

Über das Cerebron.

V. Mitteilung.

Von

Otto Riesser und H. Thierfelder.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 29. März 1912.)

Vor einigen Jahren beschrieben F. Kitagawa und der eine von uns¹⁾ eine Base, welche bei der Spaltung des Cerebrons mit methylalkoholischer Schwefelsäure auftritt. Auf Grund von Analysen der freien Base und ihres salzsauren Salzes, welche beide schön krystallisieren, kommt ihr die Formel $C_{19}H_{39}NO_2$ zu. Ihre Zusammensetzung entspricht also der eines Dimethylsphingosins. Wir mußten es damals zweifelhaft lassen, ob sie im Cerebron vorgebildet ist oder erst unter der Einwirkung des Spaltungsmittels entsteht.

Um eine Entscheidung darüber zu erhalten, nahmen wir die Spaltung mit äthylalkoholischer Schwefelsäure vor. Hatte sich die Base erst unter der Einwirkung des Methylalkohols gebildet, so durfte bei der Spaltung in äthylalkoholischer Lösung die Entstehung des entsprechenden Äthylderivats erwartet werden.

Wir verfahren in folgender Weise. Eine Menge von einigen Gramm Cerebron wurde mit der 50fachen Menge 10% Schwefelsäure enthaltenden Äthylalkohols 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Lösung nach dem Abkühlen von einem während des Erkaltes aufgetretenen Niederschlag abgesaugt und das Filtrat nach dem Abkühlen auf 0° von einer zweiten geringen Abscheidung nochmals abgesaugt. Nach Verdünnen mit viel Wasser dampften wir in einer Schale auf dem Wasserbad ein, bis Trübung und Auftreten eines Öls auf der Oberfläche erfolgte. In der zunächst unfiltrierbaren Flüssigkeit trat

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 49, S. 286.

auf allmählichen Zusatz von Natronlauge noch bei stark saurer Reaktion eine flockige Abscheidung auf, welche sich gut abfiltrieren und nach Verreiben mit Wasser auch absaugen ließ. Diese leicht rötlich gefärbte Masse wurde in heißem Alkohol gelöst, die noch warme Lösung nach Versetzen mit alkoholischer Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion in einen mit Wasser gefüllten Scheidetrichter gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der durch Schütteln mit Wasser gereinigte Äther hinterließ beim Verdunsten einen hellen, stark alkalisch reagierenden Sirup. Er wurde mit alkoholischer Salzsäure vorsichtig neutralisiert und im Vakuum getrocknet. Beim Verreiben mit Aceton erfolgte eine reichliche weiße Abscheidung, welche abgesaugt und aus heißem Aceton wiederholt umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise ließ sich ein in diesem Lösungsmittel leichter löslicher Anteil entfernen und eine auch in heißem Aceton schwer lösliche Substanz isolieren. Sie fiel aus heißem Aceton in glitzernden Krystallen aus, welche mikroskopisch als vielfach übereinandergeschobene Plättchen mit teils scharfen teils abgerundeten Ecken erschienen und abgesaugt eine silberglänzende filzige Masse darstellten. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 107° , bei 105° begann die Substanz weich zu werden. Sie löst sich in Alkohol und warmem Äther leicht auf. Derselbe Körper läßt sich nach dem angegebenen Verfahren auch aus dem sogenannten Protagon gewinnen.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

	CO ₂	H ₂ O	C	H
g	g	g	%	%
1. 0,1037 lieferten	0,2514	und 0,1030,	das ist 66,12	und 11,03
2. 0,0981	0,2380	0,1014,	66,17	11,48
3. 0,1205 ¹⁾	0,2925	0,1291,	66,20	11,90
4. 0,1047	0,2545	0,1066,	66,29	11,31
5. 0,1320	4,4 ccm N bei 18° u. 756 mm B.	das ist 3,81%	N.	
6. 0,1537	0,0613 g AgCl,	das ist 9,87% Cl		
7. 0,1588 ¹⁾	0,0626		9,74%	
8. 0,1538	0,0626		10,07%	

¹⁾ Diese Präparate waren aus Protagon gewonnen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittel	Berechnet für salzsaures Diäthylsphingosin
C	66,12	66,17	66,20	66,29	—	—	—	—	66,19	66,75
H	11,03	11,48	11,90	11,31	—	—	—	—	11,43	11,66
N	—	—	—	—	3,81	—	—	—	3,81	3,71
Cl	—	—	—	—	—	9,87	9,74	10,07	9,89	9,4

Trotz des zu geringen Kohlenstoff- und zu hohen Chlorgehaltes, welche vermutlich durch Beimengung von etwas Sphingosinchlorid bedingt sind, kann kein Zweifel darüber obwalten, daß hier ein Diäthylsphingosin $C_{21}H_{43}NO_2$ vorliegt. Dafür, daß die Substanz noch nicht ganz rein war, spricht auch die Beobachtung, daß eine beim Abfiltrieren der heißen Acetonlösung auf dem Filter auskrystallisierende Fraktion nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton nun erst bei 113—115° schmolz.

Die aus dem Chlorid wiedergewonnene freie Base haben wir bisher nicht krystallisiert erhalten. Ihre alkoholische Lösung wird durch alkoholische Schwefelsäure nicht gefällt.

Aus diesem Ergebnis kann man den Schluß ziehen, daß die beiden Basen, welche aus der methyl- und äthylalkoholischen Zersetzungsflüssigkeit des Cerebrons als Chloride isoliert wurden, nicht im Cerebron enthalten sind, sondern erst aus dem Sphingosin unter der Beteiligung von Methyl- und Äthylalkohol entstehen und als Sphingosin aufgefaßt werden müssen, in denen 2. Alkyle ätherartig gebunden sind. Damit ist die Anwesenheit von 2 alkoholischen Hydroxylgruppen im Sphingosin nachgewiesen.

Da das Sphingosin selbst beim Kochen mit reiner alkoholischer Schwefelsäure von derselben Konzentration, wie sie für die Spaltung benutzt wurde, nicht in die Alkylderivate übergeführt wird, so muß man annehmen, daß die Ätherbildung im Moment der Spaltung erfolgt, daß also eine richtige Alkohololyse vor sich geht, und daß die alkoholischen Hydroxylgruppen an der Bindung des Sphingosins innerhalb des Cerebronmoleküls beteiligt sind.