

Aminoäthylalkohol, ein Produkt der Hydrolyse des Lecithins (Phosphatids) der Bohnensamen.

Von
Georg Trier.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 2. Juli 1911.)

In einer schon vor einiger Zeit unter Leitung von Prof. E. Schulze begonnenen Untersuchung hatten wir uns die nähere Erkenntnis der Zusammensetzung der in den Bohnensamen (*Phaseolus vulgaris*), wie in anderen Pflanzensamen vorkommenden fettähnlichen, Phosphor und Stickstoff enthaltenden Substanzen, die man jetzt als Phosphatide zu bezeichnen pflegt, zum Ziele gesetzt.

Die Resultate dieser Arbeit werden später, wenn dieselbe einem gewissen Abschluß zugeführt worden ist, im Zusammenhang veröffentlicht werden. Hier will ich nur über ein Ergebnis berichten, das eines allgemeineren Interesses nicht zu entbehren scheint.

Das Lecithin (Phosphatid) war aus Bohnensamen nach dem im hiesigen Laboratorium üblichen und des öfteren beschriebenen¹⁾ Verfahren dargestellt und gereinigt worden. Bei der in zweckmäßiger Weise ausgeführten Spaltung mit Barythydrat wurde aus einer Fraktion²⁾ des aufgearbeiteten Hydrolysats das salzsaure Salz einer Base isoliert, die sich sowohl vom Cholin, wie von dessen Zersetzungsprodukten Trimethylamin oder Neurin deutlich unterscheidet. Es stellte sich heraus, daß es sich um das salzsaure Salz des Aminoäthylalkohols handelt.

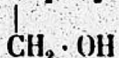
¹⁾ E. Schulze, Über die zur Darstellung von Lecithin und anderen Phosphatiden aus Pflanzensamen verwendbaren Methoden. Diese Zeitschrift, Bd. LV, S. 338.

²⁾ In anderen Fraktionen wurde Cholin nachgewiesen.

Durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit starker Salzsäure und Goldchloridlösung wurde nach längerem Stehen im Exsikkator ein sehr schön krystallisierendes Goldsalz erhalten. Ein einzelner Krystall erreichte eine Länge von über 1 cm. Das leicht lösliche Goldsalz wurde sorgfältig ausgewaschen.

0,3023 g gaben nach dem Ausfällen des Golds durch Schwefelwasserstoff und Glühen des Goldsulfids 0,1490 g Gold, entsprechend 49,29% Au.

Für Aminoäthylalkoholchloraurat



berechnet sich Au = 49,17%.

(Trimethylaminchloraurat, sowie Chloraurate isomerer Basen würden 49,44% Au verlangen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß leichtflüchtige Basen bei der Zersetzung des Lecithins (Phosphatids) überhaupt nicht entstanden waren, wie durch die Versuchsanordnung mit Sicherheit festgestellt werden konnte.)

Das Goldsalz schmolz ohne Zersetzung unter vorhergehendem Erweichen. Zwischen 186—187° schien es vollkommen zusammengeschmolzen zu sein.

Das Chloraurat des Aminoäthylalkohols beschreibt Knorr¹⁾ in folgender Weise: «Das Chloraurat krystallisiert aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung in langen Nadeln, die im polarisierten Licht schiefe Auslöschung zeigen, also optisch zweiachsig sind. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei ca. 190°.»

Die leichte Löslichkeit der Salze in Wasser bewog Knorr, nach einer Säure zu suchen, die mit dem Aminoäthylalkohol ein schwer lösliches Derivat bildet. Er fand diese Säure in der in jener Arbeit zum ersten Male beschriebenen Pikrolonsäure, die bekanntlich seither als Basenfällungsmittel eine weite Verbreitung gefunden hat.

Zum Vergleich mit dem aus dem Bohnensamenphosphatid

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXX, S. 910.

gewonnenen Präparat, stellte ich Aminoäthylalkohol synthetisch nach der von Knorr¹⁾ verbesserten Methode von Wurtz²⁾ dar. Es wurde Äthylenoxyd mit reichlich überschüssiger Ammoniaklösung behandelt und die eingedunstete Lösung einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurde nur die bei 160—165° bei 718 mm Druck übergangene Fraktion berücksichtigt.

Das salzsaure Salz der synthetischen Base stimmte in bezug auf Gestalt, Hygroskopizität und Reaktion mit dem aus dem analysierten Goldsalz regenerierten salzsauren Salz überein.

