

Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns.

IV. Mitteilung.

Von

H. Thierfelder.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Der Redaktion zugegangen am 4. Januar 1914.)

Den Gegenstand dieser Mitteilung, welche sich an meine letzte Veröffentlichung¹⁾ anschließt, bilden die leichter löslichen Anteile des Barytacetonecerebrosidegemenges,²⁾ welche nach Abtrennung der Cerebron- (Phrenosin-) und Kerasinfraktion zurückbleiben.

Zur Entfernung dieser beiden Fraktionen wurde das in der beschriebenen Weise erhaltene, phosphorfremie Cerebrosidegemenge in 75% Chloroform enthaltendem Methylalkohol gelöst, die beim Stehen entstandene Abscheidung (Cerebron u. Phrenosin) abfiltriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Methylalkohol versetzt, die Fällung abgesaugt, das Filtrat auf 0° abgekühlt und der entstandene Niederschlag ebenfalls entfernt. Diese beiden Abscheidungen enthielten 19,49 und 19,01% Galaktose und bestanden jedenfalls in der Hauptsache aus Kerasin.

Das Filtrat enthält die leichter löslichen Anteile. Es wurde durch fortgesetztes Konzentrieren und Abfiltrieren der einzelnen Ausscheidungen sowie durch Lösen einiger dieser Fraktionen in 75% Chloroform enthaltendem Methylalkohol und successives Fällen mit Methylalkohol weitgehend fraktioniert. Dabei ließen sich noch cerebron- und kerasinreiche Anteile abtrennen. Die (abgesehen von diesen letzteren) sich zuerst abscheidenden und leichter fällbaren Fraktionen enthielten 9,9—11,4% Zucker,³⁾ die leichter löslichen und schwerer fällbaren 11,7—14,7%. Die Abscheidungen der ersteren aus methylalkoholischer Lösung erschienen bei der mikroskopischen Betrachtung als weiße knollige

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 35.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 40.

³⁾ Hier wie in allen späteren Bestimmungen als Galaktose berechnet.

Gebilde, die der letzteren als dunkle, aus radiär gestellten Nadeln bestehende Rosetten und Knollen mit weißen Einlagerungen. Auf Grund des Zuckergehaltes und des mikroskopischen Bildes wurden die schwerer löslichen miteinander vereinigt (Fraktion B) und ebenso die leichter löslichen (Fraktion A). Die Mutterlaugen schieden bei vorsichtigem Einengen auf dem Wasserbade bei etwa 35° ein Öl ab, welches noch nicht bearbeitet worden ist.

Die weitere Untersuchung der Fraktionen A und B ergab, daß in beiden Gemenge vorlagen von Cerebroside mit einem Zuckergehalt, welcher dem des Cerebrons und Kerasins nahe kommt, und von zuckerfreier Substanz.

Fraktion B.

Ihre Menge betrug 19,6 g. Sie wurde in Äthylacetat heiß gelöst, der beim Abkühlen entstehende Niederschlag abgesaugt, das Filtrat eingengt, der Rückstand getrocknet. Er enthielt 2,45 % Zucker. Die abgesaugte Masse extrahierte ich 6 mal nacheinander mit Äthylacetat bei 40–50° unter starkem Schütteln und löste sie dann in kochendem Äthylacetat. Von den Abscheidungen, die beim Erkalten der 6 Auszüge auftraten, wurden je 2 gemeinsam abgesaugt (a, b, c), getrocknet und in der früher beschriebenen Weise der Zuckerbestimmung nach Bertrand unterworfen. Dasselbe geschah mit der Abscheidung aus der heißen Lösung (d), mit dem Trockenrückstand der vereinigten Mutterlaugen von a, b und c (M a b c) und dem Trockenrückstand der Mutterlauge von d (M d).

	Menge	Für Bestimmung benutzte Menge	KMnO ₄ ¹⁾	Cu	Zucker	
	g				g	ccm
a	3,9	0,0993	0,66	6,46	3,35	3,37
b	2,6	0,0985	2,11	20,66	10,72	10,9
c	1,88	0,0980	3,46	33,88	17,83	18,2
d	6,8	0,1004	3,46	33,88	17,83	17,8
M a b c	1,6	0,1046	0,67	6,3	3,3	3,2
M d	0,32	0,1045	0,97	9,5	4,9	4,7

¹⁾ Faktor 9,793.

