

Der Vergleich der alkoholisch-ätherischen und alkoholisch-wässrigen Lösungen läßt diesen Unterschied noch viel deutlicher erkennen, denn hier entsprechen 6.40 cm der einen 12.00 cm der anderen Lösung, was bedeutet, daß die ätherhaltige Lösung 1.87, also fast 2-mal so stark als die gleichkonzentrierte wasserhaltige Lösung absorbiert.

Diese zum Teil recht beträchtlichen Farbintensitätsunterschiede der Basenlösungen lassen auf eine verschiedenartige Beeinflussung eines Lösungsgleichgewichtes — vermutlich zwischen der hydratisierten oder echten Base und ihrer Anhydro- bzw. Pseudo-Form durch die beiden Lösungsmittel schließen, und wir hätten hier demnach eine ähnliche entgegengesetzte Wirkung von Äther und Wasser zu verzeichnen, wie sie bereits von A. Hantzsch¹⁾ bei den Carbonsäuren, vor allem an der Trichlor-essigsäure, festgestellt worden ist.

216. D. Ackermann: Über den Mytilit, eine natürlich vorkommende Cyclose.

[Aus d. Physiolog. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1921.)

Gelegentlich von Untersuchungen der Extraktstoffe niederer Tiere, die mich schon seit Jahren in Gemeinschaft mit F. Kutscher beschäftigten, bin ich in der als Volksnahrungsmittel an der Nordseeküste sehr beliebten Miesmuschel, *Mytilus edulis*, einem Körper begegnet, der als ein Ringzucker angesprochen werden muß und Mytilit²⁾ genannt sei.

Als Ausgangsmaterial dienten 42 kg Miesmuscheln, die lebendfrisch mit siedendem Wasser extrahiert wurden. Der Extrakt wurde nach starkem Einengen unter Anwendung des Verfahrens von Kutscher und Steudel³⁾, nach einander mit Tannin, Baryt, Schwefelsäure und Bleioxyd behandelt und an diese Reinigung eine Fällung mit Phosphorwolframsäure angeschlossen. Die Aufarbeitung des voluminösen Niederschlages hat bisher fünf in der Miesmuschel noch nicht bekannte tierische Basen ergeben, worüber an anderer Stelle⁴⁾ berichtet wird.

¹⁾ B. 50, 1422 [1917].

²⁾ Vergl. den »Nachtrag« am Schluß der Abhandlung.

³⁾ F. Kutscher, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel 10, 528 [1905].

⁴⁾ D. Ackermann, Z. B., 74, [1921].

Das Filtrat der Phosphorwolframsäure-Fällung setzte nach längerem Stehen an der Wand des Gefäßes harte Krystalle ab, die gesammelt und zur Beseitigung anhaftender Phosphorwolframsäure mit Barytwasser verrieben wurden. Vom Barium-Phosphorwolframat wurde abgesaugt, dieses mit ziemlich viel siedendem Wasser ausgewaschen und Filtrat samt Waschwässern, nach Beseitigung des Baryts mit Kohlensäure, eingeeengt. Es scheidet sich, besonders beim Abkühlen, der Mytilit bald aus und ist durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht in schönen Krystallen rein zu gewinnen. Die Ausbeute betrug 6 g.

Der Körper löst sich bei 24° nur zu 0.43 % in Wasser, viel leichter bei Si-detemperatur, gar nicht jedoch in allen darauf untersuchten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Chloroform und Äther.

Über das optische Verhalten hatte Hr. Dr. E. Christa vom hiesigen Mineralogischen Institut die Liebenswürdigkeit, das Folgende mitzuteilen:

»Wegen der Kleinheit und Sprödigkeit der Krystalle Goniometer-Messungen erfolglos. Im durchfallenden Licht farblos, ohne Pleochroismus. Brechungs-exponent nur wenig größer als 1.54 (Kanada-Balsam). Stark doppelbrechend. Optisch zweiachsig. Wahrscheinlich keiner höheren Syngonie angehörnd als der monoklinen. Vollkommene Spaltbarkeit nach mehr oder weniger isometrischen oder kurz prismatischen Täfelchen; auf diesen durchwegs die eine der Auslöschungsrichtungen — c — annähernd senkrecht auf zwei gegenüberliegenden Kanten, die andere annähernd Halbierungsrichtung zweier gegenüberliegender stumpfer Kantenwinkel. Auftreten rektangulärer Flächen in der Zone der Achse b. Auf einer dieser Flächen stets symmetrischer Austritt einer Achsenhyperbel mit starker Dispersion. Auf den Spdtflächen, die ancheinend mit einem der monoklinen Prismen zusammenfallen, schiefes Austreten der optischen Achsenebene, deren Spur hier stets parallel der kleinen optischen Elastizitätsachse (c) verläuft.«

Der Körper enthält weder Stickstoff, Schwefel, noch Phosphor. Schon bei 100° verliert er seinen Glanz und gibt zwei Moleküle Krystallwasser ab. Die Analyse ergibt die Formel $C_7H_{14}O_6 + 2 H_2O$.