Das Goldsalz der synthetischen Base wurde nicht wie von Knorr in wässriger Lösung, sondern bei Gegenwart von starker Salzsäure krystallisieren gelassen. Es schied sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure in großen Krystallen aus, die den aus dem Phosphatid gewonnenen vollkommen glichen. Sie schmolzen auch in der gleichen, oben beschriebenen Weise und zeigten im Gemisch mit dem natürlichen Präparat nicht die geringste Schmelzpunktdepression.

Die salzsauren Salze der natürlichen, wie der synthetischen Base verhielten sich Alkaloidreagentien gegenüber, soweit geprüft werden konnte, in gleicher Weise.

Zum Zweck einer krystallographischen Vergleichung mit dem synthetischen Präparat wurde das salzsaure Salz der natürlichen Base wieder in das Chloraurat übergeführt. Von diesem wurde wieder ein größerer Krystall erhalten, der aber hinsichtlich der Flächenausbildung gegenüber dem zuerst erhaltenen beträchtlich zurückstand. Herr Prof. Dr. U. Grubenmann, der die große Freundlichkeit hatte, die vergleichende krystallographische Untersuchung auszuführen, teilte uns hierüber folgendes mit:

«Die Untersuchung der beiden Substanzen hat ergeben, daß dieselben identisch sein dürften. Sie zeigen beide gleiche krystallographische Entwicklung: (110), (010) mit unsicherer Endabgrenzung (vielleicht [111] und [011]); auf dem Prisma löschen sie mit 24° schief aus und lassen denselben pleo-

¹⁾ l. c., siehe auch D. R. P. Nr. 97102.

²⁾ Liebigs Annalen, Bd. 114, S. 51.

chroitischen Farbenwechsel von gelb nach orange erkennen. Krystallsystem: monoklin oder triklin.»

Die Fraktion, aus welcher der Aminoäthylalkohol isoliert wurde, enthielt etwa $\frac{1}{7}$ der gesamten im «Lecithin» enthaltenen Stickstoffmenge. Da sie außerdem nur ganz wenig Cholin enthalten konnte, so ist es leicht möglich, daß das Phosphatid beträchtliche Mengen des Aminoalkohols einschloß und daß bei dahinzielendem Verfahren die geringe Ausbeute an diesem Hydrolysenprodukt wird wesentlich gesteigert werden können.

In seinem Buche¹⁾ «Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere» beschreibt Thudichum (S. 145) eine Zersetzung des von ihm Kephalin genannten Phosphatids mit Barythydrat. Dabei erhielt er neben Cholin (von ihm als Neurin bezeichnet) zwei Basen, von denen er es unentschieden ließ, ob sie als sekundäre Spaltungsprodukte (aus Cholin gebildet) oder als in einem Teil des Kephalins präformiert anzusehen seien.

Der einen in Form des Platinsalzes isolierten, gibt er die approximative Formel $C_5H_{14}N_2O \cdot HClPtCl_4$, die andere wird in folgender Weise beschrieben: «Aus dem Alkohol, welcher das Neurin (= Cholin) geliefert hatte, wurde eine kleine Menge eines krystallisierenden Platinsalzes erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren bei der Analyse die folgenden Verhältnisse der Elemente ergab.» (Folgt die Analyse.) «Daraus kann man die Formel $2(C_2H_7NO \cdot HCl) + PtCl_4$ berechnen. Man könnte die im Salz enthaltene Base als Dimethylamin betrachten, in welchem das dritte Atom Wasserstoff durch Hydroxyl vertreten ist; oder man könnte es auch als Oxethylamin erklären, also als einen aus Neurin durch den Verlust von drei Radikalen Methyl und einem Radikal Wasser gebildeten Körper.»

Die Angaben Thudichums sind später bestritten worden. W. Koch²⁾ schließt aus seinen N-Methylbestimmungen nach der Methode von Herzig und Meyer, daß das Kephalin kein Cholin, dagegen Monomethoxyäthylamin enthalte. Es gelang

¹⁾ Tübingen 1901, Verlag von Fr. Pietzcker.

²⁾ Diese Zeitschrift. Bd. 36, S. 137; Bd. 37, S. 181.

ihm jedoch nicht, die Verbindung (Platinsalz) in reiner Form zu fassen. Fränkel und seine Mitarbeiter Neubauer¹⁾ und Dimitz²⁾ bestätigen die Angaben Kochs, doch haben auch sie keine stickstoffhaltigen Produkte bei der Hydrolyse des Kephals zu charakterisieren vermocht, während Cousin³⁾ im Kephalin hingegen nur Cholin fand und die von Thudichum beschriebenen Nebenbasen als Zersetzungsprodukte des Cholins betrachtet.