Durch Wiederholung des Verfahrens mit einzelnen dieser Unterfraktionen ließen sich aus b 0,75 g mit 18,8%, 1,4 g mit 8,05% und 0,45 g mit 3,9% Zucker isolieren, aus c und d noch kleine Mengen mit niedrigem Zuckergehalt abtrennen.

Es wurden nun die zuckerreichen Präparate (18—19% Zucker) miteinander vereinigt und ebenso die zuckerarmen (3—5%).

Der zuckerreiche Teil von B.

Seine Menge betrug 8,6 g. Er wurde nochmals in 1500 ccm Äthylacetat heiß gelöst. Nach dem Erkalten fand sich am Boden eine reichliche Abscheidung, die darüber stehende Flüssigkeit war von einer feinen Trübung erfüllt, die sich auch beim Stehen nicht absetzte. Nach dem Absaugen lag sie als feste gelbe Schicht auf dem Boden der Nutsche, gut trennbar von der locker darüber lagernden weißen. Beide Schichten wurden einzeln getrocknet, gewogen und der Zuckerbestimmung unterworfen, desgleichen der Trockenrückstand der bei mäßiger Wärme eingeengten Mutterlauge.

	Menge	Für Bestimmung benutzte Menge	KMnO ₄ ¹⁾	Cu	Zucker	
	g	g	ccm	mg	mg	%
Gelbe Schicht	1,39	0,0900	3,33	32,61	17,16	19,07
Weißer Schicht	6,68	0,0944	3,40	33,30	17,53	18,57
Rückstand der Mutterlauge	0,56	0,0974	1,78	17,43	9,03	9,27

Es war also noch eine kleine Menge zuckerärmerer Substanz abgetrennt worden. Die gelbe Schicht erschien nicht einheitlich und ist noch nicht weiter untersucht worden, die weiße aber machte einen bessern Eindruck und das Verhalten bei der weiteren Behandlung schien ihn zu bestätigen.

Sie (6,5 g) wurde in 400 ccm 10% Chloroform haltigem Methylalkohol gelöst. Die Abscheidung beim Abkühlen erfolgte

¹⁾ Faktor 9,793.

in Form einzelner, locker an den Wandungen haftender Warzen. Sie wurde nach 14 Tagen abgesaugt und getrocknet (a). Das Filtrat lieferte nach starker Konzentration eine weitere Abscheidung (b), das Filtrat von dieser, nach Einengen zuerst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum, einen Trockenrückstand (c). a und b wurden nochmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Die Abscheidungen erfolgten in Form der gleichen Warzen (a^a und b^a), und ganz dasselbe Aussehen zeigten die Abscheidungen aus der eingengten Mutterlauge von a^a (a^b).

Die Tabelle bringt die Menge und den Zuckergehalt der einzelnen Präparate.

	Menge g	Zucker %		Menge g	Zucker %
a	4,84	18,5	a ^a	3,78	18,43
			ab	0,86	18,94
b	1,24	19,38	ba	0,7	18,72
c	0,47	18,91	—	—	—

		KMnO ₄ ¹⁾	Cu	Zucker
a	0,0866 g	3,13 ccm	30,54 mg	16,02 mg 18,5%
b	0,0855 »	3,23 »	31,52 »	16,57 » 19,38%
c	0,0873 »	3,22 »	31,42 »	16,51 » 18,91%
a ^a	0,0847 »	3,05 »	29,76 »	15,61 » 18,43%
a ^b	0,0922 »	3,40 »	33,18 »	17,46 » 18,94%
b ^a	0,0834 »	3,05 »	29,76 »	15,61 » 18,72%

Die Präparate a^a und a^b wurden auf ihr optisches Verhalten geprüft und zwar a^a in 6%iger, a^b in 4%iger Lösung in 75% Chloroform enthaltendem Methylalkohol im 10 cm-Rohr bei 50°. Es ließ sich keine Drehung feststellen.

Die Analysen der Präparate a^a, b^a und a^b ergaben folgende Zahlen:

	a ^a	a ^b	b ^a
C	70,71	70,58	70,30
H	11,35	11,26	11,03
N	1,90	—	—

¹⁾ Titer 9,759.

a^a

0,0948 g gaben 0,2458 g CO₂ u. 0,0968 g H₂O = 70,71% C u. 11,35% H
 0,0951 „ „ 0,2461 „ „ 0,0964 „ „ = 70,58% „ „ 11,26% „ „
 0,1936 g „ 3,12 ccm N bei 16° und 769 mm B. = 1,90% N.

a^b

0,0869 g gaben 0,2240 g CO₂ u. 0,0863 g H₂O = 70,30% C u. 11,03% H.

b^a

0,0881 g gaben 0,2267 g CO₂ u. 0,0885 g H₂O = 70,18% C u. 11,16% H.