0.1243 g vakuumtrockne Subst. verloren bei 100° 0.0198 g H_2O .

$C_7H_{14}O_6 + 2 H_2O$. Ber. H_2O 15.66. Gef. H_2O 15.93.

Zur C-H-Bestimmung wurde die krystallwasserfreie Substanz verwandt. — 0.0928 g Subst.: 0.1465 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 5.709 mg Subst.: 9.075 mg CO_2 , 3.610 mg H_2O .

$C_7H_{14}O_6$. Ber. C 43.28, H 7.27.

Gef. » 43.05, 43.40, » 7.33, 7.08.

Der Mytilit hat mit dem Insosit außer dem Gehalt an zwei Molekülen Krystallwasser noch verschiedenes gemeinsam. Er liefert

beim starken Erhitzen deutlichen Caramelgeruch, während es bei vorsichtigem Erhitzen gelingt, die Substanz teilweise unzersetzt zu sublimieren. Ein solches Sublimat aus mehreren Versuchen wurde nach dem Reinigen mit Tierkohle analysiert und erwies sich als unveränderter Mytilit.

6.811 mg vakuumtrockne Sbst. verloren bei 110° 1.078 mg H₂O. —
6.888 mg vakuumtrockne Sbst. verloren bei 110° 1.068 mg H₂O. — 5.733 mg
bei 110° getrocknete Sbst.: 9.131 mg CO₂, 3.697 mg H₂O. — 5.770 mg bei
110° getrocknete Sbst.: 9.131 mg CO₂, 3.750 mg H₂O.

C₇H₁₄O₆ + 2 H₂O. Ber. H₂O 15.66. Gef. H₂O 15.83, 15.62.

C₇H₁₄O₆. Ber. C 43.28, H 7.27.

Gef. » 43.44, 43.16, » 7.21, 7.27.

Der Schmelzpunkt des Mytilits liegt bei 259° (*i*-Inosit schmilzt bei 225°). Optische Drehung konnte bei der kaltgesättigten Lösung im 2-dm-Rohr nicht nachgewiesen werden. Der Körper reduziert weder alkalische Kupfer-, noch ammoniakalische Silberlösung.

Die für Inosit charakteristische Farbenreaktion von Scherer, Rotfärbung beim vorsichtigen Abrauchen mit Salpetersäure und dann mit ammoniakhaltiger Chlorecalcium-Lösung, fällt schwach positiv aus. Die Probe von Gallois, Dunkelfärbung beim Erwärmen mit Mercurinitrat, liefert der Körper nicht.

In der Annahme, daß es sich vielleicht um ein am Sauerstoff methyliertes Derivat des Inosits handle, entsprechend dem Bornesit und Pinit der Pflanzenwelt, wurde versucht, mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe abzuspalten unter Anwendung des von Pregl und Edlbacher¹⁾ modifizierten Verfahrens von Herzig und Meyer, jedoch jedesmal vergeblich. Das Auftreten einer Methoxylgruppe in der Tierwelt wäre allerdings bisher auch ohne Beispiel gewesen.

Ich ging dann dazu über, die Zahl der freien Hydroxylgruppen durch Acetylierung zu bestimmen, indem ich eine geringe Menge des Mytilits mit Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. kochte. Die Substanz ging nur langsam in Lösung. Nach dem Verdunsten des Essigsäure-anhydrids, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Zugabe von Wasser krystallisierten in Wasser schwerlösliche mikroskopische Nadeln vom Schmp. 157—158° aus, die sich als Pentaacetyl-mytilit erwiesen.

5.494 mg Sbst.: 10.241 mg CO₂, 3.002 mg H₂O. — 10.328 mg Sbst.:
19.100 mg CO₂, 5.567 mg H₂O.

CH₃.C₆H₆O₆(CO.CH₃)₅. Ber. C 50.47, H 5.99.

Gef. » 50.83, 50.43, » 6.11, 6.03.

¹⁾ H. 101, 280 [1918].

