

722. H. Rochelmeyer:

Über Solanidin T und Solanidin S.

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. Main.)

Eingegangen am 22. Oktober 1936.

Vor einiger Zeit berichteten wir¹⁾ über die Dehydrierung von Solanidin T; wir erhielten dabei Chrysen- bzw. Phenanthren-, Pyridinbasen und zwei weitere Kohlenwasserstoffe, die wir zunächst nicht identifizieren konnten. Da wir aus äußeren Gründen für kurze Zeit unsere Untersuchungen zurückstellen mußten, baten wir um Überlassung dieses Arbeitsgebietes. Etwas später erschien dann die Arbeit von A. Soltys und K. Wallenfels²⁾, die auch die Dehydrierung des Solanidins T in Angriff genommen hatten. Sie fanden als Grundkörper das für Sterine typische Methyl-zyklopenteno-phenanthren.

Bereits vor dieser Veröffentlichung war es uns gelungen, den bei unserer Dehydrierung entstandenen Kohlenwasserstoff zu isolieren und ihn ebenfalls als Methyl-zyklopenteno-phenanthren zu identifizieren. Wir haben daraufhin auch das Solanidin S einer Untersuchung unterzogen. Das Alkaloid ergab — genau wie Solanidin T — die für Sterine typische Fällung mit Digitonin. Bei der Dehydrierung erhielten wir in der Vakuumdestillation eine Fraktion, die zwischen 160 bis 170° überging und zum Teil kristallin erstarrte. Durch Pressen auf Ton wurde sie von den öligen Beimengungen befreit und die Blättchen durch abermalige Destillation und Umlösen aus Alkohol gereinigt. Es konnten so 4 mg rein weißer Blättchen vom Fp. 118 bis 120° erhalten werden; wegen der allzu geringen Menge konnte leider kein höherer Reinheitsgrad erreicht werden. Der Mischschmelzpunkt mit Methyl-zyklopenteno-phenanthren vom Fp. 122 bis 123,5° lag bei 121 bis 122°, zeigte also keine Depression.

Durch die Digitoninfällung und die Isolierung von Methyl-zyklopenteno-phenanthren ist auch der Grundkörper des Solanidins S gegeben. Über die Zusammenhänge zwischen Solanidin S und Solanidin T und über ihre Konstitution werden wir in Kürze in einer Mitteilung berichten.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dieterle für die Überlassung des Arbeitsgebietes und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbringt, meinen verbindlichsten Dank abzustatten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung der Untersuchungen, die dem Roche-Fonds entnommen sind.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung von Solanidin T.

Bei der Dehydrierung von Solanidin T nach der früher angegebenen Vorschrift (l. c.) ergab sich eine Fraktion, die bei 0.07 mm

¹⁾ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 273, 539 (1935).

²⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 811 (1936).

zwischen 110 und 130° übergang. Da es sich hier noch um ein Gemisch handelte, wurde wiederholt im Vakuum destilliert; bei 15 mm Druck und 160 bis 168° ging ein Öl über, das von Kristallen durchsetzt war. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Alkohol umgelöst; die rein weißen Blättchen zeigten blaue Fluoreszenz und einen Fp. 123 bis 124°. Der Mischschmelzpunkt mit Methyl-zyklopenteno-phenanthren aus Ergosterin zeigte keine Depression.

3.247 mg Sbst.: 1.986 mg H₂O; 11.099 mg CO₂.

C₁₈H₁₈. Ber.: C 93.05. H 6.95.

Gef.: C 93.22. H 6.84.

Digitoninfällung von Solanidin T.

12.28 mg Solanidin T wurden in 10 ccm 96%igem Alkohol gelöst und mit 10 ccm einer 1%igen Digitoninlösung gefällt. Nach 12stündigem Stehen wurde abgesaugt und nach dem Auswaschen filtriert und getrocknet.

12.28 mg Sbst.: 49.00 mg Digitonid.

Ber.: 48.29 mg Digitonid.

Darstellung von Solanin S.

Zur Gewinnung von Solanin S wurden 3.5 kg Beeren von Solanum sodomaeum³⁾ gemahlen und mit 2.5%iger Essigsäure 8 Tage stehen gelassen. Nach dem Pressen und Filtrieren wurde ammoniakalisch gemacht und die ausgefallenen Basen abgesaugt. Man erhielt so ein Rohsolanidin in einer Menge von 12.4 g; auf das Gesamtgewicht Droge bezogen also eine Ausbeute von 3.5‰. Durch Umlösen aus Alkohol wurde ein ziemlich reines Solanin vom Fp. 249 bis 253° in Form feiner Nadeln erhalten.

