

Über das Marasmin

Von

ERNST SPATH

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

JULIUS ZELLNER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität und dem Laboratorium der Bundes-Lehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1934)

Als Marasmin bezeichneten NORBERT FRÖSCHL und JULIUS ZELLNER¹ eine neutrale Verbindung, die sie aus dem wässrigen Auszug des Knoblauchpilzes (*Marasmius Scorodionius* Fr.) isolierten. Sie erhielten das Marasmin in büschelig vereinigten Nadeln oder langgezogenen Blättchen, die bei 195° sich bräunten und bei 242° unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse des Marasmins führte diese Autoren zur Aufstellung der Formel $C_7H_{15}O_3N$, welche auch dem Betonizin zukommt; doch waren die beiden Stoffe sicher voneinander verschieden.

Einige qualitative Reaktionen, welche diese Autoren beschrieben, erlaubten den Schluß, daß das Marasmin die Konstitution einer Aminosäure besitzen könnte. Da von dem Originalpräparate noch etwa 0.03 g vorhanden waren, konnte diese Frage geprüft werden.

Zunächst wurde festgestellt, daß das vorliegende Marasmin keine einheitliche Verbindung ist. Wenn man das Präparat bei 0.003 mm Druck auf 180—185° erhitzt, sublimiert ohne Zersetzung eine Verbindung in Form weißer Kristalle über, während ein geschmolzener Rückstand verbleibt, der erst bei höherer Temperatur flüchtig ist. Die so gereinigten Kristalle schmolzen im Vakuumröhrchen bei 272—274° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, also beträchtlich höher, als die früheren Bearbeiter angaben.

6.438 mg Substanz gaben 12.855 mg CO_2 und 5.670 mg H_2O .

Ber. für $C_7H_{15}O_3N$ (FRÖSCHL und ZELLNER): C 52.13, H 9.38%.

$C_8H_{13}O_2N$: C 54.92, H 9.99%.

Gef. C 54.46, H 9.85%.

¹ N. FRÖSCHL und J. ZELLNER, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 201, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 677.

Jedenfalls zeigt unsere Analyse, daß die von FRÖSCHL und ZELLNER gefundenen Werte für Kohlenstoff um mehr als 2% zu tief liegen, was vielleicht durch die hochsiedende Beimengung erklärt werden kann.

Während FRÖSCHL und ZELLNER die von ihnen beobachtete optische Drehung $[\alpha] = -3.2^\circ$ als oberen Grenzwert betrachten, konnten wir an unserem sublimierten Präparat eine Erhöhung der Drehung feststellen.

0.0044 g Substanz in 0.2392 g Wasser gaben im 0.5 dm-Rohr eine Drehung $\alpha_D = -0.06^\circ$, daraus $[\alpha]_D = -6.6^\circ$.

Diese Drehungsergebnisse, die nicht sehr weit von den für *l*-Leucin ermittelten abliegen², und die Analysenzahlen machten es wahrscheinlich, daß das Marasmin mit *l*-Leucin identisch ist; die Richtigkeit dieser Vermutung ließ sich in folgender Weise bestätigen:

Beide Stoffe, Marasmin und *l*-Leucin, gingen im Vakuum unzersetzt bei derselben Temperatur über (0.003 mm, 180—190° Luftbad-Temperatur). Beide Verbindungen schmolzen im Vakuumröhrchen bei derselben Temperatur (272—274°) im ROTHSCHEM Apparate, der auf 230° vorgewärmt wurde, unter Bläschenbildung zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Auch die Mischprobe zeigte den gleichen Schmelzpunkt. In der Literatur findet sich der Schmelzpunkt des *l*-Leucins³ in der geschlossenen, nicht evakuierten Kapillare mit 293—294° angegeben; wir haben diese Angabe nicht überprüft.

Da die Mischprobe bei Substanzen, welche unter Zersetzung schmelzen, keine ausreichende Beweiskraft für die Identität zweier Verbindungen hat, und da das Marasmin offenbar nicht optisch rein war, haben wir zunächst die Aminosäure nach dem von E. SCHULZE und E. BOSSHARD⁴ erprobten Verfahren racemisiert. 0.0044 g Marasmin wurden mit 5 g Baryumhydroxyd-oktohydrat und 5 cm³ Wasser in einer evakuierten Bombe aus Jenaer Rotstrichglas 14 Stunden auf 170° erhitzt. Dann wurde das Baryum mittels eines kleinen Überschusses an Schwefelsäure ausgefällt, die

² Wir danken Herrn Kollegen BARRENSCHEEN (Wien) für die freundliche Überlassung einer Probe *l*-Leucin; sie zeigte, wie auch andere Autoren fanden (z. B. F. EHRLICH und A. WENDEL, Biochem. Ztschr. 8, 1908, S. 407), eine dem Marasmin ähnliche Drehung; nur höchstgereinigte Leucinpräparate erreichen den maximalen Drehwert von $-10\frac{1}{2}^\circ$.

³ E. FISCHER, Ber. D. ch. G. 33, 1900, S. 2370.

⁴ E. SCHULZE und E. BOSSHARD, Z. physiol. Chem. 10, 1886, S. 135.

saure Lösung mit KOH alkalisch gemacht und mit zwei Portionen von je 0·10 cm^3 Benzoylchlorid unter kräftigem Schütteln benzoyliert. Die alkalische Lösung wurde nach zwei Tagen mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit verd. KOH ausgezogen und die vereinigten alkalischen Lösungen nach dem Ansäuern mit HCl mit Äther extrahiert. Die Hauptmenge der Benzoesäure wurde auf dem Wasserbad absublimiert, der Rest im Hochvakuum bis 100° Luftbad-Temperatur entfernt. Schließlich ging das razemische Benzoyl-marasmin bei 0·015 mm und 180—200° Luftbad-Temperatur als farbloses Öl über, das mehrmals fraktioniert wurde. Es erstarrte bei längerem Erwärmen auf 60—70° zu nadeligen Kristallen, die den Schmelzpunkt 133—135° zeigten. Im Gemisch mit dem Benzoylderivat³ von inakt. Leucin (Kahlbaum), welches bei 134—136° schmolz, trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Dieser Befund beweist zusammen mit den übrigen Ergebnissen, daß der sublimierende Anteil des Marasmins im wesentlichen *l*-Leucin, das etwas *d*. *l*-Leucin enthält, darstellt. Derartige Gemische sind übrigens in einigen Pflanzen nachgewiesen worden, auch in Pilzen⁵. Der Name Marasmin wird daher zu streichen sein und ist durch *l*-Leucin zu ersetzen.

⁵ Lit. s. BEILSTEIN, 4. Auflage, Bd. IV. S. 438.