Zur weiteren Bestimmung der Zahl der eingetretenen Acetylgruppen kochte¹⁾ ich 29.094 mg des Acetylierungsproduktes mit 12 ccm 50-proz. Alkohol und 0.7 g fein gepulvertem Baryt 6 Std. im Ölbade am Rückflußkühler, beseitigte hierauf das überschüssige Barium durch Kohlensäure und schlug das an Essigsäure gebundene Barium bei Gegenwart von Salzsäure mit Schwefelsäure nieder. Es fielen 41.521 mg BaSO₄.

CH₃.C₆H₅O₆(CO.CH₃)₅. Ber. CH₃.CO 53.22. Gef. CH₃.CO 52.6.

Hr. cand. chem. Karl Rast hatte die Liebenswürdigkeit, nach einer im hiesigen Chemischen Institut von ihm ausgearbeiteten Verbesserung²⁾ der Bangerschen Mikromethode das Molekulargewicht dieses Körpers zu bestimmen. Es ergab sich ein zwischen 340 und 460 liegender Wert; für C₇H₉O₆(C₂H₅O)₅ ber. 404.2.

Vergleichslösung gemessen:

Normalität:	1.00	0.72	0.52	0.37	0.26
Änderungen:	+ 6	+ 4	- 1	- 6	- 6

Es liegt also kein Vielfaches der ermittelten Formel vor.

Der sicher erwiesene Eintritt von nur 5 Acetylgruppen mußte merkwürdig erscheinen, nachdem das oben festgestellte Fehlen einer Methoxylgruppe noch eine sechste Hydroxylgruppe annehmen ließ. Deshalb wiederholte ich die Acetylierung, aber diesmal unter Zusatz einer Spur konz. Schwefelsäure zum Eisessig. Jetzt erfolgte die Lösung fast augenblicklich nach dem Erwärmen, und schon nach halbstündigem Kochen ließen sich in Wasser schwerlösliche Krystalle gewinnen, die sich als Hexaacetyl-mytilit erwiesen und gröber als die des Pentaacetyl-Derivates waren. Der Hexaacetyl-mytilit schmilzt bei 180—181°.

6.681 mg Sbst.: 12.500 mg CO₂, 3.781 mg H₂O. — 7.472 mg Sbst.: 13.973 mg CO₂; 3.900 mg H₂O.

CH₃.C₆H₅O₆(CO.CH₃)₆. Ber. C 51.10, H 5.87.

Gef. > 51.03, 50.99, > 6.33, 5.84.

Der größeren Sicherheit halber wurde auch hier eine Acetyl-Bestimmung vorgenommen, genau wie oben beim Pentaacetyl-mytilit geschildert.

38.940 mg Sbst.: 60.176 mg BaSO₄.

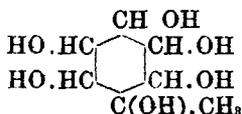
CH₃.C₆H₅O₆(CO.CH₃)₆. Ber. CH₃.CO 57.84. Gef. CH₃.CO 57.0.

Diese Acetylverbindung wurde in einer gesättigten Lösung von Benzol, in dem der Körper sich reichlich löst, polarimetrisch untersucht. Aber auch das Hexaacetyl-Derivat war ebenso wie der unveränderte Mytilit nicht optisch aktiv.

Somit sind nun sechs Hydroxyle im Mytilit vorhanden, und die Bruttoformel läßt nur noch die Annahme eines am Kohlenstoff methylierten Cyclohexanhexols übrig:

¹⁾ Vergl. J. Müller, B. 40, 1821 [1907].

²⁾ Die Schilderung der Methode erfolgt demnächst in der Ph. Ch.



Neben dem Insositol und dem Scyllitol, dessen Konstitutionsbeweis wir J. Müller verdanken, ist damit ein dritter Ringzucker in der Tierreihe bekannt geworden. Was die am Kohlenstoff stehende Methylgruppe desselben anlangt, so bleibt es dahingestellt, ob sie im Tierkörper durch Methylierung des Grundkörpers entstanden ist, oder ob sie den letzten Rest einer verstümmelten Seitenkette vorstellt.

Auf der Zunge erweckt der Mytilit einen schwach-süßen Geschmack, doch läßt er sich wegen seiner Schwerlöslichkeit ja auch nur in sehr geringen Konzentrationen prüfen.

Mit Hefe ließ sich keine Kohlensäure-Entwicklung beobachten.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Bayer. Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Nachtrag.