Die Werte stimmen so ziemlich mit den für die Kerasinfraktion gefundenen¹⁾ überein. Eine Spaltung dieses Cerebroside ist noch nicht ausgeführt worden.

Der zuckerarme Teil von B.

Seine Menge betrug 6 g. Aus ihm mit Hilfe von Äthylacetat zuckerfreie Präparate zu erhalten gelang nicht. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen erwies sich 10% Chloroform enthaltender Methylalkohol hierfür geeignet. Etwa 5 g wurden in 350 ccm gelöst. Die beim Erkalten langsam erfolgende Abscheidung (a) wurde abgesaugt, das Filtrat ergab nach dem Einengen eine neue Abscheidung (b) und die Mutterlauge von dieser einen Trockenrückstand (c).

	Menge	Für Bestimmung benutzte Menge	KMnO ₄ ²⁾	Cu	Zucker	
	g	g			ccm	mg
a	3,3	0,0939	2 Tropfen	—	—	0
b	1,61	0,0921	1,06	10,38	5,38	5,8
c	0,39	0,0923	1,7	16,65	8,63	9,35

Über die weitere Bearbeitung der so erhaltenen zuckerfreien³⁾ Substanz siehe S. 241.

Fraktion A.

Ihre Menge betrug 10,2 g. Das bei der Fraktion B benutzte Verfahren mit Äthylacetat führte auch hier zur Trennung

¹⁾ a. a. O., S. 49.

²⁾ Faktor 9,793.

³⁾ Bei der Spaltung größerer Mengen ließ sich ein ganz geringer Zuckergehalt feststellen; siehe später.

in zuckerreichere und zuckerärmere Anteile. Aus den vereinigten zuckerreicheren gelang es 4,55 g mit 20,16% Zucker zu erhalten.

0,1027 g 4,0 ccm KMnO_4 ¹⁾ 39,17 mg Cu 20,70 mg Zucker 20,16% Zucker.

Doch machte die Substanz keinen einheitlichen Eindruck. Sie ist noch nicht weiter untersucht worden. Die zuckerärmeren Präparate (2,4 g) enthielten 2,6—5,3% Zucker. Sie wurden in 10% Chloroform haltigem Methylalkohol gelöst, die beim Erkalten entstandenen Abscheidungen abfiltriert und nochmals aus demselben Lösungsmittel krystallisiert. Die jetzt erhaltene Menge betrug 0,86 g. Sie war praktisch zuckerfrei (0,0927 g verbrauchten nach der Spaltung nur 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung bis zur starken Rotfärbung) und verhielt sich makroskopisch und mikroskopisch genau wie das aus der Fraktion B erhaltene Präparat.

Die zuckerfreie Substanz.

Die aus den beiden Fraktionen A und B erhaltenen zuckerfreien Präparate verhielten sich ganz gleich. Sie reagierten neutral. Im Schmelzröhrchen erhitzt nahmen sie bei etwa 80° eine feuchte Beschaffenheit an und schmolzen einige Grade höher. In 4,6%igen Lösungen in heißem Äthylacetat erfolgten nach gleicher Zeit Ausscheidungen von gleichem Aussehen. Das makroskopische Bild zeigte runde Scheibchen mit Rissen, radiär gestreift; oft ragten diese Streifen in Form von Strahlen über die Peripherie hinaus. Die Scheibchen lagen einzeln oder berührten sich und waren dann abgeplattet. Aus 4,6%igen Lösungen in 10% Chloroform enthaltendem Methylalkohol schieden sie sich ebenfalls gleich aus und zwar in Gebilden, die bei der mikroskopischen Betrachtung in ihrer höckerigen Oberfläche an Himbeeren erinnerten, und desgleichen aus 4,6%igen absolut alkoholischen Lösungen.

Eine 8%ige Lösung in 75% Chloroform enthaltendem Methylalkohol drehte im 10 cm-Rohr bei 20° — 0,27°. $[\alpha]_D$ also — 3,38°.

¹⁾ Faktor 9,793.