Verseifung von Solanin S.

1 g Solanin S wurde in verd. Salzsäure zum Sieden erhitzt, ammoniakalisch gemacht und die ausgeschiedenen Chlorhydrate abfiltriert. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und mit methylalkoholischer Natronlauge gefällt. Durch Umlösen aus Methanol erhielt man die freie Base in rein weißen Blättchen vom Fp. 197 bis 198° (unkorr.).

Dehydrierung von Solanidin S.

300 mg Solanidin S wurden mit 1 g Selen gemischt 12 Stdn. in der Bombe auf 320° erhitzt; der Inhalt wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen einen öligen Rückstand, der im Vakuum destilliert wurde. Bei 15 mm ging bei 160 bis 170° ein Öl über, das teilweise erstarrte; die gesamte Fraktion in einer Menge von 43 mg wurde auf Ton gepreßt. Die sich ergebenden weißen Blättchen wurden nochmals im Vakuum destilliert und aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 4 mg weißer Kristalle mit typischer Fluoreszenz und dem Fp. 118 bis 120°. Der Mischschmelzp. mit Methyl-zyklopenteno-phenanthren vom Fp. 122 bis 123.5° lag bei 121 bis 122°.

³⁾ Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, der Chem.-Pharm. A.-G. Bad Homburg, Werk Frankfurt a. Main, für die Beschaffung und Überlassung des Materials zu danken.

Notiz zu einer Arbeit von G. R. Clemo, W. Mcg. Morgan und R. Raper:
„Das Vorkommen von Solanidin T in Kartoffelkeimen.“

G. R. Clemo und Mitarbeiter berichten in einer Arbeit¹⁾ über das Vorkommen von Solanidin T in den verschiedenen Teilen der Kartoffelknolle, die erst jetzt zu meiner Kenntnis gelangt ist. Auf Grund theoretischer Erwägungen ziehen sie für die Formulierung des Stickstoffkomplexes im Solanidin T ein Methylpyrrolizidinsystem in Betracht.

Schon in den Arbeiten von H. Dieterle und K. Schaffnit²⁾ wird auf das Auftreten von Pyrrolbasen bei der Zinkstaubdestillation hingewiesen. Erhitzt man Solanidin T oder Solanidin S mit etwas Zinkstaub im Reagenzglas, so gelingt es, Pyrrol sowohl durch die Fichtenspanreaktion als auch die Ehrlichsche Reaktion qualitativ nachzuweisen. Die Ergebnisse werde ich an dieser Stelle demnächst durch weiteres experimentelles Material ergänzen.

Im Interesse einer vollständigen Literaturangabe möchte ich auf diese Tatsache hingewiesen haben.

¹⁾ Chem. Soc., London 1299 (1936).

²⁾ Dissert. Schaffnit, 1932 Ffm.

723. C. A. Rojahn:

Kapillaranalyse unter konstanten Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen.

(Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle.)

Eingegangen am 22. Oktober 1936.

Die Streifenkapillaranalyse erfreut sich im pharmazeutischen Laboratorium steigender Beliebtheit. Das liegt einmal daran, daß man sie mit verhältnismäßig geringen Substanzmengen ausführen kann, ferner, daß die ohne besondere Mühe und Arbeitsaufwand erhaltenen Kapillarbilder bei der Untersuchung von Tinkturen, Extrakten und anderen Auszügen, die keine chemisch identifizierbaren Inhaltsstoffe enthalten, oft die einzige Beurteilungsmöglichkeit bieten. Hat man eine Analysenquarzlampe (Quecksilberdampf) zur Verfügung, so kann man durch die Betrachtung der Streifen unter der Lampe oft mit verblüffender Leichtigkeit Hunderte von Drogen eindeutig voneinander unterscheiden. So z. B. gelang es Rojahn und seinen Schülern Heinrich, Singer, Hellrung, Schill, Mehta, Schlegel, Sonntag u. a., derartige Analysengänge auf Grund von chemischen Reaktionen und des Kapillarbildes auszuarbeiten. Ich kann an dieser Stelle auf diese und auf die zahlreichen Arbeiten anderer Autoren nicht näher eingehen, um einer demnächst an anderer Stelle erfolgenden Veröffentlichung nicht vorzugreifen.

Hier soll nur die allgemein bekannte Tatsache erwähnt werden, daß die Steighöhe und damit die Zonenausbildung auf den Kapillarstreifen außerordentlich stark vom Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft und der herrschenden Temperatur, weniger stark vom Luft-