

Über die Umwandlung von Aminoäthylalkohol (Colamin) in Cholin.

Von

Georg Trier.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 31. Juli 1912.)

Die Synthese des Cholins ist nach verschiedenen Verfahren ausgeführt worden. Nach A. Wurtz¹⁾ durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf alkoholische Trimethylaminlösung oder von Trimethylamin auf eine konzentrierte wässerige Lösung von Äthylenoxyd. Nach Bode²⁾ aus Trimethylaminäthylenbromid mit Silbernitrat. Nach Krüger und Bergell³⁾ aus Trimethylaminäthylenbromid durch Erhitzen mit Wasser auf 160°. In ähnlicher Weise auch von E. Schmidt und W. Wagner.⁴⁾

Die Gewinnung des Cholins durch Methylierung von Aminoäthylalkohol ist noch nicht ausgeführt worden. Dieser Reaktion müssen wir ein gewisses biochemisches Interesse zugestehen, denn der Aminoäthylalkohol ist nach meinen Versuchen ein, wahrscheinlich allgemein verbreiteter, «Baustein» der Lecithine. Ich fand denselben erst in einem Lecithinpräparat aus Bohnensamen,⁵⁾ dann im Merckschen Eilecithin,⁶⁾ nunmehr auch in einem anderen Lecithinpräparat des Handels, ferner in einem mir in freundlichster Weise von der Firma

¹⁾ Wurtz, *Annalen d. Chemie, Supl.*, Bd. 6, S. 116, 197 (1868). —
Siehe auch Renshaw, *Journ. Amer. Chemie. Soc.*, Bd. 32, S. 128 (1910).

²⁾ Bode, *Annalen d. Chemie*, Bd. 267, S. 272 (1892).

³⁾ Krüger u. Bergell, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch.*,
Bd. 36, S. 2901 (1903).

⁴⁾ E. Schmidt, *Annalen d. Chemie*, Bd. 337, S. 51 (1904).

⁵⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 73, S. 383.

⁶⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 496.

Blattmann & Co. in Wädenswil (Kanton Zürich) zur Verfügung gestellten Lecithin aus Erbsensamen und in einem Lecithinpräparat aus Hafersamen; kurz, in allen daraufhin untersuchten Objekten. Nicht sicher nachzuweisen war er nur in solchen Präparaten der genannten Objekte, wo die Verhältnisse für seine Isolierung ungünstig lagen. Es wird sich in späteren Abhandlungen, deren Veröffentlichung folgen soll, wiederholt darum handeln, das Aminoäthylalkohol-Lecithin von anderen Komponenten des Phosphatidgemisches zu unterscheiden. Zur Vereinfachung der Nomenklatur soll der Aminoäthylalkohol daher als Colamin bezeichnet werden.

Der Versuch zeigte, daß bei dem gebräuchlichen Verfahren der Methylierung nach Peter Griess unter Benützung von Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge schon bei Zimmertemperatur eine glatte Umwandlung des Colamins in Cholin erfolgt. Daneben blieb eine kleine Menge des Ausgangsmaterials, trotz des großen Überschusses an Methylierungsmittel, unverändert. Zwischenprodukte, wie Monomethyl- und Dimethylaminoäthylalkohol, waren nicht nachzuweisen. Es ist bemerkenswert, daß die Methylierung ganz ähnliche Verhältnisse schuf, wie sie auch bei den natürlichen Lecithinen angetroffen wurden. Auch bei der Hydrolyse der oben genannten Lecithine waren nur die quaternäre (Cholin) und primäre (Colamin) Base nachzuweisen, nicht aber die Zwischenprodukte des Methylierungsvorgangs. Die Bildung von Sauerstoffäthern war nach den Versuchen von E. Schmidt und W. Wagner (l. c.) nicht zu befürchten.

Es wurden 0,302 g Colaminchlorhydrat in Methylalkohol gelöst und während dreier Tage abwechselnd mit Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge behandelt. Dann wurde vom überschüssigen Jodmethyl befreit, eingedunstet, durch Behandeln mit Alkohol unorganische Salze entfernt, mit feuchtem Silberoxyd entjodet, mit Salzsäure angesäuert, eingedunstet, wieder mit Alkohol extrahiert, wieder eingedunstet, mit Wasser aufgenommen und krystallisieren gelassen.

Die zerfließliche Krystallmasse (feine Nadeln) wurde mit Goldlösung gefällt. Es entstand ein voluminöser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der aus viel verdünnter

Salzsäure umkrystallisiert wurde. Beim langsamen Erkalten schieden sich lange Nadelchen aus.

1. Krystallisation:

a) 0,2215 g Goldsalz gaben 0,0983 g Au = 44,38% Au.

b) 0,3249 g Goldsalz gaben 0,1440 g Au = 44,32% Au.

2. Krystallisation (aus der Mutterlauge):

0,1428 g Goldsalz gaben 0,0632 g Au = 44,26% Au.

Für Cholinchloraurat $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$ berechnet 44,50% Au.

Die Zersetzungspunkte dieser Salze lagen bei sehr schnellem Erhitzen bei 268—270°. Im Gemisch mit Vergleichspräparaten von Cholinaurat war keine Schmelzpunktserniedrigung wahrzunehmen. Im ganzen wurden etwa 0,9 g reines Cholinchloraurat erhalten. Nach Entfernung dieser schwerlöslichen Goldsalze wurde bei Gegenwart konzentrierter Salzsäure stark eingeeengt und über Schwefelsäure langsam krystallisieren gelassen. Es schieden sich gut entwickelte Kryställchen aus, von denen mehrere auf ihren Schmelzpunkt geprüft werden konnten. Dieser lag bei 187—190°. Aus der Krystallform, der leichten Löslichkeit und dem Schmelzpunkt darf man annehmen, daß hier das Chloraurat des unveränderten Anteiles des Colamins vorlag.

Das Cholin ist die einzige quaternäre Base, die allgemein, als «Baustein» eines allgemein verbreiteten komplexen Bestandteiles tierischer wie pflanzlicher Zellen (Lecithin) auftritt. Doch können wir nicht annehmen, daß es im normalen Wege in der Pflanze durch Methylierung der ihm entsprechenden Amino-Verbindung, des Colamins, entsteht. Meine Versuche sprechen vielmehr dafür, daß sich das Cholin erst beim Abbau des methylierten Lecithins bildet. Man gelangt zu der Vorstellung, daß erst die gepaarte Phosphorsäure (Diglyceridphosphorsäure) mit Glykol zu einem Diglyceridphosphorsäureglykolester oder «stickstofffreiem Lecithin» sich vereinigt, welches zunächst durch Einwirkung von Ammoniak zu einem Aminolecithin (Colaminlecithin) wird, welches im physiologischen Wege der Methylierung anheimfällt. Die Begründung dieser Vorstellungen werden weitere Abhandlungen bringen.