Die Analyse der im Vakuum und dann bei 50° getrockneten Präparate ergab folgende Werte:

	Präparat aus Fraktion B		Präparat aus Fraktion A	
C	76,72	76,98	76,53	76,73
H	12,51	12,79	12,57	12,50
N	2,3	2,21	—	—

Präparat aus B.

0,0974 g gaben 0,2740 g CO₂ u. 0,1104 g H₂O = 76,72% C u. 12,51% H
 0,1037 „ „ 0,2927 „ „ 0,1194 „ „ = 76,98% „ „ 12,79% „
 0,1698 „ „ 3,4 ccm N bei 18° und 756 mm C = 2,3% N.
 0,2877 „ verbrauchten nach Kjeldahl 4,55 ccm n/10-Säure = 2,21% N.

Präparat aus A.

0,0845 g gaben 0,2371 g CO₂ u. 0,0956 g H₂O = 76,53% C u. 12,57% H
 0,1018 „ „ 0,2864 „ „ 0,1145 „ „ = 76,73% „ „ 12,50% „

Spaltung. Es wurden 2 Spaltungsversuche mit je 1 g gemacht und zwar genau in der früher beim Cerebron und Kerasin beschriebenen Weise.¹⁾ Es trat auch hier wie bei der Kerasinspaltung Trübung und Ölbildung auf, die sich auf Zusatz von schwefelsäurehaltigem Methylalkohol bis zu einem gewissen Grade beseitigen ließ, aber doch nicht ganz vollständig, so daß, trotzdem 50 ccm zugefügt wurden, die Lösung schließlich nicht ganz blank war. Die beim Erkalten auftretende Abscheidung wurde abfiltriert und ausgewaschen.

a) Das Filtrat verhielt sich genau so wie das entsprechende bei der Kerasinspaltung erhaltene: Trübung auf Zusatz von Wasser, die sich bei weiterem Zusatz völlig verlor, um beim Erhitzen in reichlichem Maß wiederzukehren und dann abermals zu verschwinden. Das Einengen wurde fortgesetzt, bis eine ölige Abscheidung entstand; nach dem Erkalten filtriert.

α) Die Abscheidung wog getrocknet 0,6205 bzw. 0,6360 g. Aus beiden zusammen wurden durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol 0,77 g erhalten, welche die charakteristischen Formen des Sphingosin- und Dimethylsphingosinsulfats zeigten und aus der Mutterlauge 0,041 g eines Chlorids, welches genau wie Sphingosinchlorid krystallisierte. Das Aus-

¹⁾ a. a. O., S. 37 und 49.

sehen dieser Salze, ihr ganzes Verhalten, so z. B. auch das Auftreten der elastischen Beschaffenheit beim Absaugen des Sulfates, schlossen jeden Zweifel, daß hier Sphingosin vorlag, aus und machten eine Analyse unnötig.

β) Von den Filtraten wurde nach vorangegangener Neutralisation das eine auf 55, das andere auf 50 ccm eingengt. 20ccm des ersteren verbrauchten nach Bertrand 0,37 ccm KMnO_4
 = 3,6 mg Cu = 1,88 mg Zucker.

20 ccm des zweiten verbrauchten nach Bertrand 0,36 ccm KMnO_4
 = 3,51 mg Cu = 1,82 mg Zucker.

Es waren also 0,517 bzw. 0,455% Zucker gefunden worden. Diese kleine Menge ist natürlich nicht als konstituierender Bestandteil zu betrachten. Sie gehört beigemengtem Cerebrosid an und entspricht 2—3% Cerebrosid.

b) Die Abscheidung löste sich völlig in Äther (die ätherische Lösung gab mit methylalkoholischer Kalilauge keine Fällung, enthielt also keine Säure), der Ätherrückstand wog getrocknet 0,446 bzw. 0,4475 g. Beide Rückstände wurden vereinigt und durch dreiviertelstündiges Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Die zurückgewonnene Säure wurde aus Aceton zweimal umkrystallisiert und analysiert (1). Sie schmolz bei 78—79°. Nach weiteren Reinigungsversuchen und Krystallisation aus Aceton wurde eine zweite Analyse ausgeführt (2). Der Schmelzpunkt lag wieder bei 78—79°. Diese beiden Präparate habe ich auch titriert, ebenso das Präparat 1 nach der ersten Krystallisation aus Aceton (3).