Der Aminoäthylalkohol ist offenbar die Muttersubstanz des Cholins und dürfte im Molekül der als Lecithin, Lecithane oder Phosphatide bezeichneten fettähnlichen Stoffe eine ähnliche Funktion versehen wie das Cholin, das als alkoholischer, mit der Glycerinphosphorsäure veresterter Bestandteil dieser Verbindungen angesehen wird.

Seitdem vor kurzem gezeigt worden ist,⁴⁾ daß das in gewissen Pflanzen auftretende Stachydrin das vollkommen methylierte Derivat des als Eiweißspaltungsprodukt ständig beobachteten α -Prolins darstellt, muß man, insbesondere im Hinblick auf das weitverbreitete Betain,⁵⁾ die Methylierung stickstoffhaltiger Spaltungsprodukte von Eiweißstoffen usw. als einen allgemeiner im Pflanzenreich auftretenden Vorgang betrachten. Es kann nun auch für das Cholin, das wir in jedem Pflanzenextrakt antreffen,⁶⁾ eine derartige Beziehung aufgestellt werden, indem wir es als durch vollkommene Methylierung des Aminoäthylalkohols entstanden ansehen.

1) Biochem. Zeitschrift, Bd. 21, S. 321.

2) Biochem. Zeitschrift, Bd. 21, S. 343.

3) Journ. Pharm. et Chim. [6], Bd. 25, S. 177.

4) E. Schulze und G. Trier, Diese Zeitschrift, Bd. 59, S. 233; Bd. 67, S. 46 u. 59. — Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 42, S. 4654.

5) Hier ist auch einer in jüngster Zeit erschienenen Mitteilung von Romburgh (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Ref. Chemisches Zentralblatt, 1911, Bd. 1, S. 1548) zu gedenken, wonach das von Greshoff im Jahre 1890 entdeckte Hypaphorin als das «Betain» des Tryptophans zu betrachten sein dürfte.

6) Wenigstens ist im hiesigen Laboratorium von E. Schulze und seinen Mitarbeitern Cholin bis jetzt in allen darauf untersuchten Pflanzenextrakten nachgewiesen worden, wie mitzuteilen mich Herr Prof. E. Schulze in freundlichster Weise autorisiert hat.

Wir haben gelegentlich der «Betrachtungen über die Bedeutung der Alkaloide und über ihre Entstehung in den Pflanzen»,¹⁾ wiederholt Gelegenheit gehabt, darauf hinzuweisen, welche Bedeutung der sogenannten Cannizzaroschen Aldehydreaktion für die Bildung einfacher wie komplizierter Pflanzenbasen zukommen könnte. So ist auch eine Hypothese aufgestellt worden,²⁾ welche die gemeinsame Abstammung des Cholins wie des Betains aus Formaldehyd über Glykolaldehyd und Aminoacetaldehyd durch Umwandlung dieses letzteren nach der Cannizzaroschen Reaktion in Aminoäthylalkohol und Aminoessigsäure erklären sollte. Diese Hypothese ist nunmehr durch zwei Tatsachen gestützt worden. Einmal ist es gelungen, wie eben gezeigt wurde, den Aminoäthylalkohol im Pflanzenreich nachzuweisen, andererseits ist von zwei verschiedenen Seiten, kurz nach Erscheinen unseres Buches, das Vorkommen von Fermenten (freilich bis jetzt nur in tierischen Organen) nachgewiesen worden, welche die Cannizzarosche Umlagerung stickstofffreier Aldehyde bewirken, beziehungsweise beschleunigen. Ich verweise auf die schönen Arbeiten von J. Parnas,³⁾ sowie von F. Battelli und Fräulein L. Stern.⁴⁾

Ich betrachte es als meine nächste Aufgabe, den Aminoäthylalkohol auch in anderen Phosphatiden aufzusuchen. Sodann werde ich bemüht sein, für die oben skizzierte Hypothese über die gemeinsame Genese von Aminoäthylalkohol und Glykokoll, sowie ihrer quaternären Derivate Cholin und Betain experimentelle Stützen zu finden.

¹⁾ E. Winterstein und G. Trier, Die Alkaloide, Berlin 1910, Gebrüder Bornträger.

²⁾ Die Alkaloide, S. 311.

³⁾ Biochem. Zeitschrift, Bd. 28, S. 274.

⁴⁾ Biochem. Zeitschrift, Bd. 29, S. 130.
