zu einem wirklichen oder nur scheinbaren *Hydrat*. Digerirt man das gummi- oder hornartige Solanin mit Wasser, so zergeht es allmählig zu einer weißen, milchigen, beim Reiben stark schäumenden Flüssigkeit. Dieses kann doch nur geschehen

in Folge der Aufnahme von Wasser und Bildung eines Hydrats, welches sich als eine völlig farblose transparente Gallerte bei dem langsamen Verdunsten einer weingeistigen Lösung des Solanins manchmal bildet. Wird das trockene gummiartige Solanin mit Weingeist von 84% gekocht, so löst sich nur wenig davon auf, und scheidet sich beim Erkalten des Weingeistes theils in Körnern, theils in Flocken ab, welche nach dem Trocknen auf einem Filtrum eine krystallinische Beschaffenheit, selbst einzelne platte Prismen zeigen können. Als das ungelöst gebliebene Solanin wieder in Schwefelsäure aufgelöst, durch Kalk gefällt und nun in heißem Weingeist gelöst wurde, so schied sich beim Erkalten eine gleichsam krystallinische Gallerte ab. Etwas von dieser Gallerte auf einer Glastafel eingetrocknet, hinterließ ein weißes Pulver, welches unter dem Mikroskop unendlich krystallinisch erschien. Ein anderer Theil der Gallerte wurde mit 90% Alkohol geschüttelt. Die geringe Löslichkeit des Solanins in so starkem Alkohol veranlaßte nur die bessere Absonderung der Gallerte, welche nun zu Häuten und Körnern eintrocknete.

Aehnliche Versuche zur Umwandlung des amorphen Solanins in krystallinisches durch bloße Behandlung mit Weingeist wurden auch mit dem *gelblichen* amorphen Solanin vorgenommen. Hierbei ergab sich aber, daß der anhängende gelbe Farbstoff allerdings die Krystallisation größtentheils oder ganz verhindere. Man kann diesen Farbstoff theils durch Behandlung der Gelatina mit ammoniakalischem Weingeist, theils und, wie ich glaube, noch besser durch Kalk entfernen. Das letztere Verfahren ist auch fast nur allein möglich, wenn die Gelatina einmal eingetrocknet ist. Nach der Auflösung des Solanins in verdünnter Schwefelsäure fügt man Kalkhydrat in nicht allzu großer Menge hinzu. Das Solanin wird wieder vollständig gefällt. Der getrocknete Kalk giebt mit heißem Weingeist von 84% wenigstens bei der ersten Auskochung eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich das Solanin entweder in Flocken abscheidet, die nach

dem Trocknen krystallisch erscheinen, oder als Gallerte, die beim Trocknen pulverig wird. Die späteren Auskochungen mit Weingeist pflegen eine gelbliche Flüssigkeit zu geben, aus denen man nur amorphes Solanin erhält.

Welche Versuche auch sonst noch von uns vorgenommen wurden, um mit Hilfe von starkem oder schwachem Alkohol aus dem amorphen Solanin von verschiedenem Grade der Reinheit Krystalle zu erhalten, immer gelangte man zu dem Resultate, dafs nicht allein die absolute Reinheit des Alkaloids, sondern die Art seiner Ausscheidung aus dem Weingeist seine krystallinische Beschaffenheit bedinge.

Um diese Ansicht zu bewahrheiten, wurden die Versuche endlich noch darauf gerichtet, das reine krystallinische Solanin durch blofses Auflösen in Weingeist in amorphes zu verwandeln. In der That, als das reine weifse pulverige Solanin, welches unter dem Mikroskop aus zerbrochenen platten Prismen bestehend sich darstellt, in heifsem Weingeist aufgelöst wurde, so konnte nur ein sehr kleiner Theil desselben wieder krystallinisch erhalten werden. Der gröfste Theil erschien gallertartig, besonders nach langsamer Verdampfung des Weingeistes.

Eine besondere Erwähnung verdient noch die Neigung des Solanins, sich in feinen, auch bei starker Vergröfserung amorph erscheinenden Körnern abzuscheiden. Nicht blofs zeigen sie sich in dem gallertartigen Rückstande bei dem Verdunsten der weingeistigen Lösung des Solanins auf einer Glastafel, sondern auch an den prismatischen Krystallen unter dem Mikroskop, bald mehr, bald weniger häufig. Von einer fremdartigen Substanz schienen sie nicht herzurühren. Der wengleich schwache, unangenehme, nauseose Geruch, welchen das Solanin, besonders das nicht ganz weifse, beim Auflösen in Schwefelsäure, so wie auch beim Kochen mit Weingeist zeigt, dürfte indessen dem Alkaloide nicht eigenthümlich sein.

