

Man eluiert die Farbstoffschichten mit Benzol-Methanolgemisch und dampft die einzelnen Lösungen im Vakuum zur Trockne ein. Nachher werden die Rückstände in heissem Methanol gelöst und diese Lösungen auf 4 cm<sup>3</sup> eingeengt. Sowohl aus Fraktion III wie IV scheiden sich beim Stehen im Eisschrank Krystalle aus, aus Fraktion IV sehr viel mehr als aus III. Nach dem Abnutschen des Niederschlags aus der Schicht IV wird dieser, zwecks Entfernung von Verunreinigungen, mit Petroläther mehrmals ausgekocht und hierauf aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation schmolz die Verbindung bei 175—176°. Die Krystalle zeigten die oben beschriebene Form. Über die Lage der Absorptionsmaxima usw. vgl. die Einleitung dieser Abhandlung. Ausbeute 70 mg umkrystallisierte Verbindung.

$C_{40}H_{60}O_3$	Ber. C 81,58	H 10,27%
	Gef. „ 81,26	„ 10,18%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 67. Beitrag zur Natur des Astacin-Ovo-esters aus Hummern

von P. Karrer und H. Hübner.

(26. III. 36.)

Aus den Eiern des Hummers (*Astacus gammarus*) haben *R. Kuhn* und *Lederer*<sup>1)</sup> einen Ester des Astacins — „Ovo-ester“ — isoliert, der von dem in Hummerschalen enthaltenen Astacinester (Astacein) verschieden ist; letzteren haben wir als Palmitinsäure-ester erkannt<sup>2)</sup>.

Der „Ovo-ester“ wurde bisher nicht analysiert. Da wir in der Lage waren, im Laufe des vergangenen Jahres etwa 100 mg der Substanz rein zu isolieren — es sind dafür sehr erhebliche Mengen Hummereier notwendig — so haben wir die Verbindung der Analyse unterzogen. Dabei wurden gefunden:

I Krystallisationsfraktion	C 79,91	H 8,82%
II „ „	„ 80,24	„ 8,61%

Die Substanz ist frei von Stickstoff und enthält keine Methoxygruppen.

Diese Analysenergebnisse bildeten für uns eine Überraschung. Da sich der Ovo-ester des Astacins bei der Entmischungsprobe zwischen Methanol-Petroläther hypophasisch verhält (Astacein epiphasisch), so erwarteten wir, dass die das Astacin veresternde Säure Hydroxyl- (oder ev. Amino-)gruppen enthalten würde. Dies scheint aber nach der Analyse nicht zuzutreffen, denn solche Ester würden

<sup>1)</sup> B. 66, 488 (1933).

<sup>2)</sup> Helv. 18, 96 (1935).

viel niedrigere Kohlenstoffwerte aufweisen. Leider wird es recht schwierig sein, genügende Mengen Ovo-ester darzustellen, dass die veresternde Säure isoliert werden kann; bis dahin wäre jede Hypothese über deren Natur verfrüht. Wir wollen lediglich bemerken, dass die am Ovo-ester ermittelten Kohlenstoff-Wasserstoffwerte ungefähr mit denjenigen übereinstimmen, die den Mono-estern des Astacins mit Capronsäure, Önanthsäure und Caprylsäure zukommen; für diese berechnen sich nämlich

$C_{40}H_{47}O_4 \cdot COC_5H_{11}$	C 80,00	H 8,47%
$C_{40}H_{47}O_4 \cdot COC_6H_{13}$	„ 80,11	„ 8,59%
$C_{40}H_{47}O_4 \cdot COC_7H_{15}$	„ 80,22	„ 8,70%

Natürlich kommen auch ungesättigte Carbonsäuren in Betracht. Beim Verseifen des Ovo-esters macht sich ein eigentümlicher, traniger Geruch bemerkbar.

Es ist anzunehmen, dass solche Mono-ester des Astacins hypophasisches Verhalten zeigen werden; weniger sicher dürfte es dagegen sein, ob sich Mono-ester aus Methanol durch Zusatz von wässriger Natronlauge in Benzin übertreiben lassen, wie dies für den Ovo-ester *Kuhn* und *Lederer* nachgewiesen haben.

#### *Isolierung des Ovo-esters aus Hummereiern.*

Die Eier gekochter Hummer wurden in einer Reibschale fein zerrieben und mit siedendem Aceton dreimal extrahiert. Das acetone Filtrat stellten wir für 2 Stunden in den Eisschrank und gossen hierauf von den ausgefallenen schmierigen Begleitstoffen ab. Dann wurde die klare Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Petroläther vermischt und durch Zusatz von Wasser, Petroläther und Aceton zur Entmischung gebracht. Die petrolätherische Schicht, in der der Farbstoff enthalten ist, wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und darauf zweimal mit 95-proz. Methanol gut ausgeschüttelt. Dabei ging der Farbstoff in die Methanolphase. Wir wuschen diese mehrmals mit wenig Petroläther aus und verdampften hernach die Methanollösung im Vakuum zur Trockene. Den Rückstand nahm man in wenig peroxydfreiem Äther auf, füllte diese Lösung in eine Glasampulle ein und verdunstete das Lösungsmittel im Vakuum. Hierauf wurde die Glasampulle im Hochvakuum abgeschmolzen.

Nachdem eine grössere Reihe von Portionen Hummereier in dieser Weise verarbeitet worden waren, wurden die Ampullen geöffnet und der Inhalt mit wenig Methanol durchgeschüttelt. Dabei gingen Begleitstoffe in Lösung, während der Ovo-ester ungelöst zurückbleibt. Er wurde abgenutscht und hierauf aus kochendem Pyridin unter Zugabe von wenig heissem Wasser umkrystallisiert (gründliches Nachwaschen mit Petroläther). Man erhielt ihn so in langen, braunroten Nadeln mit violetter Oberflächenglanz.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.