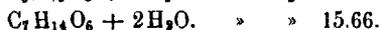
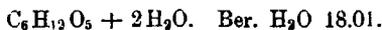
Nach Einsendung des Manuskriptes werde ich darauf aufmerksam gemacht, daß B. C. P. Jansen¹⁾ bereits im Jahre 1913 aus den Schließmuskeln der Miesmuscheln eine Substanz dargestellt hat, die er gleichfalls als Mytilit bezeichnet und die offenbar mit der oben von mir geschilderten identisch ist, so daß ihm die Entdeckung zukommt. Meine Angaben stimmen mit denen Jansens im wesentlichen überein, und durch den Beweis des Fehlens einer Doppelbindung machte er außerdem die Annahme einer Ring-Struktur noch sicherer.

Doch kann ich seine Auffassung, daß hier ein Isomeres des Quercits, ein Cyclohexanpentol, vorliege, nicht teilen. Die von ihm angenommene Formel $C_6H_{12}O_5$ weicht zwar in ihrem C-Wert nur wenig und in ihrem H-Wert nicht nennenswert von der Formel $C_7H_{14}O_6$ ab, doch sprechen die von mir gefundenen C-Werte mehr für meine Formel:

$C_6H_{12}O_5$.	Ber. C	43.87,	H	7.37.
$C_7H_{14}O_6$.	» »	43.28,	»	7.27.
Jansen:	Gef. »	43.7,	»	6.9.
Ackermann:	» »	43.05, 43.40, 43.44, 43.16,	»	7.33, 7.08, 7.21, 7.27.

Ferner ergibt sich ein erheblicher Unterschied im Werte des Krystallwassers, von dem auch Jansen 2 Mol. annimmt.

¹⁾ B. C. P. Jansen, H. 85, 231 [1913]; Arch. néerland. sc. exact. et nat. [3] 2, 130 (C. 1914, II 721).



Ackermann: Gef. » 15.93, 15.83, 15.62.

Jansen konnte dies deshalb entgehen, weil er den Krystallwasser-Gehalt nur indirekt aus den C-H-Bestimmungen des krystallwasser-freien und des krystallwasser-haltigen Mytilits erschloß, aber nicht außerdem noch eine direkte Krystallwasser-Bestimmung vornahm.

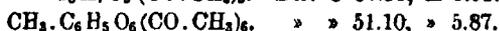
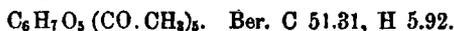
Die C-H-Werte auch der Formel $C_6H_{12}O_5 + 2H_2O$ und $C_7H_{14}O_6 + 2H_2O$ unterscheiden sich im Gegensatz zu den H_2O -Werten nur unwesentlich:



Jansen: Gef. » 36.3, » 8.1,

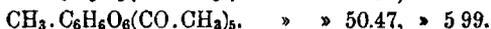
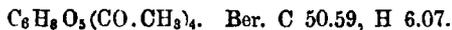
so daß also auch hieraus schwer ein bindender Schluß gezogen werden kann.

Ebenso liegen die Dinge bei dem Derivat des Mytilits, welches wir beide durch erschöpfende Acetylierung mit Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure erhielten. Daß es sich hier um denselben Körper handelt, ergibt die Übereinstimmung im Schmelzpunkt (Jansen: 182°, Ackermann: 180—181°). Jansen deutet den Körper als Pentaacetyl-Derivat seines Pentaalkohols, während die Analysenzahlen ebenso gut ein Hexaacetat des von mir angenommenen methylierten Cyclohexanhexols zulassen.



Auch die Mengen der bei der Verseifung abgespaltenen Essigsäure sind in beiden Fällen fast gleich.

Daß es mir gelang, durch Anwendung von Essigsäure-anhydrid ohne konz. Schwefelsäure eine Acetylgruppe weniger in den Mytilit einzuführen als bei erschöpfender Acetylierung, ließe sich unter Zugrundelegung von Jansens Formel auch durch die Annahme eines Tetraacetyl-Derivates erklären, das fast die gleichen Werte wie das Pentaacetyl-Derivat des Methyl-cyclohexanhexols hat:



Was aber außer dem Krystallwasser-Wert des Mytilits und den von mir gefundenen C-Werten des krystallwasser freien Mytilits für meine Formel spricht, ist die schon von Jansen beobachtete Unlöslichkeit des Körpers in organischen Lösungsmitteln und Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, welche bei einem Isomeren des Quercits als unwahrscheinlich gelten muß, da dieser im Wasser leicht löslich ist und sich auch in Alkohol löst.

Ich halte somit an meiner Formel für den von Jansen entdeckten Mytilit fest.