	1.	2.	3.	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_8$
C	78,01	77,64	—	78,18
H	13,38	13,24	—	13,13
Molekulargewicht	371	374 ¹⁾	367	368,4

1. 0,0745 g gaben 0,2131 g CO_2 u. 0,0897 g H_2O = 78,01% C u. 13,38% H.
 0,1565 » verbrauchten 4,22 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

2. 0,0928 g gaben 0,2642 g CO_2 u. 0,1106 g H_2O = 77,64% C u. 13,24% H.
 0,0644 » verbrauchten 1,72 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

3. 0,3030 » 8,25 » »

¹⁾ Für diese Bestimmung standen nur 0,0644 g zur Verfügung.

Für eine völlige Reinigung reichte das Material nicht aus. Immerhin sprechen die analytischen Daten dafür, daß es sich um die Säure $C_{24}H_{48}O_2$ handelt, welche von mir als Spaltungsprodukt des Kerasins aufgefunden¹⁾ und die dann auch von Levene²⁾ isoliert und als Lignocerinsäure angesprochen worden ist. Die von mir gewonnene Säure schmolz bei 77—78°. Ob in der Acetonmutterlauge noch andere Säuren vorhanden waren, muß dahingestellt bleiben.

Acetylverbindung. Die Substanz wurde mit der 10- bis 20fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt und die beim Erkalten und auf Zusatz von Alkohol ausfallende Masse abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der heiß filtrierte Flüssigkeit erfolgte die Abscheidung in charakteristischer und bei jedem einzelnen Versuch gleicher Weise: es bildeten sich an der Oberfläche und am Boden runde Scheibchen, welche wuchsen und allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Mikroskopisch sah man rundliche Klümpchen dicht aneinandergelagert zu traubenförmigen Gebilden. Die Klümpchen bestehen wohl aus radiär gestellten Nadeln, doch ist ihre Struktur nicht mit Sicherheit aufzulösen. Der Schmelzpunkt lag bei 104°.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz³⁾ ergab folgende Werte. Das Präparat 1 stammt aus Fraktion B, Präparat 2 aus Fraktion A.

	1	2
C	73,91	74,47
H	11,79	11,79
N	2,21	—

1. 0,0872 g gaben 0,2363 g C_2O u. 0,0925 g H_2O = 73,91% C u. 11,79% H
0,1560 „ „ 2,95 ccm N bei 16° und 764 mm B. = 2,21% N.

2. 0,0813 „ „ 0,2220 g CO_2 u. 0,0863 g H_2O = 74,47% C u. 11,79% H.

Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde die Substanz mit 6—8 ccm Methylalkohol und 10 ccm $n/5$ -

¹⁾ a. a. O., S. 57.

²⁾ Journ. of Biol. Chem., V. 15, p. 359 (1913).

³⁾ Beim Erwärmen im Trockenschrank bis auf 80° erfolgt keine Gewichtsabnahme.

methylalkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, darauf mit $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ zurücktitriert.

Von Präparat 1 wurden für 0,0234 g 19,33 ccm $\frac{n}{10}$ -Säure verbraucht = 17,26% Essigsäure; von Präparat 2 für 0,1253 g 16,33 ccm = 17,67% Essigsäure.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Cerebron und Kerasin in Alkohol leicht lösliche Acetylderivate geben,¹⁾ habe ich auch die zuckerarmen Präparate, welche bei der Gewinnung der zuckerfreien aus den Fraktionen A und B abgefallen waren, acetyliert. Aus den Reaktionsprodukten ließen sich mittels Alkohol Acetylverbindungen gewinnen, welche mit den beschriebenen in Löslichkeit und charakteristischer Art der Abscheidung übereinstimmten, aber bei 102° schmolzen. Bestimmungen der Acetylgruppen, die an drei derartigen Präparaten verschiedener Darstellung in der oben angegebenen Weise vorgenommen wurden, ergaben folgende Werte:

0,1042 g	verbrauchten	16,89 ccm	$\frac{n}{10}$ -Säure	=	18,0 %	Essigsäure
0,1282 »	»	16,25 »	»	=	17,64 %	»
0,1301 »	»	16,25 »	»	=	17,38 %	»

Die aus der Acetylverbindung wiedergewonnene Substanz (0,2 g) wurde mit methylalkoholischer Schwefelsäure gespalten. Es gelang sowohl Sphingosin-(und Dimethylsphingosin-)sulfat zu isolieren als auch eine Säure, diese aber nur in einer Menge von 0,0256 g. Sie verbrauchte bei der Titration 0,73 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali. Das entspricht einem Molekulargewicht von 351. Diese Bestimmung kann natürlich wegen der kleinen Quantität der Substanz keine ganz genaue sein und nur einen orientierenden Wert haben. Auch eine geringe Menge reduzierender Substanz ließ sich nachweisen (0,6%). Das ist auffallend, erklärt sich aber wohl daraus, daß die Acetylverbindung, aus der die für die Spaltung benutzte Substanz zurückgewonnen wurde, zum Teil aus einem Material stammte, welches noch mehrere Prozente Zucker enthielt.

