

Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns.

V. Mitteilung.

Von

H. Thierfelder.

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

(Der Redaktion zugegangen am 4. Januar 1914.)

Acetylcerebron.

Eine Menge von 2 g krystallisiertem Cerebron wurde mit 20 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und durch Erhitzen in Lösung gebracht, die Lösung nach Zufügen von 2 g wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt in einen Scheidetrichter übergeführt, mit Äther versetzt und unter Schütteln und Abkühlen unter der Wasserleitung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Wasser von der Natronlauge völlig befreit, durch ein trockenes Filter filtriert und verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wieder filtriert und verdunstet. Der Rückstand war in Wasser unlöslich, in allen andern Flüssigkeiten, die versucht wurden (Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol, Pyridin, Chinolin), schon in der Kälte leicht löslich. Um ihn in einen pulverisierbaren Zustand überzuführen, brachte ich ihn in konzentrierter ätherischer Lösung in einem Becherglase unter eine evakuierbare Glocke und pumpte diese aus. Der Inhalt des Becherglases schäumte heftig auf und ließ sich nun nach dem Trocknen im Vakuum pulverisieren. Die Substanz war weiß, begann bei 31° feucht zu werden, wurde aber erst bei 40—41° ganz flüssig.

Eine 10,1%ige Lösung in 75% Chloroform haltigem Methylalkohol drehte im 10 cm-Rohr bei 17° — 0,31°. $[\alpha]_D$ also = — 3°.

Nach dem Trocknen im Vakuum bis zum konstanten Gewicht wurden C- und H-, sowie Acetylbestimmungen ausgeführt. Für letztere kochte ich die Substanz 3—3½ Stunden am Rückflußkühler mit 10 ccm $n/5$ -methylalkoholischer Natronlauge und titrierte nachher mit $n/10$ -Säure unter Benutzung von Phenolphthalein.

| | | | Hexaacetylcerebron |
|--|-------|-------|--------------------|
| C | 66,72 | 66,67 | 66,68 |
| H | 9,84 | 9,88 | 9,80 |
| Essigsäure | 32,48 | 33,20 | 33,36 |
| 0,1160 g gaben 0,2838 g CO ₂ u. 0,1028 g H ₂ O = 66,72% C u. 9,84% H | | | |
| 0,1050 » » 0,2567 » » » 0,0934 » » = 66,67% » » 9,88% » | | | |
| 0,2131 » erforderten 11,53 ccm $n/10$ -Lauge = 69,22 mg Essigs. = 32,48%. | | | |
| 0,1837 » » 10,16 » » = 60,99 » » = 33,20%. | | | |

Es handelt sich also um ein Hexaacetylcerebron.

Das nach der Verseifung wieder gewonnene Cerebron krystallisierte sofort seiner ganzen Menge nach, war also vollkommen unverändert.

Acetylkerasin.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise. Die Substanz war dem Acetylcerebron sehr ähnlich und zeigte auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse; nur in Methylalkohol löste sie sich weniger leicht. Da die Cerebroside aus den Acetylverbindungen leicht zurückgewonnen werden können, so läßt sich die verschiedene Löslichkeit von Acetylcerebron und Acetylkerasin in Methylalkohol vielleicht für die Trennung verwerten.

Die Analyse ergab folgende Werte:

| | | Pentaacetylkerasin |
|----------------------|-------|--------------------|
| C | 67,88 | 67,87 |
| H | 9,95 | 10,10 |
| Essigsäure | 29,1 | 29,78 |

0,1178 g gaben 0,2932 g CO₂ u. 0,1055 g H₂O = 67,88% C u. 9,95% H
 0,1607 g erforderten 7,8 ccm $n/10$ -Lauge = 46,8 mg Essigsäure = 29,1%.

Es handelt sich also um Pentaacetylkerasin.

Konstitution der Cerebroside.

Durch die bisherigen Untersuchungsergebnisse erscheint die Verbindung der einzelnen Komponenten des Cerebrons und der Cerebroside untereinander ziemlich aufgeklärt.

Säure und Sphingosin sind säureamidartig verbunden, denn die Cerebroside selbst und das zuckerfreie Molekül haben weder sauren noch basischen Charakter. Auch konnten Levene und Jacobs¹⁾ feststellen, daß die Cerebroside mit salpetriger Säure nach van Slyke keinen Stickstoff entwickeln.

Die Hydroxylgruppe der Cerebronsäure ist frei. Das geht daraus hervor, daß das Kerasin, welches auch Sphingosin und Zucker, an Stelle der Oxysäure aber die Säure $C_{21}H_{48}O_2$ enthält, dasselbe allgemeine Verhalten wie das Cerebron zeigt, ferner daraus, daß in das Cerebron 6 und in das Kerasin 5 Acetylgruppen eintreten.

Die beiden Hydroxylgruppen des Sphingosins sind nicht frei, denn bei der Spaltung der Cerebroside in alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung erfolgt eine Alkohololyse, bei der Diäthyl- oder Dimethylsphingosin auftreten.²⁾ Sie reagieren mit 2 Hydroxylgruppen der Galaktose, von denen die eine an dem Kohlenstoff mit Aldehydfunktion hängt, denn die Cerebroside besitzen kein Reduktionsvermögen.

Die Galaktose dürfte in offener Kette vorliegen. Das ist daraus zu schließen, daß in das Cerebron nicht 4, sondern 6 Acetylgruppen eintreten. Das Vorhandensein der offenen Kette spricht aber weiter dafür, daß eine der beiden Hydroxylgruppen, welche durch Wasseraustritt den Ring bilden (also das an dem Kohlenstoff mit Aldehydfunktion oder das an dem drittfolgenden Kohlenstoff hängende), sich mit dem zweiten Hydroxyl des Sphingosins in Reaktion befindet.

¹⁾ Journ. of Biol. Chem., Vol. 12, p. 389 (1912).

²⁾ O. Riesser und H. Thierfelder, Diese Zeitschrift, Bd. 77, S. 508 (1912).