Auf Grund aller Feststellungen komme ich zu der Ansicht, daß in der untersuchten Substanz noch nicht ganz reines

¹⁾ Siehe nächste Abhandlung.

«zuckerfreies» Cerebrosid vorliegt: eine Verbindung von Sphingosin mit Kerasinsäure oder ein Gemenge von Verbindungen von Sphingosin mit verschiedenen Fettsäuren von der Größenordnung der Kerasinsäure.

Die folgende Tabelle enthält die bei der Analyse der Substanz und ihres Acetylderivates gefundenen Zahlen zusammen mit den Werten, welche Sphingosin-Kerasinsäure und Diacetyl-sphingosin-Kerasinsäure verlangen.

						Sphingosin-Kerasinsäure
C	76,72	76,98	76,53	76,73		77,40
H	12,51	12,79	12,57	12,50		12,85
N	2,3	2,21	—	—		2,2
						Diacetyl-Sphingosin-Kerasinsäure
C	73,91	74,47	—	—	—	75,03
H	11,79	11,79	—	—	—	11,91
N	2,21	—	—	—	—	1,95
Essigsäure	17,26	17,67	18,0	17,64	17,38	16,68

Trotz der ungenügenden Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist wohl keine andere Auffassung von der Natur der Substanz als die oben ausgesprochene möglich. Eine exaktere Bearbeitung scheiterte leider an der geringen Menge des Materials.

Thudichum¹⁾ gibt an, aus Cerebrosid den Zuckerkomponenten abgespalten zu haben. Er nannte die Substanz Ästhesin und erhielt sie, indem er ein Cerebrosidgemenge mit Wasser und dann mit starker Schwefelsäure kochte, die Masse von Schwefelsäure befreite und mit heißem Alkohol auszog. Von dem beim Erkalten des heißfiltrierten Auszugs entstehenden Abscheidungen löste sich ein Teil in Äther. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung destillierte das Ästhesin. Auf die Ab-

¹⁾ Ninth Annual Report of the Local Government Board 1879—80, Supplement p. 161, London 1880.

Die chemische Konstitution des Gehirns, S. 197, Tübingen 1901.

wesenheit von Zucker in diesem Präparat schließt Thudichum aus dem Ausbleiben der Pettenkoferschen Reaktion, auf das Vorhandensein von Sphingosin und Fettsäure aus dem Auftreten dieser Reaktion nach Zusatz von Zucker. Eine Spaltung wurde nicht ausgeführt. Die Analyse ergab 74,83 % C, 12,73 % H und 2,35 % N. Thudichum gab dem Ästhesin die Formel $C_{35}H_{69}NO_3$ (welche 76,14 % C, 12,61 % H, 2,54 % N verlangt) und welche er erhielt, indem er von seiner Phrenosinformel $C_6H_{10}O_5$ abzog.

Man könnte daran denken, den von Thudichum eingeführten Namen für die Verbindungen von Sphingosin mit Fettsäuren zu verwenden, diese also als Ästhesine zu bezeichnen. Es erscheint das aber nicht zweckmäßig, da dieser Name die Vorstellung von basischen Eigenschaften erweckt, welche diesen Substanzen nicht zukommen.

Es erhebt sich schließlich die Frage, ob die von mir isolierte zuckerfreie Substanz als eine im Gehirn präformierte oder als ein Kunstprodukt, entstanden durch Abspaltung des Zuckers während der Verarbeitung, anzusehen ist. Ich werde diese Frage experimentell prüfen, bin aber zunächst mit Rücksicht auf die große Widerstandsfähigkeit der Cerebroside gegen Barytwasser der Meinung, daß sie schon im frischen Gehirn vorhanden ist. Es wäre dann das Gehirn auf ein Ferment zu untersuchen, welches Zucker aus Cerebroside abzuspalten vermag.